

Technische Universität München

WACKER Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Homogene photokatalytische Reduktion von CO₂
mittels Ir(III) basierter Komplexsysteme.

Richard Otto Reithmeier

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

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Lukas Hintermann

Prüfer der Dissertation:

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

Die Dissertation wurde am 05.03.2015 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie
am 01.06.2015 angenommen.

*„Man kann immer weiter gehen, als man denkt,
und immer weiter denken, als man geht.“*

Jan Szulc

Danksagung

Allen voran gebührt mein Dank meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Rieger für die interessante Themenstellung, Sein Vertrauen in mich und für großzügige Freiheiten, die es mir erlaubten, eigene Forschungsschwerpunkte zu setzen.

Herrn Dr. Carsten Troll danke ich für seine Hilfestellung bei alltäglichen Problemen jeglicher Art, sowie fachlicher Ratschläge in Bezug auf meine Arbeit.

Ich bedanke mich bei allen Masteranden, Bacheloranden, Forschungspraktikanten und Azubis, die unter meiner Leitung bei uns am Lehrstuhl gearbeitet haben.

Dem BMBF, sowie der Clariant AG danke ich für die finanzielle Förderung im Rahmen des iC⁴ Projektes (01RC1106A). Allen Projektpartnern danke ich darüber hinaus für interdisziplinäre Diskussionen und Anregungen für meine Forschung. Für die Möglichkeit, HPLC Messungen zur Analyse der flüssigen Phase meiner Photoexperimente durchzuführen danke ich dem Arbeitskreis um Frau Prof. Dr. Krischer. Die Ermittlung der Lebensdauer des angeregten Zustands erfolgte am Lehrstuhl für Physikalische Chemie (Lehrstuhlinhaber: Prof. Dr. Heiz). Besonderer Dank gilt an dieser Stelle Herrn Dr. Tschurl, sowohl für die gemeinsame Durchführung der Messungen, als auch für die Inbetriebnahme eines Laser-Setups (kostenfrei von Prof. Heiz zur Verfügung gestellt) an unserem Lehrstuhl für zukünftige Messungen. Armin Siebel danke ich für Cyclovoltammetrie-Messungen am Lehrstuhl für Technische Elektrochemie (Lehrstuhlinhaber: Prof. Dr. Gasteiger).

Simon Meister danke ich für eine stets gute Zusammenarbeit und ertragreiche Diskussionen. Es ist einfach immer besser sich zu zweit den Kopf zu zerbrechen, als alleine.

Vielen Dank an den gesamten Wacker Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie. Das positive Arbeitsklima stellte für mich stets eine große Stütze dar. „Ein Kaffee mit Kollegen und schon sieht die Welt wieder ganz anders aus.“ Namentlich möchte ich hierbei, Patrick, Alex, Peter, Stefan, Bene, Iggy, Nicole, Tobi,

Danksagung

Markus, Simon, Andi, Max (LHM) und Christian (BUC) nennen. Ich hoffe, dass die „Mumbai-Gruppe“ auch zukünftig einmal im Jahr die Zeit für einen Städte Kurztrip findet. „Ich start schon mal eine Doodle Umfrage ;).“

Mein abschließender Dank gilt all den Menschen, die mein Privatleben bereichern:

Mama, Papa, Flo, Ela, Marinus, ihr werdet schon gemerkt haben, dass ich fast jedes Wochenende auf der Matte steh – Ich kann nur sagen, dass das einen guten Grund hat. Vielen Dank für eure bedingungslose Unterstützung in allen Lebenslagen.

Oma, ich danke dir für deine Ratschläge, deinen Witz und deine positive Einstellung zum Leben. Liebe Mannheimer Crew, danke für eine stets schöne Zeit bei unseren Familientreffen.

Last but not least, vielen Dank Marina, dass du immer für mich da bist, mich immer aufmuntern kannst, nicht vor meinen unzähligen Fehlern flüchtest und mein Leben so viel schöner machst.

Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht:

- C. Bruckmeier, M. W. Lehenmeier, R. O. Reithmeier, B. Rieger, J. Herranz and C. Kavakli, *Dalton Transactions*, **2012**, 41, 5026–5037. “Binuclear rhenium(I) complexes for the photocatalytic reduction of CO₂.”
- R. O. Reithmeier, B. Rieger, Abstract of Papers, *244th ACS National Meeting 2012*, Philadelphia, PA. “Utilization of CO₂ via Photoredox Catalysis.”
- R. O. Reithmeier, C. Bruckmeier and B. Rieger, *Catalysts*, **2012**, 2, 544-571. “Conversion of CO₂ via Visible Light Promoted Homogeneous Redox Catalysis.”
- R. O. Reithmeier, S. Meister, B. Rieger, A. Siebel, M. Tschurl, U. Heiz and E. Herdtweck, *Dalton Transactions*, **2014**, 13259-13269. “Mono- and bimetallic Ir(III) based catalysts for the homogeneous photocatalytic reduction of CO₂ under visible light irradiation. New insights into catalyst deactivation.”
- S. Meister, R. O. Reithmeier, M. Tschurl, U. Heiz, B. Rieger, *ChemCatChem*, **2015**, 7, 690-697. Unraveling Side Reactions in Photocatalytic Reduction of CO₂ – Evidence of light-induced Deactivation Processes in Homogeneous Photocatalysis.
- R. O. Reithmeier, S. Meister, A. Siebel and B. Rieger, *Dalton Transactions*, **2015**, DOI: 10.1039/c5dt00370a. Synthesis and characterization of a trinuclear iridium(III) based catalyst for the photocatalytic reduction of CO₂.

Abkürzungsverzeichnis

abs.	Absolut
Äq.	Äquivalente
ber.	Berechnet
bpy	2,2'-Bipyridin
DCM	Dichlormethan
dmb	4,4'-Bis(methyl)-2,2'-bipyridin
DMF	Dimethylformamid
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
GC	Gaschromatographie
g	Gramm
gef.	Gefunden
h	Stunden
HP	High power
Jato	Jahrestonnen
kat.	Katalytisch
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LED	Licht-emittierende Diode, Leuchtdiode (engl. light emitting-diode)
LMCT	Ligand-zu-Metall-Charge-Transfer (engl. ligand to metal charge transfer)
M	Molar
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minuten
mL	Milliliter
mM	Millimolar
mmol	Millimol
mppy	4-Methyl-2-phenylpyridin
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. nuclear magnetic resonance)

Abkürzungsverzeichnis

OER	Einfach negative geladene Spezies (engl. one electron reduced species)
ppm	Parts per million
ppy	2-Phenylpyridin
RT	Raumtemperatur
TEA	Triethylamin
TEOA	Triethanolamin
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turn over frequency
TON	Turn over number
tpy	2,2':6',2''-Terpyridin
tpy-tpy	6'6''-Bis(2-pyridyl)-2,2':4',4'':2'',2''''quaterpyridin
v/v	Volumen/Volumen
wt. %	Gewichtsprozent

Inhalt

	Seite
I. THEORETISCHER TEIL	3
1. Einleitung.....	3
2. Die atmosphärische CO ₂ Konzentration im Wandel der Zeit	5
3. CO ₂ als nützlicher C ₁ -Baustein.....	7
4. Grundlagen der Photokatalyse	9
5. Homogene photokatalytische Reduktion von CO ₂	15
6. Aufgabenstellung.....	21
7. Ir(III) Komplexe für die homogene photokatalytische Reduktion von CO ₂ zu CO	23
7.1 Synthese und Charakterisierung der Photokatalysatoren	25
7.2 Photophysikalische Eigenschaften	28
7.3 Elektrochemie.....	33
7.4 Katalytische Aktivität.....	36
7.5 Entwicklung eines dreikernigen Ir(III) Katalysators.....	42
7.6 Deaktivierungsprozesse.....	48
7.7 Lösemiteleinfluss.....	51
7.8 Weiterentwicklung Ir(III) basierter Komplexsysteme für die Reduktion von CO ₂ zu tiefen Reduktionsprodukten	55
7.9 Fazit	59
8. Photokatalytische Oxidation	60
9. Kritischer Ausblick.....	68
10. Zusammenfassung.....	70
11. Summary.....	73
Anhang	76
II. EXPERIMENTELLER TEIL	80
1. Allgemeiner Teil.....	80

2. Synthesevorschriften.....	85
2.1 Liganden-Synthesen	85
2.2 Komplex-Synthesen	103
2.3 Polyoxometalat-Synthesen	122
2.4 Synthese der Hybrid-Strukturen	125
2.5 Photoexperimente	130
Literaturverzeichnis.....	131

I. THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung

Kohlenstoffdioxid ist ein lineares, nicht toxisches, sowie farb- und geruchloses Gasmolekül, das zu etwa 0,034 Vol.-% in der natürlichen Atmosphäre enthalten ist.¹ Trotz der linearen Anordnung der Atome besitzt CO₂ insgesamt vier Infrarot aktive Schwingungen, zwei Streck- und zwei Beugungsschwingungen.²⁻⁴ Aus diesem Grund absorbiert in der Atmosphäre befindliches CO₂ von der Erdoberfläche abgegebene Wärmestrahlung und zählt somit zu den treibhausaktiven Gasen. Ohne diesen Effekt würde die Durchschnittstemperatur auf der Erde nicht 15°C, sondern ca. -18°C betragen.⁵

Anlässlich einer kontinuierlich zunehmenden Kohlenstoffdioxid-Emission seit Beginn der Industrialisierung stellt CO₂ derzeit eines der meist diskutierten Moleküle in Politik, Wirtschaft und Ökologie dar. Dies begründet sich neben den weitreichenden ökologischen Folgen einer steigenden CO₂-Konzentration darin, dass zunehmend das Potenzial von Kohlenstoffdioxid als nachhaltiger und preisgünstiger C₁-Baustein erkannt wird. Im Hinblick auf den Rückgang und die kontinuierliche Verteuerung fossiler Brennstoffe stellt eine effiziente Umsetzung von CO₂ eine äußerst attraktive Möglichkeit dar an dieser Stelle einen zweifachen Nutzen zu ziehen.⁶

Hierbei steht weniger eine Umkehr der CO₂-Bilanz, als die kostengünstige Umwandlung von Kohlenstoffdioxid zu neuartigen Polymermaterialien, kommerziellen Großchemikalien, sowie Energieträgern im Fokus. Das Problem des Treibhauseffektes wird allein durch chemische Umsetzung von Kohlendioxid jedoch nicht zu lösen sein. Es stehen sich hier derzeit eine Jahresumsatzmenge von CO₂ in der chemischen Industrie von 120 Megatonnen und ein anthropogener Kohlendioxid-Ausstoß von mehr als 20 Gigatonnen jährlich gegenüber.⁷ Dennoch stellt die CO₂-Aktivierung eine lohnenswerte Sparte in der chemischen Industrie dar, die längst nicht ausgeschöpft ist. Bisher beschränkt sich die Umwandlung von Kohlendioxid im Wesentlichen auf die Synthese von Basischemikalien, wie Salizylsäure, Harnstoffe, Carbonate, sowie Polycarbonate.^{8, 9} Im Gegensatz dazu sind Reaktionen, die einen Bindungsbruch im CO₂-Molekül bedingen, deutlich weniger untersucht. Im Hinblick auf eine nachhaltige und zukunftsorientierte

Einleitung

Chemie ist insbesondere die photokatalytische Reduktion von CO_2 zu Energieträgern, wie Kohlenstoffmonoxid, Methanol oder Methan erstrebenswert. Dabei wird die unbegrenzt verfügbare Energie der Sonne in chemische Energie umgewandelt, um die Energiebarriere der CO_2 -Reduktion zu überwinden. Somit liefert die photokatalytische Reduktion von Kohlendioxid eine klimafreundliche, sowie ressourcenschonende Methode zur Synthese von Energievektoren und erfüllt alle Kriterien einer nachhaltigen und zukunftsweisenden Chemie.

2. Die atmosphärische CO₂ Konzentration im Wandel der Zeit

Die atmosphärische CO₂-Konzentration unterlag seit Ursprung der Erde bis heute starken Schwankungen. So wird davon ausgegangen, dass die frühe Erdatmosphäre zum Hauptteil aus CO₂ bestand,^{10, 11} während die heutige Konzentration an Kohlenstoffdioxid ca. 380 ppm beträgt. Schon immer wechselten sich Eiszeitalter und Heißzeitalter periodisch ab, wobei die Zeitalter ihrerseits in Kalt- und Warmzeiten unterteilt werden.¹²⁻¹⁴ Inwiefern ein direkter Zusammenhang zwischen dem Wechsel einer globalen Kälteperiode zu einer Wärmeperiode und der atmosphärischen CO₂-Konzentration besteht, lässt sich bisweilen nicht mit endgültiger Sicherheit feststellen. Es gibt in der Geschichte der Erde diverse Beispiele für deutliche Temperaturveränderungen bei konstanter und sogar gegenläufiger Kohlendioxid-Konzentration. In Abbildung 1 ist beispielsweise der Temperaturverlauf, sowie die CO₂-Konzentration von 1000 bis 2000 auf Grönland dargestellt.^{15, 16} Mittels Eiskernuntersuchungen (GISP2) konnte hier gezeigt werden, dass trotz nahezu konstanter Kohlendioxid-Konzentration von etwa 280 ppm signifikante Temperaturschwankungen aufgetreten sind.

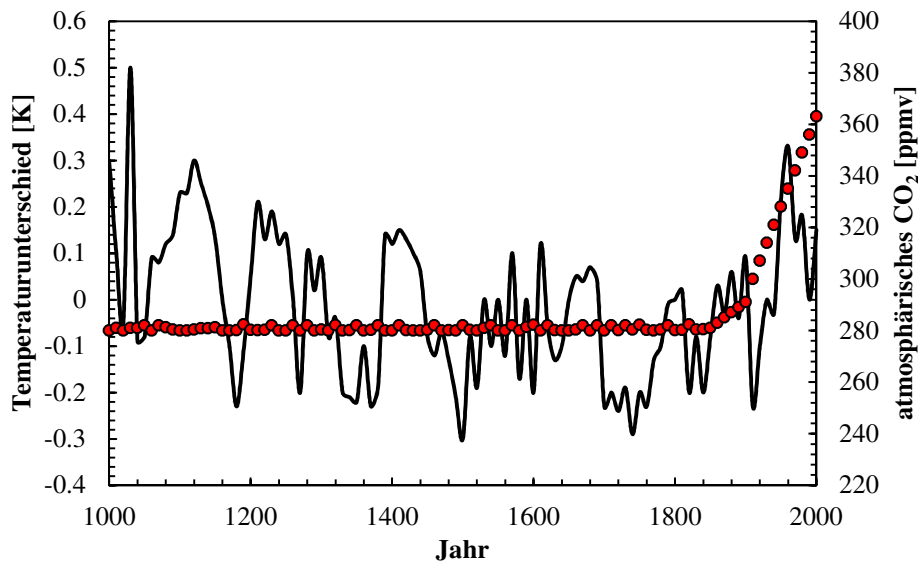


Abbildung 1: Illustration des Temperaturverlaufs (schwarze Linie) und der atmosphärischen CO₂-Konzentration (rote Kreise) von 1000 bis 2000, bestimmt mittels Eiskernuntersuchungen auf Grönland (GISP2).^{15, 16}

Weitere Einflussgrößen auf das Klima sind mitunter Vulkanausbrüche und zu großen Teilen Schwankungen der Strahlungsintensität der Sonne.^{12, 17} Die

Eiskern-Messungen belegen weiterhin den Menschen bedingten starken Zuwachs der CO₂-Konzentration seit 1900. In Summe ist eine direkte Korrelation zwischen Kohlendioxid-Konzentration und den vorherrschenden Klimaveränderungen nur schwer nachzuvollziehen, der erhöhte anthropogene CO₂-Ausstoß aber zweifelsfrei auf die Industrialisierung und die stetig steigende Weltbevölkerung zurückzuführen.¹²

Dies spiegelt zum einen den unverhältnismäßigen Verbrauch von natürlichen Ressourcen wieder und zeigt zum anderen deutlich die Notwendigkeit eines geeigneten CO₂-Recyclings auf. Denn unabhängig davon, ob wir korrigierend auf klimatische Entwicklungen einwirken können sind Ressourcenschonung, nachhaltiges Wirtschaften und eine neutrale CO₂-Bilanz erstrebenswert.¹²

3. CO₂ als nützlicher C₁-Baustein

Neben den viel diskutierten ökologischen Auswirkungen einer steigenden atmosphärischen CO₂-Konzentration wird das Interesse in eine Kohlendioxid basierte Chemie vor allem durch den Rückgang und die damit einhergehende Verteuerung fossiler Energievektoren vorangetrieben. Während der Einsatz von CO₂ in der Synthese von Basischemikalien, wie z.B. Harnstoff und Salizylsäure bereits seit etwa 30 Jahren industriell betrieben wird, so befindet sich der Großteil weiterer großtechnischer Verwendungsmöglichkeiten noch im Entwicklungsstadium. Die besondere Herausforderung an Kohlenstoff in dieser hoch oxidierten Form ist dessen thermodynamische Stabilität, welche eine entsprechende Aktivierung des Kohlenstoffdioxid Moleküls erfordert.¹⁸ CO₂ verfügt über ein Lewis-saures Kohlenstoffatom, zwei schwach Lewis-basische Sauerstoffatome, sowie zwei gleichwertige C-O- π Bindungen, die ebenfalls für die Bindung an ein Übergangsmetallzentrum in Frage kommen. Die sich daraus ergebenden Koordinationsmöglichkeiten an ein Metallzentrum sind in Abbildung 2 dargestellt, wobei die end-on Bindung (η^1_{O}) als wenig wahrscheinlich anzusehen ist, da hier die Koordination ausschließlich über ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffs erfolgt (Abbildung 2). Es besteht weiterhin die Möglichkeit polynuklearer Metall-CO₂ Komplexe.¹⁸

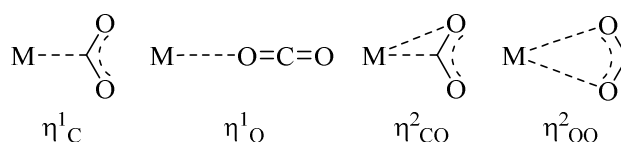


Abbildung 2: Koordination von Kohlenstoffdioxid an ein Metallzentrum.¹⁸

Neben der Übergangsmetallkatalyse, welche den Hauptteil literaturbekannter CO₂-Aktivierungen darstellt,^{19, 20} finden sich auch verschiedene metallfreie Ansätze, wie z.B. mit alkylierten Amidinen und Guanidinen oder mesoporösem graphitischem Kohlenstoffnitrid als Aktivierungsreagenz.²¹⁻²⁴ Die chemische Umsetzung von Kohlenstoffdioxid lässt sich im Wesentlichen in zwei Bereiche unterteilen. Zum einen reagiert das partiell positiv polarisierte Kohlenstoffzentrum mit starken Nucleophilen wie beispielsweise Grignard-Reagenzien. Auf der anderen Seite reagieren niedervalente Metallkomplexe mit CO₂ und

ungesättigten Kohlenwasserstoffen in einer oxidativen Cycloaddition zu fünf-gliedrigen Metallalactonen (Abbildung 3).⁷

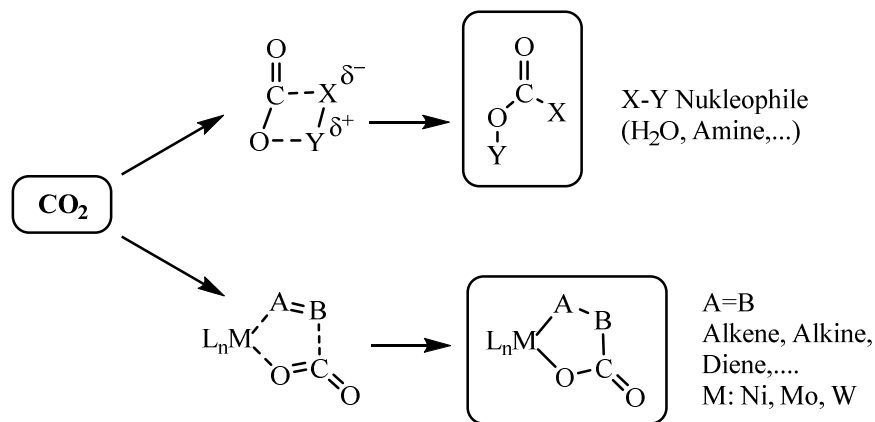


Abbildung 3: Kohlenstoffdioxid als Synthesebaustein.

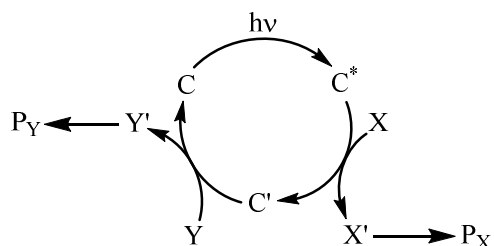
Abhängig vom eingesetzten Edukt werden hierbei C-O, C-C und C-N Bindungen gebildet, welche eine mannigfaltige Palette an Produkten, wie Polycarbonate, cyclische Carbonate, Essigsäure, Acrylsäure, Harnstoffe, Salizylsäure usw. hervorbringen.^{8, 25} Dabei wird die geringste Aktivierungsenergie benötigt, wenn das gesamte CO₂ Molekül inkorporiert wird. Beispiele für diesen Reaktionstyp sind die Carboxylat-, Carbonat- und Carbamat-Herstellung. Eine weitere Umsetzungsmöglichkeit von CO₂ stellt die Hydrierung dar. Dies betreffend stehen sowohl homogene (z.B. Ru-, Rh-Katalysatoren), als auch heterogene Systeme (z.B. Zn-CuO-Katalysatoren) zur Verfügung, um die C-H Verknüpfung zu generieren. Die Hydrierungsprodukte reichen von Ameisensäure über Dimethylformamid bis hin zu Methanol.^{8, 26}

Neben der Hydrierung stellt die Photokatalyse eine weitere Möglichkeit dar, Kohlenstoffdioxid zu reduzieren. Hierbei wird der C-O Bindungsbruch, welcher mit hohen Aktivierungsbarrieren einhergeht, durch Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie ermöglicht. Im Hinblick auf eine positive CO₂ Bilanz stellt die effektive Nutzbarmachung des Sonnenlichts eine erstrebenswerte Methode dar, die benötigte Energie für die Reduktion von CO₂ aus nachhaltiger Quelle bereitzustellen.

4. Grundlagen der Photokatalyse

Jede lichtinduzierte Reaktion, in der zumindest ein Reaktionsschritt über einen elektronisch angeregten Zustand verläuft, wird als photochemischer Prozess bezeichnet.²⁷ Die angeregten Zustände können aufgrund ihrer charakteristischen Elektronenkonfiguration als eigenständige Verbindungen angesehen werden und weisen mitunter ein stark verändertes Reaktionsverhalten gegenüber den entsprechenden Grundzuständen auf. Daraus folgt ein erweitertes Spektrum an chemischen Umsetzungen. Zudem verlaufen lichtinduzierte Reaktionen zumeist sehr selektiv, da die Absorption von Licht, im Gegensatz zur Aufnahme von Wärme bei thermischen Reaktionen, gequantelt ist.^{28, 29}

Grundsätzlich wird zwischen photochemischen und photokatalytischen Reaktionen unterschieden. Während bei ersteren ein Reaktand als licht-absorbierende Einheit fungiert, sind in der Photokatalyse die Teilschritte Lichtanregung und Produkt bildende Reaktion voneinander separiert (Schema 1).



Schema 1: Allgemeiner Mechanismus der Photokatalyse, mit C = licht-absorbierendes Chromophor, C^* = angeregter Zustand, C' = verändertes Chromophor, X = Edukt, X' = reaktives Intermediat, P_X = Produkt, Y = Reaktand zur Wiederherstellung des Chromophors, Y' = reaktives Intermediat, P_Y = zumeist unerwünschtes Produkt.²⁷

Schema 1 demonstriert den prinzipiellen Ablauf einer photokatalysierten Reaktion. Hierbei stellen C das licht-absorbierende Chromophor und X das Edukt der gewünschten Reaktion dar. Der angeregte Zustand C^* katalysiert die Reaktion von X zum Produkt P_X , welche häufig über ein reaktives Intermediat X' verläuft. Der katalytische Zyklus wird durch Reaktion der veränderten Katalysatorspezies C' mit einem weiteren Reaktanden Y geschlossen. Bei P_Y handelt es sich häufig um kein erwünschtes Reaktionsprodukt. Daher wird an dieser Stelle zumeist ein billiger Ausgangsstoff Y eingesetzt, um den Katalysator C zurückzugewinnen. Im Idealfall sind sowohl P_X , als auch P_Y verwertbare Produkte.²⁷

Die Anregung eines Elektrons in ein niedriges, unbesetztes Orbital erfordert Energiequanten $\Delta E = h\nu$ im Bereich von ca. $125 - 850 \text{ kJ mol}^{-1}$, welche durch sichtbares- bzw. UV-Licht aufgebracht werden kann.²⁸ Dieser intramolekulare Elektronenübergang entspricht einem Wechsel zwischen zwei Potentialflächen. Dabei ändert sich neben dem Elektronenzustand auch der Schwingungszustand. Die Begriffe Elektronenzustand, Potentialfläche und Schwingungszustand werden dabei auf Basis der Born-Oppenheimer-Approximation abgeleitet. Somit werden die Änderungen der Elektronenkoordinaten getrennt von den Kernkoordinaten betrachtet. Diese Näherung beruht auf der Tatsache, dass sich Elektronen sehr schnell auf eine veränderte Anordnung der Kerne einstellen, während umgekehrt die Kerne aufgrund ihrer höheren Masse einer veränderten Elektronenkonfiguration nur langsam folgen können.²⁷⁻²⁹ Mit einer Übergangsgeschwindigkeit in den angeregten elektronischen Zustand von 10^{-15} s kann die Änderung der Kernanordnung in Form von molekularen Schwingungen im Bereich von $10^{-11} - 10^{-12} \text{ s}$ vernachlässigt werden. Daraus leitet sich ab, dass Elektronenübergänge (Absorption und Emission) von Schwingungsanregungen begleitet sind, sobald die Gleichgewichtslage des angeregten Zustands gegenüber dem Grundzustand verschoben ist. Diese Gegebenheit ist in Abbildung 4 in Form von vertikalen Elektronentransfers dargestellt und wird als Franck-Condon-Prinzip bezeichnet.

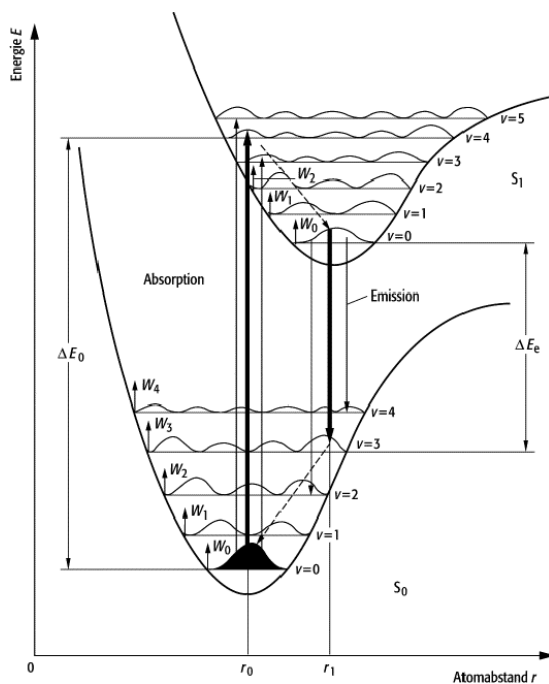


Abbildung 4: Potentialkurvenschema für die Lichtanregung eines Chromophors.³⁰

Die elektronischen Übergänge sind umso wahrscheinlicher, je ähnlicher sich der Schwingungszustand im angeregten Niveau und im Grundzustand sind, weil hier das Überlappungsintegral am größten ist. Des Weiteren sind der Erhalt der Spin-Multiplizität, sowie der Paritätswechsel Voraussetzungen für intensive Übergänge. Neben der in Abbildung 4 dargestellten Photonenemission können weitere Folgeprozesse, die sich an die primäre Anregung anschließen, auftreten. Die Gesamtheit an möglichen Deaktivierungskanälen ist im Jablonski Diagramm (Abbildung 5) gezeigt.

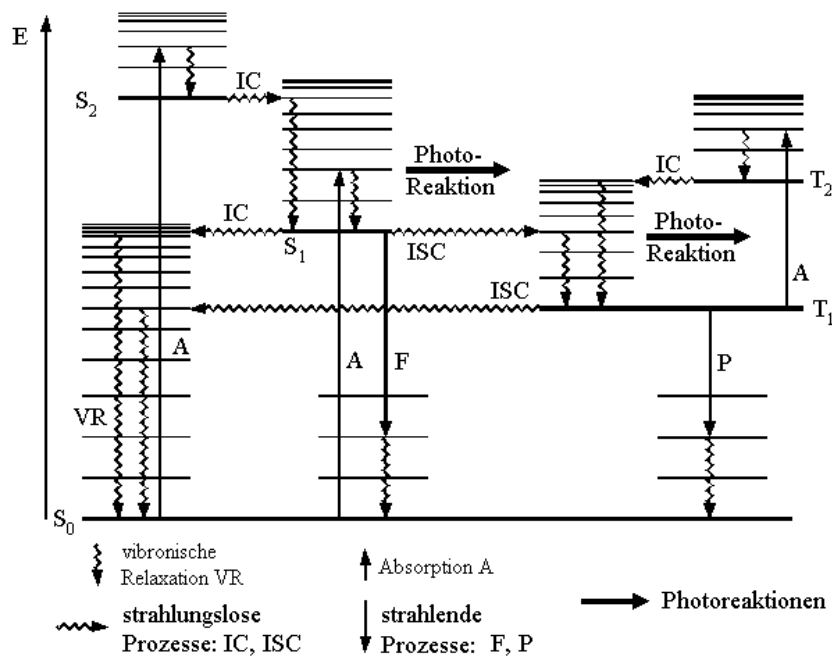
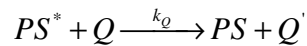


Abbildung 5: Jablonski Diagramm.³¹

Dabei steht **F** für Fluoreszenz, welche den strahlenden Übergang aus einem angeregten Singulettzustand in den Singulettgrundzustand beschreibt und **P** für Phosphoreszenz, die strahlende Deaktivierung von angeregten Triplettzuständen in den Singulettgrundzustand. **VR** stellt hingegen den strahlungslosen Prozess der Schwingungsrelaxation dar. Zwei weitere strahlungslose Übergänge sind die innere Umwandlung (**IC**) und die Interkombination (**ISC**). Letzterer beschreibt den Wechsel zwischen zwei verschieden hoch angeregten Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität, während bei der inneren Umwandlung die Spinmultiplizität erhalten bleibt. Nicht zuletzt stellt die chemische Reaktion, ausgehend von einem Singulettzustand, oder einem Triplettzustand eine Möglichkeit der Desaktivierung dar. In der Übergangsmetall basierten

Photokatalyse ist insbesondere die Langlebigkeit von Triplettzuständen (v.a. $^3\text{MLCT}$) für die Reaktivität entscheidend. Im Hinblick auf die photokatalytische Reduktion von CO_2 wird an dieser Stelle im Detail auf die Reaktion mit einem Quencher (Q) eingegangen.²⁷⁻²⁹



Gleichung 1: Quenchprozess mit PS = Photosensibilisator, PS^* = Photosensibilisator im angeregten Zustand, Q = Quenchermolekül, Q' = verändertes Quenchermolekül, k_Q = Geschwindigkeitskonstante für den Quenchprozess.

Durch Elektronenübertragung vom Quencher in die durch Absorption entstandene Elektronenlücke der photoaktiven Substanz PS^* (angeregter Zustand) wird der elektronische Grundzustand der einfach negativ geladenen Spezies (OER) gebildet. Dieser Zustand ist nicht lumineszenzaktiv. Aus diesem Grund bewirkt ein Quencher eine Intensitätsminderung der Lumineszenz, da es sich bei allen Deaktivierungsprozessen um Konkurrenzreaktionen handelt. Somit bewirkt eine erhöhte Abregung durch den Quenchvorgang eine Erniedrigung strahlender Übergänge in den Singulettgrundzustand.

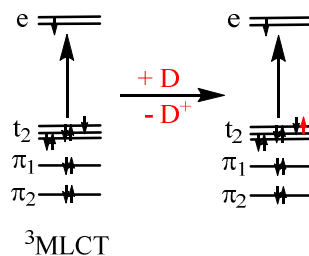


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Lumineszenz-Quench-Vorgangs.

Die in Abbildung 6 gezeigte Stoßlöschung wird durch Bestimmung der Quantenausbeuten der Lumineszenz in Anwesenheit (Φ) bzw. Abwesenheit des Quenchers (Φ_0) quantifizierbar. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Deaktivierungskanäle wird zunächst die Fluoreszenz-Quantenausbeute bestimmt (Gleichung 2).

$$\Phi = \frac{I_{Em}}{I_{Abs}} = \frac{k_{Em} \cdot [PS^*]}{k_{Abs} \cdot [PS]} = \frac{k_{Em} \cdot [PS^*]}{(k_{Em} + k_T + k_Q \cdot [Q]) \cdot [PS^*]} = \frac{k_{Em}}{\sum k_i + k_Q \cdot [Q]}$$

Gleichung 2: Quantenausbeute-Bestimmung der Lumineszenz mit I_{Em} = Anzahl durch Fluoreszenz emittierter Photonen pro Zeiteinheit, I_{Abs} = Anzahl vom Fluorophor absorbiert Photonen pro Zeiteinheit, k_{Em} = Geschwindigkeitskonstante für Emissionsprozess, k_{Abs} = Geschwindigkeitskonstante für Absorptionsprozess, k_T = Geschwindigkeitskonstante für strahlungslose Deaktivierung und Wärmeübertrag, k_Q = Geschwindigkeitskonstante für den Quenchprozess, $[PS]$ = Konzentration des Photosensibilisators, $[Q]$ = Konzentration des Quenchers.

Werden anschließend die Quantenausbeuten Φ und Φ_0 ins Verhältnis gesetzt, wird die sogenannte Stern-Volmer-Gleichung erhalten, welche die Quantenausbeute bzw. Lichtintensität (I) einer photoaktiven Substanz in Abhängigkeit von der Quencher-Konzentration darstellt.

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = \frac{\frac{k_{Em}}{\sum k_i}}{\frac{k_{Em}}{\sum k_i + k_Q \cdot [Q]}} = 1 + \frac{k_Q \cdot [Q]}{\sum k_i} = 1 + \tau_0 \cdot k_Q \cdot [Q] = 1 + K_{SV} \cdot [Q]$$

Gleichung 3: Herleitung der Stern-Volmer-Gleichung mit k_{Em} = Geschwindigkeitskonstante für Emissionsprozess, k_i = Summe der Deaktivierungskanäle ohne Quencher, k_Q = Geschwindigkeitskonstante für den Quenchprozess, $[Q]$ = Konzentration des Quenchers, K_{SV} = Stern-Volmer-Konstante, τ_0 = Lebensdauer des angeregten Zustands.

Wie in Gleichung 3 zu sehen ist handelt es sich bei der Stern-Volmer Gleichung um eine Lineargleichung. Durch Auftragen des Terms $\frac{\Phi_0}{\Phi}$ bzw. $\frac{I_0}{I}$ gegen die Quencher-Konzentration $[Q]$ kann die Stern-Volmer-Konstante (K_{SV}) als Steigung der Geraden ermittelt werden. Dabei muss die gleiche Erreichbarkeit aller Moleküle durch den Quencher und die Fähigkeit des Quenchers, die Fluoreszenz nur auf eine Art löschen zu können, gegeben sein.

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

mit $K_{SV} = k_Q + \tau_0$

Gleichung 4: Stern-Volmer-Gleichung mit I = Lichtintensität, K_{SV} = Stern-Volmer-Konstante, $[Q]$ = Konzentration des Quenchers, I_0 = Lichtintensität ohne Quencher, k_Q = Geschwindigkeitskonstante für den Quenchprozess, τ_0 = Lebensdauer des angeregten Zustands.

Die Stern-Volmer-Konstante setzt sich aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k_Q) (des Quenchvorgangs) und der Lebensdauer des angeregten Zustands des Photosensibilisators (τ_0) zusammen.²⁸ In Summe beschreibt sie die Effektivität des Quenchprozesses. Dabei gilt folgender Zusammenhang: Je größer der Betrag der Stern-Volmer-Konstante ist, desto schneller erfolgt die Stoßauslöschung.

Die aus dem Quenchvorgang resultierende OER besitzt ein erhöhtes Reduktionspotential und ermöglicht folglich den Elektronentransfer auf einen Akzeptor (A). Gleichzeitig gelangt der Photosensibilisator in seinen elektronischen Grundzustand zurück (Abbildung 7, vgl. Abschnitt 5).

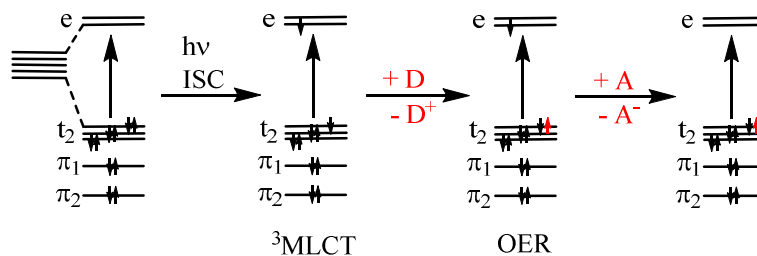
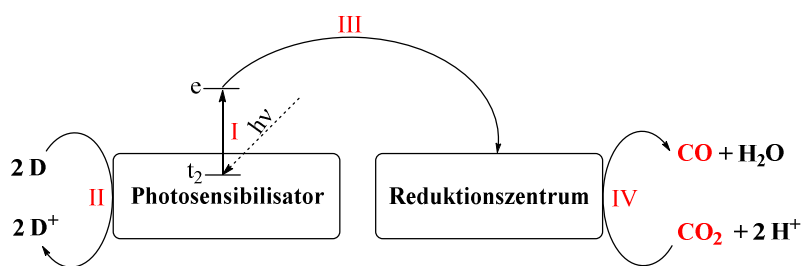


Abbildung 7: Schematische Darstellung der elektronischen Übergänge in der Übergangsmetall-basierten photokatalytischen Redoxreaktion.³²

5. Homogene photokatalytische Reduktion von CO₂

Die photokatalytische Reduktion von CO₂ bietet einen attraktiven Weg zwei aktuellen gesellschaftlichen Herausforderungen zu begegnen, zum einen der globalen Erwärmung und zum anderen den knapp werdenden Erdölreserven.³³⁻³⁵ Der Gebrauch von sichtbarem Licht als Reaktionsinitiator und/oder Energielieferant ist aus mehreren Gründen attraktiv. Neben einer umweltfreundlichen Reaktionsführung sind die unerschöpfliche Verfügbarkeit, die leichte Handhabung und nicht zuletzt das Potential für den großtechnischen Einsatz positive Aspekte.^{1, 6, 26} Homogene Katalysatoren bieten gegenüber heterogenen Systemen zudem die Vorteile einer hohen Produktselektivität und einer guten Anpassungsmöglichkeit der katalytisch aktiven Spezies. Darüber hinaus ermöglichen die genau definierten Strukturen homogener Systeme tiefe Einblicke in den Katalysemechanismus.

Die photokatalytische Reduktion lässt sich in eine photoinduzierte Anregung des Photosensibilisators (I), den Elektronenübertrag eines Elektronendonors (D) in die entstandene Elektronenlücke (II), die Reduktion des CO₂-koordinierenden Katalysators (III) und schließlich die Übertragung der Elektronen auf CO₂ unterteilen (IV) (Schema 2).³⁶



Schema 2: Vereinfachtes Schema der photokatalytischen Reduktion von CO₂ mit den auftretenden Elektronenübergängen, **I**: Anregung eines Elektrons, **II**: Elektronentransfer in die entstandene Elektronenlücke durch einen Donor, **III**: Elektronenübertrag aus dem angeregten Niveau zum Reduktionszentrum, **IV**: Reduktion von CO₂.

Die Reihenfolge der Prozesse **II** und **III** variiert abhängig von dem gewählten Elektronendonor und vom Photokatalysator. Ein Beispiel für oxidatives Quenchen stellt die Wechselwirkung zwischen ^{*}[Ru(bpy)₃]²⁺ und Methylviologen dar.³⁷ Hier erfolgt der Elektronenübertrag des angeregten *tris*-bipyridinruthenium(II) auf Methylviologen noch bevor die Elektronenlücke des Photosensibilisators besetzt wird. Im Gegensatz dazu wird bei der photokatalytischen Reduktion von CO₂

überwiegend reduktives Quenchen beobachtet,^{34, 38, 39} wobei die in Schema 2 gezeigte Reihenfolge der Elektronenübertragungen vorherrscht. Durch den Prozess des reduktiven Quenchens wird die OER des Photokatalysators gebildet, welche ein mitunter stark erhöhtes Reduktionspotential gegenüber dem Grundzustand aufweist und die Reduktion von CO₂ ermöglicht. In Abbildung 8 sind die Möglichkeiten des oxidativen - und des reduktiven Quenchens gegenübergestellt.

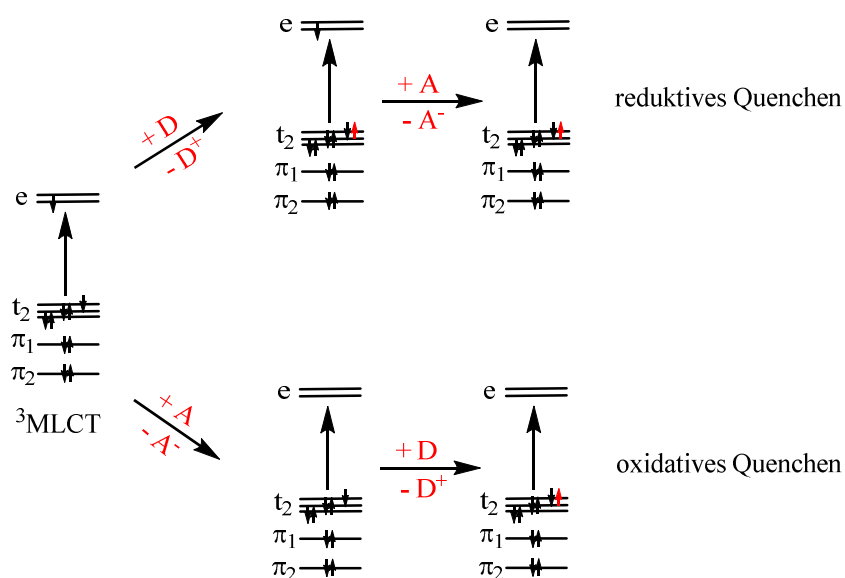


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Elektronentransfers beim reduktiven - und oxidativen Quenchen.³⁶

Bei der Reduktion von CO₂ handelt es sich um Multi-Elektronen-Prozesse. Mögliche Reaktionsprodukte reichen von Kohlenstoffmonoxid und Ameisensäure (2 e⁻) über Formaldehyd (4 e⁻) bis hin zu Methanol (6 e⁻), Methan (8 e⁻) und teilweise längeren Alkanen, Alkenen und Alkoholen.^{1, 6, 40} Während in elektrochemischen Ansätzen und in der heterogenen Photokatalyse mitunter tiefe Reduktionsprodukte erreicht werden, führt die Reduktion von CO₂ in homogenen photokatalytischen Systemen vorwiegend zu den Zwei-Elektronen reduzierten Verbindungen Kohlenmonoxid und Ameisensäure (Abbildung 9).^{1, 26, 41}

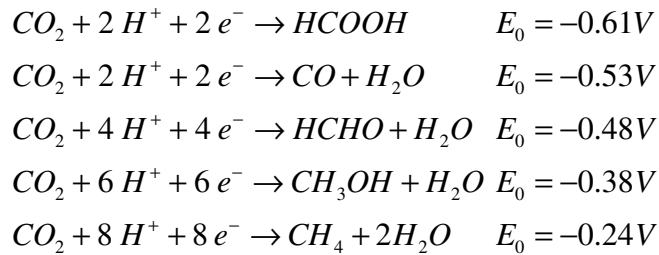


Abbildung 9: Multi-Elektronen-Reduktion von CO₂ zu den verschiedenen Reduktionsprodukten mit den entsprechenden Reduktionspotentialen.⁴⁰

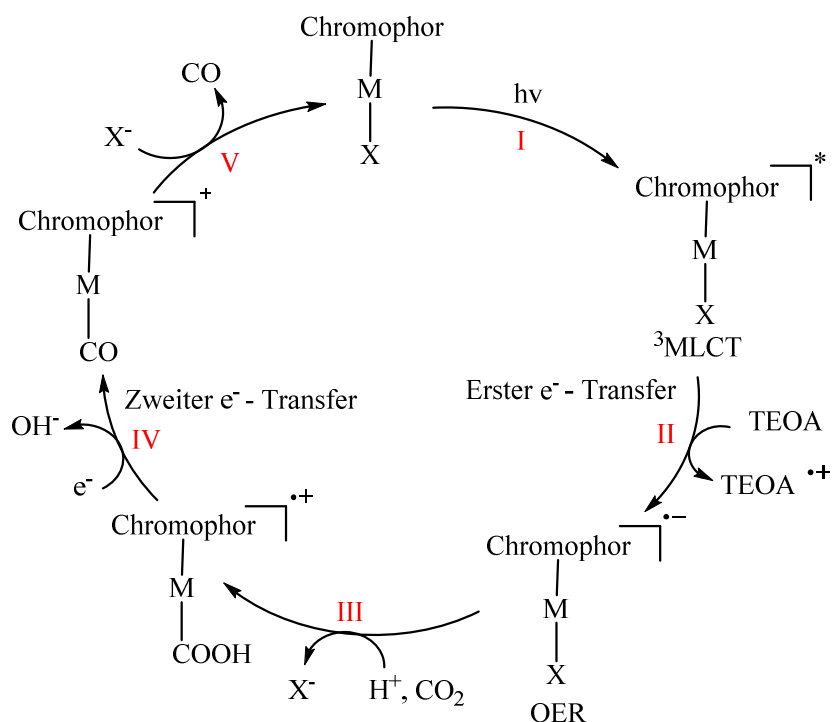
Das erste homogene System, das Aktivität gegenüber der photokatalytischen Reduktion von CO₂ aufwies, wurde 1982 von Lehn *et al.* entwickelt.⁴² Hierbei fungierte CoCl₂ als CO₂-koordinierendes Zentrum, [Ru(bpy)₃]Cl₂ als Photosensibilisator und Triethanolamin (TEOA) als Elektronendonator. Jedoch erfolgte in der wässrigen Reaktionslösung bevorzugt die Reduktion von Wasser zu Wasserstoff und die Umsetzung von CO₂ zu CO war begrenzt auf eine TON_{CO} = 32 und eine Quantenausbeute von $\Phi = 0.012$. Die Quantenausbeute (Φ) ist als der Quotient von n(CO₂ umgesetzt) zu n(von der Lichtquelle emittierte Photonen) definiert und gilt daher als charakteristische Größe zur Angabe der Effizienz eines photokatalytischen Prozesses (Gleichung 5).

$$\Phi = \frac{n(\text{CO}_2)_{Um}}{n(\text{Photon})_{Em}}$$

Gleichung 5: Bestimmung der Quantenausbeute eines photokatalytischen Systems mit n(CO₂)_{Um} = Stoffmenge umgesetzter CO₂ Moleküle und n(Photon)_{Em} = Stoffmenge emittierter Photonen von der Lichtquelle.

Eine TON_{CO} = 32 verdeutlicht, dass trotz der geringen Selektivität gegenüber der Reduktion von CO₂ ein katalytischer Prozess vorliegt und die in Schema 2 gezeigten Elektronenprozesse mehrfach durchlaufen werden. Somit war der Grundstein der homogenen, photokatalytischen Reduktion von Kohlenstoffdioxid gelegt. Im Folgenden wurde eine Vielzahl an Übergangsmetall basierten Photokatalysatoren, wie Cobalt-*tris*bipyridin,⁴³ Cobalt(II)- und Nickel(II)-Makrozyklen,⁴⁴⁻⁴⁷ Cobalt-Porphyrine,⁴⁸ Nickel(II)-Cyclame,^{49, 50} Ruthenium(II)-Polypyridine⁵¹ und Rhenium(I)-bipyridine³⁸ entwickelt. Unter diesen kristallisierten sich insbesondere Re(I) Komplexe des allgemeinen Typs [ReNN(CO)₃X] (NN = 2,2'-bipyridin o. 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin, X = Cl, Br, SCN,...) als effektive Katalysatoren heraus.^{36, 38, 52-59} Neben einer hohen Selektivität gegenüber

der Reduktion von CO₂ zu CO und Quantenausbeuten bis $\Phi = 0.38$, besitzen Re(I) Komplexe die Eigenschaft gleichzeitig als Photosensibilisator und CO₂ Reduktionszentrum zu agieren.⁶⁰ Zahlreiche mechanistische Untersuchungen mit diesem Strukturmotiv führten zur vollständigen Aufklärung des Katalysezyklus (Schema 3).⁶¹



Schema 3: Allgemeiner Reaktionszyklus der homogenen photokatalytischen Reduktion von CO₂ (für [Re(dmb)(CO)₃Cl] vollständig bewiesen), mit den Reaktionsschritten I: Lichtinduzierte Anregung, II: Reduktives Quenchen, III: Abspaltung des Liganden X und CO₂ Koordination, IV: Zweiter Elektronenübertrag und V: Abspaltung von CO und Rekoordination von X oder eines Lösemittelmoleküls. M = Ru, Re, Ir, ..., X = Cl, Br, I, SCN.

Mittels Blitzlichtphotolyse wurde ermittelt, dass auf die Anregung (I) von [Re(dmb)(CO)₃Cl] der reduktive Quenchprozess unter Verwendung von Opferdonoren (zumeist tertiäre Amine) stattfindet (II) und die Ein-Elektronen reduzierte Spezies (OER) gebildet wird.⁶² Im Anschluss erfolgt die Abspaltung des Liganden X⁻ und CO₂ koordiniert in protonierter Form an das Zentralatom (III). Nach einem zweiten Elektronentransfer auf den Photokatalysator wird OH⁻ freigesetzt (IV) und schließlich der Grundzustand des Katalysators durch Abspaltung von CO und Koordination von X⁻ wieder gewonnen (V).⁶¹ Anstelle von X⁻ wird auch häufig die Koordination eines Lösemittelmoleküls beobachtet, wodurch die Gesamtladung des Übergangsmetall-Komplexes verändert, jedoch die katalytische Aktivität nicht beeinträchtigt wird. Basierend auf den

Erkenntnissen zu den einzelnen Reaktionsschritten im Katalysemechanismus wurden verschiedene Optimierungsansätze verfolgt.

Die erste Möglichkeit die Katalyse-Effizienz zu steigern besteht darin, die Lebenszeit des angeregten Zustands zu verlängern. Diese bildet die Basis für einen effektiven Quenchprozess, welcher abhängig vom gewählten Elektronendonator im Bereich von mehreren 100 Nanosekunden abläuft.⁶² Folglich kann eine hohe Konzentration an OER nur erreicht werden, wenn die Lebenszeit des angeregten Zustands ebenfalls Zeitspannen von > 100 ns beträgt. Im Reaktionsschritt **III** kann durch Variation des Liganden X die Dissoziationsgeschwindigkeit beeinflusst und folglich die Koordinationsaffinität des Komplexes für CO₂ bestimmt werden.^{60, 63, 64} Dieser zentrale Prozess ist zudem stark Lösemittel und pH-Wert abhängig. Der Ursprung des zweiten Elektronentransfers in Schritt **IV** wurde ebenfalls intensiv untersucht. Zunächst postulierten Lehn *et al.* einen monometallischen Reaktionspfad bei dem der Opferdonor TEOA als Elektronenquelle vermutet wurde.⁶⁵ Im Gegensatz dazu deuteten Forschungsergebnisse von Ishitani *et al.* darauf hin, dass ein bimetallischer Reaktionspfad dominiert.⁶⁶ Hierbei wurde ein Elektronenübertrag von einer OER auf das bereits gebildete Katalysator-CO₂-Addukt eines zweiten Katalysatormoleküls angenommen. Rieger *et al.* konnten schließlich anhand kinetischer Untersuchungen mit binuklearen Re(I)-Katalysatoren beweisen, dass beide Prozesse parallel ablaufen und der jeweilige Beitrag von der räumlichen Nähe zwischen zwei aktiven Zentren abhängig ist.⁶³

Re(I)-Komplexe zählen bis heute zu den aktivsten homogenen Photokatalysatoren. Durch die gezeigten Modifizierungsmöglichkeiten wurden Quantenausbeuten bis annähernd 40% erreicht.⁶⁰ Trotz dieser hohen Aktivität sind die gezeigten Re(I) Strukturen für die homogene photokatalytische Reduktion von CO₂ nicht uneingeschränkt geeignet. Die wesentlichen Nachteile sind eine vergleichsweise kurze Lebensdauer des angeregten Zustands, eine schwache Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums und eine deutlich reduzierte Aktivität in wässriger Lösung.⁵⁹ Dies erfordert entweder geeignete Modifikationen bestehender Re(I) Systeme oder die Entwicklung neuer Photokatalysatoren. Neben zahlreichen Publikationen, welche durch Kombination von Re(I) und Ru(II) Metallzentren in multinuklearen Strukturen die Absorptionseigenschaften und die Lebensdauer des angeregten Zustands

thematisierten,⁶⁷⁻⁷² gelang es Ishitani *et al.* mit Ir(III) basierten Photokatalysatoren des Typs [Ir(ppy)(tpy)X]PF₆ allen genannten Nachteilen mit einer vergleichsweise einfach zu synthetisierenden Verbindung entgegenzuwirken (Abbildung 10).⁷³ Dieses Strukturmotiv bildet die Basis der vorliegenden Dissertation.

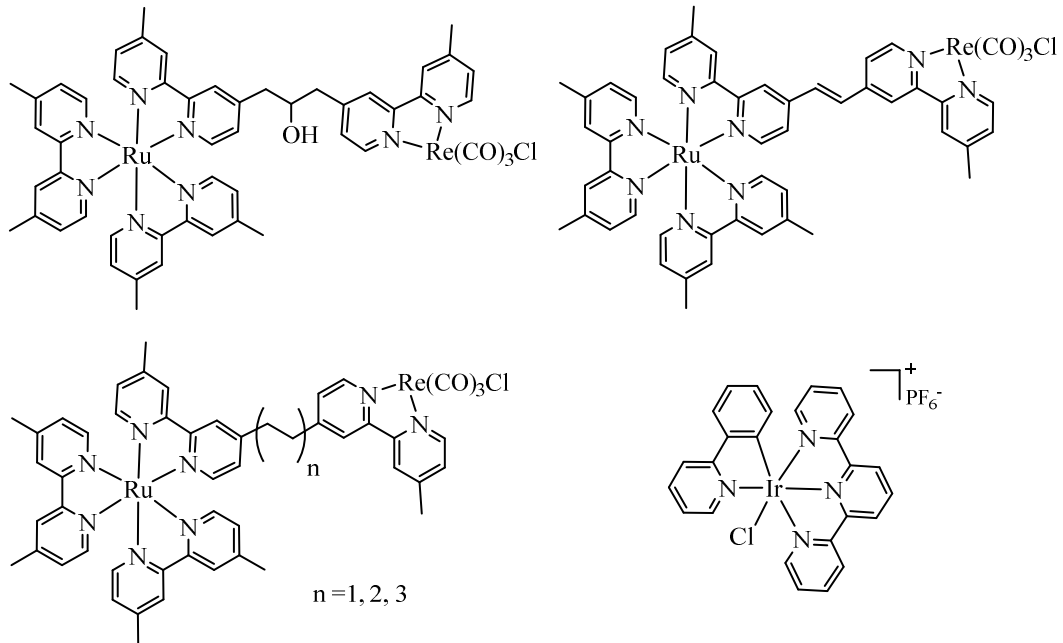


Abbildung 10: Beispiele für bimetallische Photokatalysatoren bestehend aus einem Ru(II)-Photosensibilisator und einem Re(I)-Reduktionszentrum zur Verbesserung der Absorptionseigenschaften gegenüber mononuklearen Re(I)-Komplexen, rechts unten: Ir(III) basiertes Strukturmotiv.

6. Aufgabenstellung

Die vorliegende Dissertation wurde im Rahmen des BMBF geförderten Projektes iC⁴ (Integrated Carbon Capture, Cycling & Conversion) angefertigt. Das Verbundprojekt beinhaltet vier Themenschwerpunkte, erstens die Abtrennung von CO₂ mittels Membranen, zweitens die Absorption von CO₂ aus Abgasen (z.B. Kraftwerke, Eisen-, Zementindustrie, ...), drittens die Verwendung von CO₂ als Energiespeicher, sowie viertens die photokatalytische Umsetzung von CO₂.

In dieser Arbeit werden Einblicke in die photokatalytische Reduktion von CO₂ gegeben. Der Fokus liegt dabei sowohl auf der Synthese, als auch auf der kinetischen Untersuchung der katalytischen Aktivität von homogenen Iridium(III) basierten Katalysatoren. Dabei wird in besonderem Maße auf den Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen auf die photokatalytische Reduktion von CO₂ in multinuklearen Systemen eingegangen. Mehrkernige Photokatalysatoren erscheinen an dieser Stelle als vielversprechendes Strukturmotiv hinsichtlich der benötigten Multi-Elektronenübergänge zur Gewinnung der Reduktionsprodukte. Diese reichen von den zwei-elektronen-reduzierten Verbindungen Kohlenstoffmonoxid und Ameisensäure über Formaldehyd als vier-elektronen-reduziertes, Methanol als sechs-elektronen-reduziertes, bis hin zu Methan als acht-elektronen-reduziertes Produkt.

In der Literatur finden sich bereits heute Katalysatoren mit hohen Quantenausbeuten von bis zu 40%. Im starken Kontrast dazu stehen kurze Lebensdauern der katalytisch aktiven Spezies mit TONs von ca. 1 – 300. Daraus folgt ein geringer Gesamtumsatz an CO₂. Aus diesem Grund stellt die Untersuchung limitierender Deaktivierungsprozesse, sowie die Entwicklung langlebiger Katalysatoren einen weiteren zentralen Punkt der vorliegenden Dissertation dar.

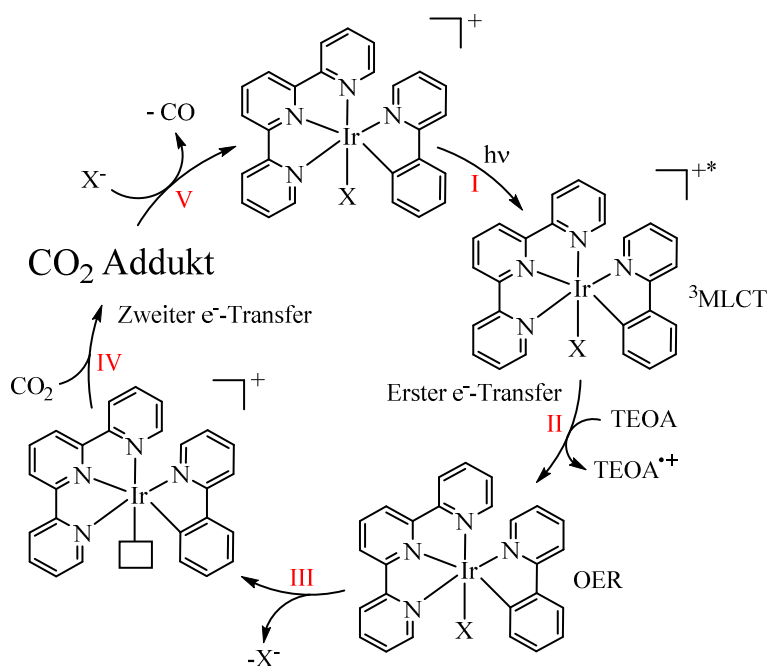
Schließlich wird auf Basis der entwickelten Ir(III)-Photokatalysatoren die Umsetzung von CO₂ zu tiefen Reduktionsprodukten, wie Methanol und Methan angestrebt. Dabei fungiert das einfache Pyridinmolekül (aus der Elektrochemie bekannt für seine katalytische Aktivität gegenüber der CO₂ Reduktion zu Methanol)⁷⁴ als zentrales Strukturmotiv einer neu designten Modellverbindung.

Aufgabenstellung

In einem kritischen Ausblick werden bestehende Defizite im Bereich der homogenen photokatalytischen Reduktion von CO_2 thematisiert und Lösungsansätze diskutiert.

7. Ir(III) Komplexe für die homogene photokatalytische Reduktion von CO₂ zu CO

Ir(III) basierte Komplexe der Form [Ir(mppy)(tpy)X]PF₆ (mppy = 4-Methyl-2-phenylpyridin, tpy = 2,2':6',2''-Terpyridin, X = Cl, I) bieten gegenüber anderen Photokatalysatoren besondere Vorzüge. Neben einer hohen Absorption im sichtbaren Bereich des Lichts sind vor allem eine hohe Produkt-Selektivität, gute Quantenausbeuten ($\Phi_{CO} = 0.21$) und die Stabilität in wässriger Lösung bedeutende Eigenschaften.⁷³ Darüber hinaus fungieren Ir(III) Komplexe sowohl als Licht absorbierende Einheit, als auch als CO₂ koordinierendes Zentrum. Diese Eigenschaft ist auf wenige Übergangsmetallkomplexe, wie z.B. [Re(bpy)(CO)₃X] (X = Cl, Br, SCN, ...) und Cobalt-porphyrine begrenzt.^{43, 48} Der postulierte katalytische Zyklus für die photokatalytische Reduktion von CO₂ zu CO entspricht weitestgehend dem aufgeklärten Reaktionsmechanismus von Re(I)-bipyridinen.⁷³



Schema 4: Reaktionszyklus der homogenen photokatalytischen Reduktion von CO₂ mit [Ir(mppy)(tpy)X]PF₆ als Katalysator und TEOA als Elektronendonator mit den Reaktionsschritten **I:** Lichtinduzierte Anregung, **II:** Reduktives Quenchen, **III:** Abspaltung des Liganden X, **IV:** CO₂ Koordination und zweiter Elektronenübertrag, **V:** Abspaltung von CO und Rekoordination von X⁻ oder eines Lösemittelmoleküls.

Die lichtinduzierte Anregung (**I**) des Photokatalysators wird gefolgt von reduktivem Quenchen durch einen Opferdonor (**II**) und Abspaltung des Liganden

X (III). Anschließend wird CO₂ koordiniert, nach einem zweiten Elektronenübertrag zu CO reduziert (IV) und der Katalysator zurückgewonnen (V). Im Gegensatz zu Re(I)-bipyridinen wurde die aktive Spezies im Falle von [Ir(mppy)(tpy)X]PF₆ mittels NMR Spektroskopie einem Hydrid zugeordnet. Der Grundzustand des gebildeten Metallhydrids zeigt entgegen anderen Metallhydriden keine Aktivität gegenüber der Reduktion von CO₂.^{73, 75} Ungeklärte Abschnitte des Katalysezyklus sind insbesondere der Ursprung des zweiten Elektronentransfers, sowie Deaktivierungsprozesse, welche die Lebensdauer des Katalysators limitieren. Das zweite Elektron kann entweder von TEOA, oder von einem reduzierten Photokatalysator in einem bimolekularen Prozess stammen. In Bezug auf die Deaktivierung deuten massenspektrometrische Untersuchungen von Ishitani *et al.* bisweilen auf die Bildung von inaktiven Komplex-Dimeren hin.

In diesem Zusammenhang lässt eine durch kovalente Verknüpfung generierte räumliche Nähe zwischen zwei Photokatalysatoren sowohl Aussagen über intermolekulare Elektronentransfers, als auch das Vorliegen von Dimer bildenden Deaktivierungsprozessen zu. Aus diesem Grund wird im Folgenden die vergleichende Untersuchung von mono- und bimetallischen Ir(III) Katalysatoren fokussiert.

7.1 Synthese und Charakterisierung der Photokatalysatoren

Im Hinblick auf die Multi-Elektronen-Reduktion von CO₂ ist die gegenüberstellende Betrachtung von mehrkernigen Katalysatoren und deren monometallischen Analoga eine geeignete Methode, um den Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen zwischen den aktiven Zentren zu ermitteln. Dies betreffend wurden die in Abbildung 11 gezeigten Ir(III) basierten Komplexsysteme **R1** - **R6** entwickelt.

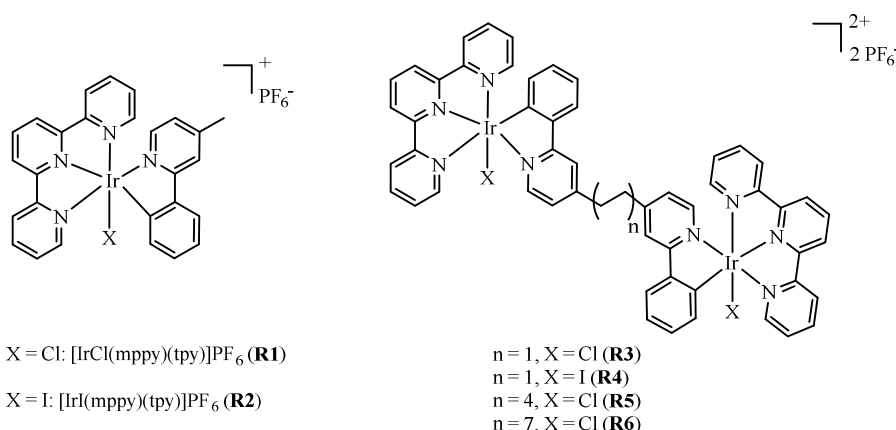
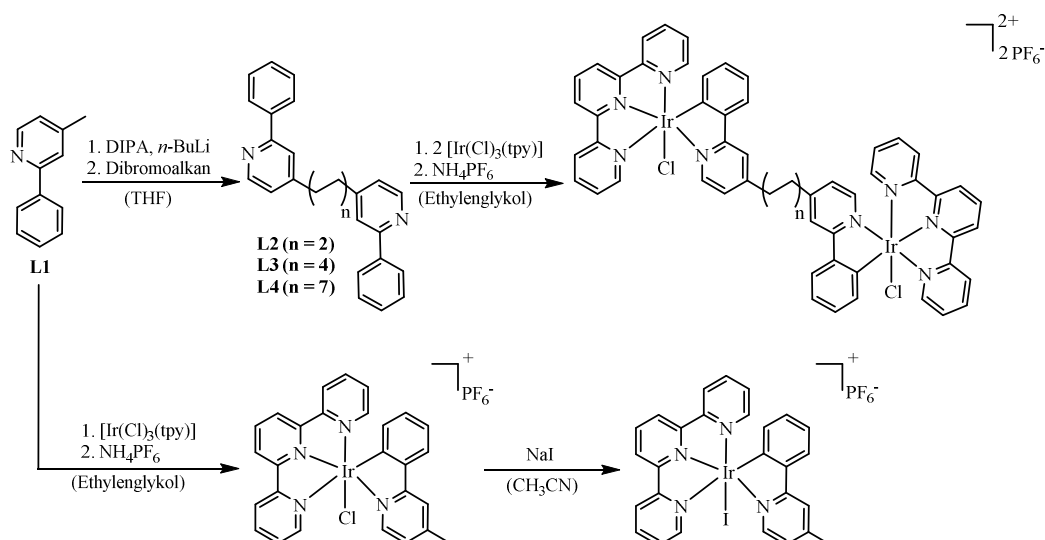


Abbildung 11: Mono- und bimetallische Ir(III) Katalysatoren **R1** – **R6**.

Es handelt sich bei den synthetisierten Katalysatoren um oktaedrische Strukturen, welche sich durch Koordination eines Terpyridin-, eines Phenylpyridin- und eines leicht zu dissoziierenden Liganden X (X = Cl, I) am Metallzentrum zusammensetzen. Dabei wird durch das chromophore System das gewünschte Absorptionsverhalten im sichtbaren Bereich erlangt, während durch Dissoziation des Liganden X eine Koordinationsstelle für CO₂ bereitgestellt wird. Die variierende Länge des verbrückenden Ligandengerüsts im Falle der zweikernigen Verbindungen **R3** - **R6** erlaubt eine genaue Untersuchung intermolekularer Prozesse in Abhängigkeit der räumlichen Nähe zweier Photokatalysatoren.

Die Synthese der neu entwickelten Komplexe basiert auf den literaturbekannten Verbindungen 4-Methyl-2-Phenylpyridin (**L1**) und dem Iridium-Precursor [Ir(Cl)₃tpy]. Die verbrückenden Liganden **L2** – **L4** werden durch Reaktion von *in situ* deprotoniertem 4-Methyl-2-Phenylpyridin mit den entsprechenden Dibromalkanen gewonnen. Die anschließende Komplexierung mit [Ir(Cl)₃tpy] führt in Ausbeuten von 42 – 75% zu den gezeigten Photokatalysatoren. Schließlich erfolgt

mit NaI in einer „Finkelstein“ ähnlichen Reaktion der Austausch des Chloro- gegen einen Iodo-Liganden (Schema 5).



Schema 5: Synthese mono- und bimetallischer Ir(III) Katalysatoren ausgehend von 4-Methyl-2-Phenylpyridin (L1), verbrückende Liganden (L2: n = 2, L3: n = 4, L4: n = 7)

Die Charakterisierung der Komplexe erfolgte mittels NMR Spektroskopie, ESI-MS, Elementaranalyse und durch Röntgenstrukturanalyse. Basierend auf den spektroskopischen Daten kann das Vorliegen geometrischer Isomere ausgeschlossen werden. Für Diffraktometermessungen geeignete Kristalle von **R1** wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Acetonlösung des Komplexes erhalten (Abbildung 12). Die Kristalle sind in einem monoklinischen Kristallsystem angeordnet und besitzen die Raumgruppe P2₁/n (no. 14). N3 des Terpyridin Liganden, N1 und C1 des 4-Methyl-2-Phenylpyridins, sowie der Chloro-Ligand bilden die koplanare Ebene, während N2 und N4 die axialen Positionen besetzen. Dies begründet sich in der strukturell bedingten meridionalen Koordination des Terpyridins. C11 besetzt selektiv die *trans*-Position zu C1. Kristallstrukturen der verbrückten Verbindungen **R3** - **R6** wurden aufgrund der erhöhten Freiheitsgrade nicht erhalten. Allerdings beweisen die NMR spektroskopischen Daten das Vorliegen der Komplexe in einer einzigen Konfiguration. Folglich wird die Anordnung des 4-Methyl-2-Phenylpyridin Liganden mit C1 in *trans* Position zu C11 postuliert.

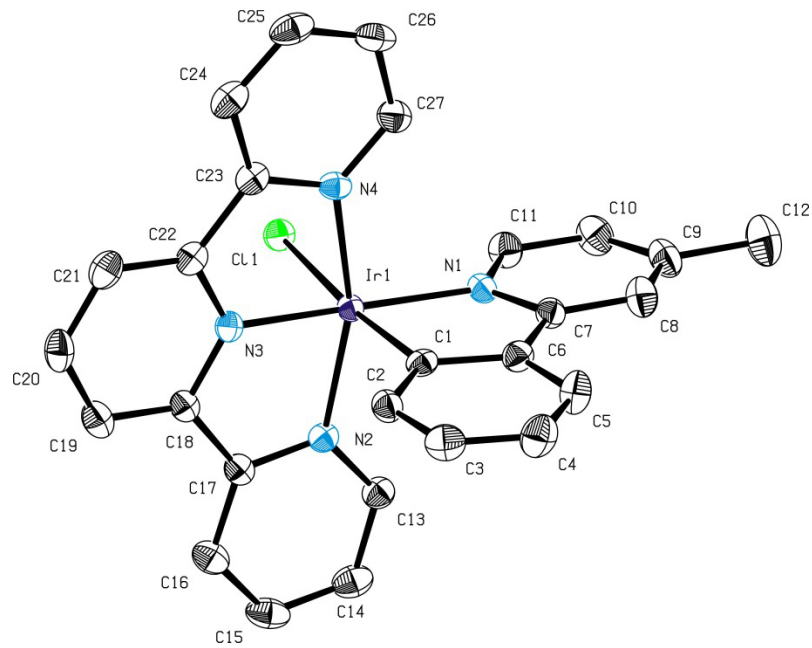


Abbildung 12: Kristallstruktur des kationischen Parts von Komplex R1. Wasserstoffatome, sowie das Lösemittelmolekül Aceton sind zur Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Relevante Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) sind: Ir1–Cl1 2.4626(8), Ir1–N1 2.066(2), Ir1–N2 2.050(3), Ir1–N3 1.952(2), Ir1–N4 2.043(3), Ir1–C1 2.014(3); Cl1–Ir1–N1 93.69(7), Cl1–Ir1–N2 92.97(7), Cl1–Ir1–N3 89.67(8), Cl1–Ir1–N4 87.67(7), Cl1–Ir1–C1 173.64(9), N1–Ir1–N2 101.23(10), N1–Ir1–N3 176.31(10), N1–Ir1–N4 98.25(10), N1–Ir1–Cl 80.01(11), N2–Ir1–N3 80.11(10), N2–Ir1–N4 160.43(10), N2–Ir1–Cl 89.14(10), N3–Ir1–N4 80.33(10), N3–Ir1–Cl 96.61(11), N4–Ir1–Cl 92.35(10).

7.2 Photophysikalische Eigenschaften

7.2.1 Absorption und Emission

Die photophysikalischen Eigenschaften der Komplexe **R1** – **R6** sind sehr ähnlich, sowohl in Bezug auf das Absorptions-, als auch das Emissionsverhalten (Abbildung 13, Tabelle 1). Die Absorptionsspektren sind von jeweils zwei $d\pi(\text{Ir}) - \pi^*(\text{tpy}, \text{ppy})$ ³MLCT Banden im Bereich von ca. 470 nm bis 506 nm geprägt. Bei 360 nm liegt zudem eine ¹MLCT Bande vor, sowie starke $\pi-\pi^*$ Übergänge im UV Bereich.^{73, 76-80} Bei gleicher Katalysatorkonzentration ergibt sich ein ca. verdoppelter Extinktionskoeffizient im Falle der bimetallicen Komplexe **3** - **6** aufgrund zweier Metallzentren pro Molekül Katalysator. Das Maximum der Fluoreszenz-Bande liegt bei allen Katalysatoren bei 562 – 563 nm.

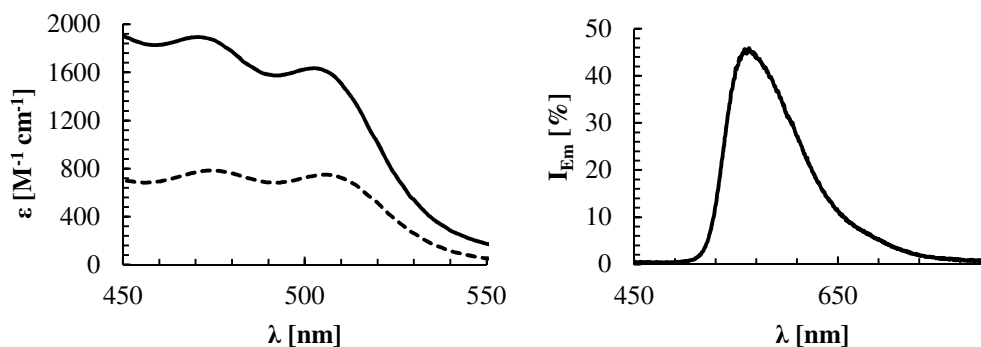


Abbildung 13: Photophysikalische Eigenschaften. Links: UV/Vis Absorptionsspektren von Komplex R1 (gestrichelte Linie) und Komplex R3 (durchgängige Linie), Rechts: Emissionsspektrum von Komplex R6, jeweils gemessen in Acetonitril.

Tabelle 1: Photophysikalische Eigenschaften der Komplexe R1 – R6 (0.9 mM), gemessen in Acetonitril.

Komplex	$\lambda(^3\text{MLCT})$ [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$])	$\lambda(^3\text{MLCT})$ [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$])	λ_{em} [nm]
R1	474 (783)	506 (749)	562
R2	471 (975)	505 (888)	562
R3	471 (1893)	503 (1633)	563
R4	471 (2219)	504 (1991)	562
R5	472 (1956)	505 (1732)	563
R6	474 (1973)	505 (1738)	563

7.2.2 Quencheffizienz und Lebensdauer des angeregten Zustands

Neben dem Absorptions- und Emissionsverhalten stellen die Quencheffizienz und die Lebensdauer des angeregten Zustands entscheidende Größen in Bezug auf die katalytische Aktivität von Photokatalysatoren dar. Die Ermittlung der Lebensdauer des angeregten Zustands erfolgt durch einen Laserpuls von wenigen Nanosekunden (10 ns) und anschließender Detektion der Fluoreszenz-Abklingkurve (Abbildung 14). Aus der zeitlichen Abnahme der Population des angeregten Zustands wird die Lebensdauer wie folgt bestimmt.

$$\frac{dn^*(t)}{dt} = -kn^*(t) + f(t)$$

Gleichung 6: Geschwindigkeitsgleichung zur Bestimmung der zeitlichen Abnahme des angeregten Zustands mit n^* = Anzahl angeregter Moleküle zum Zeitpunkt t , k = Geschwindigkeitskonstante aller Deaktivierungsprozesse, $f(t)$ = zeitlicher Verlauf der Anregung.

Hierbei ist n^* die Anzahl an angeregten Molekülen, k die Geschwindigkeitskonstante aller Deaktivierungskanäle und $f(t)$ beschreibt den zeitlichen Verlauf des Anregungsprozesses. Wird der Zeitpunkt der Anregung gleich Null ($t = 0$) gesetzt folgt:

$$\frac{dn^*(t)}{dt} = -n^*(t)k$$

Gleichung 7: Geschwindigkeitsgleichung zur Bestimmung der zeitlichen Abnahme des angeregten Zustands unter Vernachlässigung des zeitlichen Verlaufs der Anregung ($t = 0$).

Durch Integration ergibt sich Gleichung 8, wobei k^{-1} der Lebenszeit τ entspricht.

$$n^*(t) = n^*(0)e^{(-kt)} = n^*(0)e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Gleichung 8: Integrierte Geschwindigkeitsgleichung zur Bestimmung der zeitlichen Abnahme des angeregten Zustands.

Die berechneten Lebensdauern der angeregten Zustände von Komplex **R1** – **R6** sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die deutlich verkürzten Lebensdauern in nicht entgasen Lösemitteln resultierten aus Sauerstoff induziertem Quenchen.

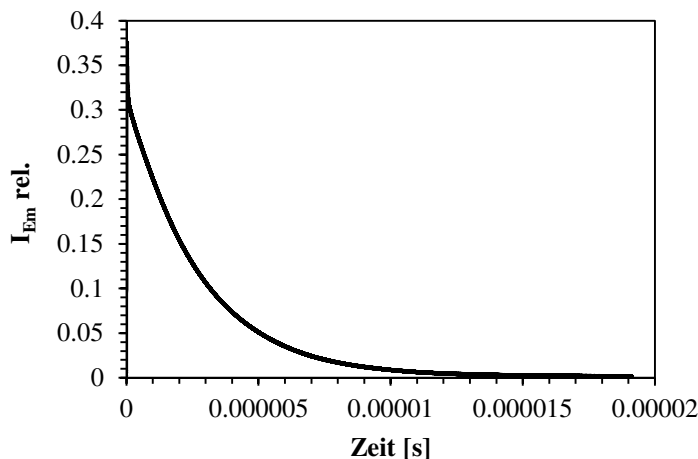


Abbildung 14: Abklingkurve des Laserpuls (10 ns) induzierten ³MLCT Zustands von [Ir(mppy)(tpy)Cl]PF₆ in entgasstem Acetonitril mit I_{Em} rel. = relative Emissionsintensität.

Tabelle 2: Lebensdauer des angeregten Zustands und Quencheffektivität der Chloro-substituierten Photokatalysatoren.

Komplex	$k_Q\tau^a$ [M ⁻¹]	τ^a [ns] (τ^b [ns])	k_Q^a [M ⁻¹ ns ⁻¹]
R1	524	820 (2690)	0,639
R3	733	865 (2481)	0,847
R5	468	775 (2537)	0,604
R6	527	830 (2183)	0,635

^a gemessen in Acetonitril

^b gemessen in entgasstem Acetonitril

Zur Bestimmung der Quencheffizienz wird die Fluoreszenzintensität der Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Quencherkonzentration detektiert (Abbildung 15). Durch Auftragen des Intensitätsverlusts gegen c (TEOA) wird schließlich der Stern-Volmer Plot erhalten, dessen Steigung mit der Stern-Volmer Konstante ($k_Q\tau$) korreliert (Abbildung 16).

Auffälligerweise sind die Quencheffektivitäten der Chloro-substituierten Komplexe bezüglich Komplex **R1** und den bimetallicen Verbindungen **R5** und **R6** mit langen Alkylbrücken im selben Bereich, während der Ethyl-verbrückte Komplex **R3** ein deutlich erhöhtes $k_Q\tau$ aufweist.

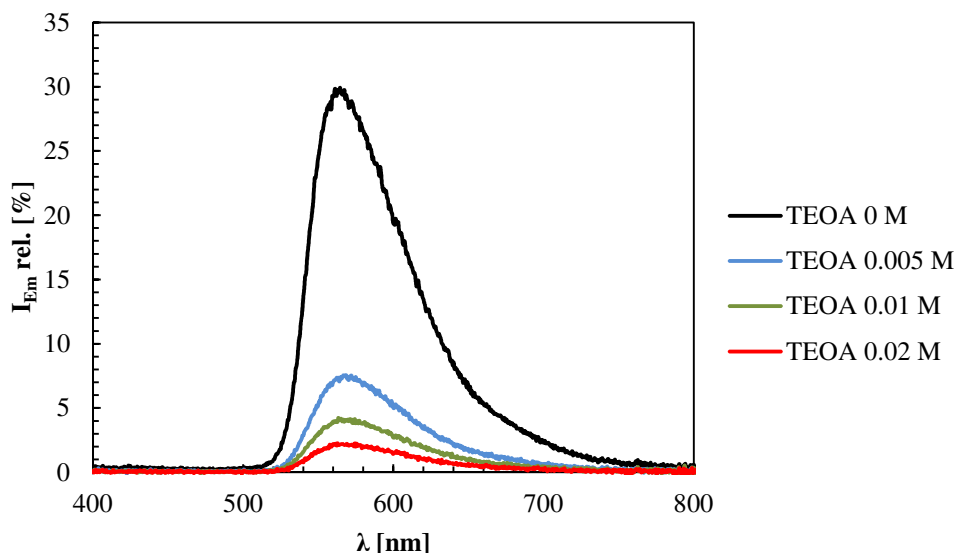


Abbildung 15: Intensität der Emission von Komplex R1 (1.8 mM) in Abhängigkeit von der Quencherkonzentration, Bestrahlungswellenlänge $\lambda = 365$ nm, 25 °C, I_{Em} rel. = relative Emissionsintensität.

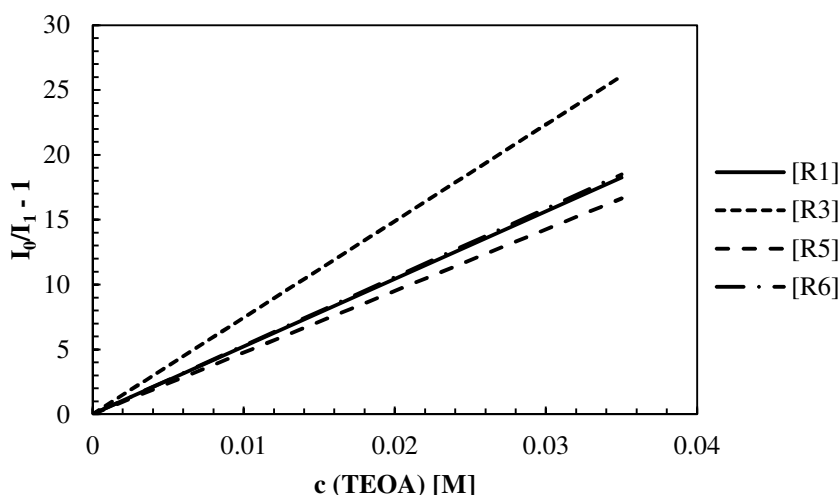
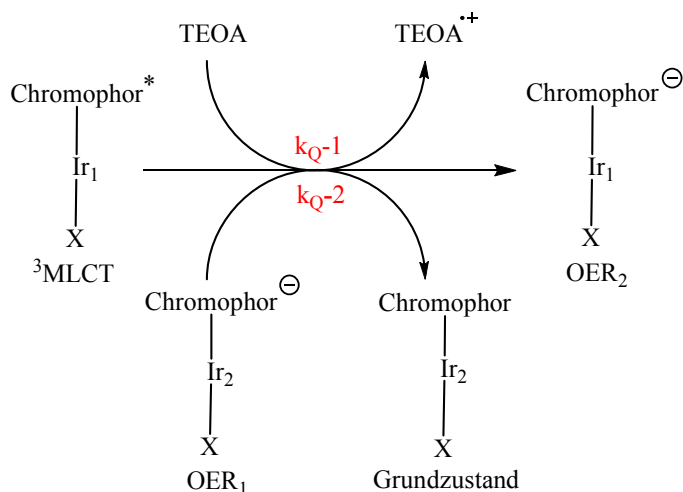


Abbildung 16: Stern-Volmer Plot von R1, R3, R5, R6. Fluoreszenz Stoßauslöschung mit TEOA, $\lambda = 365$ nm, 25 °C, $[R1] = 1.8$ mM, $[R3]$, $[R5]$, $[R6] = 0.9$ mM, I_0 = Emissionsintensität ohne TEOA, I_1 = Emissionsintensität in Anwesenheit von TEOA.

Eine unterschiedliche Quencheffizienz begründet sich entweder in ungleichen Lebensdauern des angeregten Zustands, oder in Differenzen der Quenchrates k_Q . In diesem Fall sind die Lebensdauern für alle gezeigten Katalysatoren im Bereich von zwei bis drei Mikrosekunden und haben daher keinen entscheidenden Anteil an den verschiedenen Quencheffizienzen. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Quenchraten von Komplex **R1** (**R5** und **R6**) und Komplex **R3** deutlich voneinander. Daraus lässt sich folgern, dass im Falle von Komplex **R3** neben dem TEOA bedingten Quenchevorgang noch ein weiterer Prozess zur Abregung des

angeregten Zustands beiträgt. Die erhöhte Anzahl an möglichen Vibrationsmoden gegenüber Komplex **R1** dient hierbei nicht als Erklärung, da sich diese vor allem in einer verkürzten Lebenszeit widerspiegeln würden. Zudem würde diese Erklärung auch bei den anderen bimetallicen Komplexen **R5** und **R6** greifen, die keine erhöhte Quencheffektivität aufweisen. Der entscheidende Unterschied von Komplex **R3** gegenüber den anderen Verbindungen ist die räumliche Nähe zwischen zwei katalytischen Zentren. Die kurze Ethyl-Brücke ermöglicht nach Erkenntnissen von Ishitani *et al.* einen intramolekularen Elektronentransfer, der als paralleler Quenchprozess zusätzlich zur Stoßauslöschung, bedingt durch TEOA, auftritt.⁶⁹ Diese Eigenschaft wird im Folgenden näher untersucht, da diese in starkem Kontrast zu Forschungsarbeiten von Bian *et al.* und Van Wallendael *et al.* steht, die Alkylketten eine isolierende Eigenschaft zusprechen.^{72, 81}



Schema 6: Möglichkeiten der Fluoreszenz-Stoßauslöschung im Falle von Komplex R3; oben: TEOA als Quencher, unten: OER einer zweiten Katalysatoreinheit als Quencher, mit $k_Q = k_{Q-1} + k_{Q-2}$.

7.3 Elektrochemie

Die Cyclovoltammetrie stellt ein wirkungsvolles Instrument zur Detektion von Redoxprozessen und den entsprechenden Redoxpotentialen innerhalb eines katalytischen Systems dar. Auf dieser Grundlage lassen sich Aussagen über die Elektronik, die Reaktivität, sowie die Reversibilität von Elektronenübergängen einer Verbindung treffen. In Abbildung 17 sind die Cyclovoltammogramme von Komplex **R1** und **R3** gezeigt. Beide Komplexe weisen drei Reduktionsstromspitzen (C1-C3) auf, während nur zwei anodische Gipfel beobachtet werden (A1 und A2). Die Redoxprozesse C1/A1 und C2/A2 zeigen eine Peak Separation von 60 bis 120 mV und sind hoch reversibel, wenn der negative Potentialbereich auf Werte bis -2.0 V vs. Fc⁺⁰ begrenzt ist (Tabelle 3).

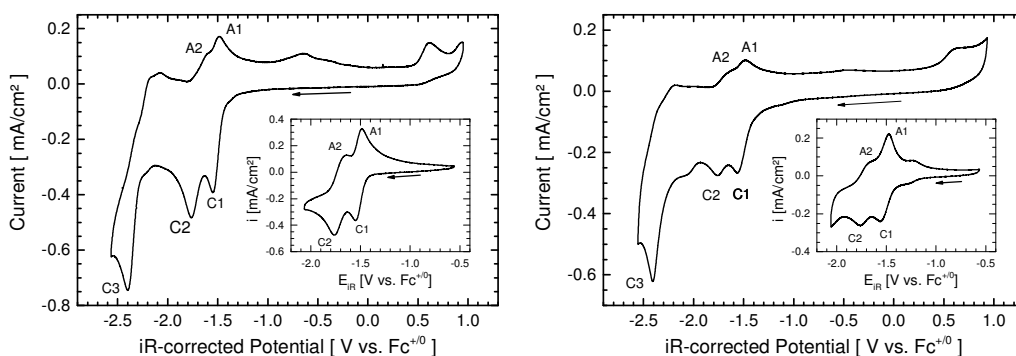


Abbildung 17: Cyclovoltammogramme von Komplex **R1** (1 mM, links) und Komplex **R3** (0.5 mM, rechts) gemessen in entgastem Acetonitril, TBABF₄ = Leitsalz, 25 °C, Scan Rate = 100 mV/s.

Tabelle 3: Elektrochemische Daten der Chloro-substituierten Komplexe **R1**, **R3**, **R5** und **R6**. Werte in Klammern bei verringertem Potentialbereich.

Komplex	$E_{1/2,1}$ [V]	ΔE [mV]	i_{pa}/i_{pc}	$E_{1/2,2}$ [V]	ΔE [mV]	i_{pa}/i_{pc}
R1	-1.52 (-1.52)	70 (60)	0.40 (0.85)	-1.68 (-1.70)	180 (120)	0.54 (0.92)
R3	-1.49 (-1.45)	40 (104)	0.22 (1.32)	(-1.63)	-125	(0.87)
R5	-1.51 (-1.53)	100 (52)	0.28 (1.14)	(-1.71)	-113	(1.00)
R6	-1.52 (-1.53)	86 (63)	0.49 (1.12)	-1.68 (-1.68)	131 (109)	0.68 (1.00)

Das LUMO beider Verbindungen entspricht dem π^* Molekülorbital von 2,2':6',2''-Terpyridin. Folglich korreliert der kathodische Gipfel C1 bei -1.5 V vs. Fc⁺⁰ mit der Ein-Elektronen-Reduktion des Terpyridin-Liganden, welcher die zusätzliche negative Ladung innerhalb des delokalisierten π -Systems effizient stabilisieren kann. Die hohe Reversibilität dieses Prozesses ist zusätzlich durch

die Verwendung des stark koordinierenden Lösemittels Acetonitril, welches das geformte Radikal zusätzlich stabilisiert, bedingt.^{81, 82} Bei ca. -1.7 V vs. Fc⁺⁰ erfolgt die Elektronenübertragung auf 4-Methyl-2-phenylpyridin. Daraus resultiert eine Zwei-Elektronen-reduzierte Komplex-Spezies mit jeweils einem delokalisierten Elektron pro Ligand. Die Reduktions-Stromspitze C3 entspricht der Zwei-Elektronen-Reduktion von Ir(III) zu Ir(I). Dieser Prozess hat die Abspaltung des Chloro-Liganden und schließlich den Zusammenbruch der Komplexverbindungen zur Folge. Die anodische Stromspitze bei ca. 0.6 V vs. Fc⁺⁰ wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten der Oxidation von Chlorid zugeordnet.⁸³ Organometallische Verbindungen mit α -Diimin Liganden weisen irreversible Oxidationsprozesse bei Potentialen von 0.9 bis 1.2 V vs. Fc⁺⁰ auf. Diese Prozesse sind in den vorliegenden Voltammogrammen nicht gezeigt, da das Potentialfenster auf Werte < 1 eingeschränkt ist, weil oberhalb die Oxidation des verwendeten Elektrolyten auftritt.

Interessanterweise tritt bei Komplex **R3** eine Verschiebung des Reduktionspotentials C1 hin zu niedrigerer Überspannung im Vergleich zu Komplex **R1** auf. Dieses Phänomen korreliert mit den Ergebnissen von Ishitani *et al.* bezüglich Ethyl-verbrückter Komplexe mit einem Ru(II) und einem Re(I) Metallzentrum.⁶⁹ Die Potentialbereichsverschiebung wurde hierbei als Folge einer intramolekularen Wechselwirkung zwischen den Zentren beschrieben. Das erste Reduktionspotential der bimetallischen Komplexe **R5** und **R6** korreliert mit Komplex **R1**. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die elektronische Kommunikation zwischen zwei Zentren nur im Fall der kurzen Ethyl-Brücke besteht, bei längeren Alkylketten aber verloren geht.

Wird die Elektrolytlösung mit CO₂ gesättigt erscheint ein neues Signal mit einem Anfangspotential bei -2.0 V vs. Fc⁺⁰ (Abbildung 18). Somit ist das benötigte Überpotential für die Reduktion von Kohlendioxid deutlich verringert, sowohl gegenüber der unkatalysierten Reduktion, als auch im Vergleich zu ähnlichen Re(I) basierten Systemen. In Summe erscheinen alle gezeigten Komplexe, neben ihrer photokatalytischen Aktivität gegenüber der Reduktion von CO₂ ebenfalls als effektive Katalysatoren in der Elektrochemie.

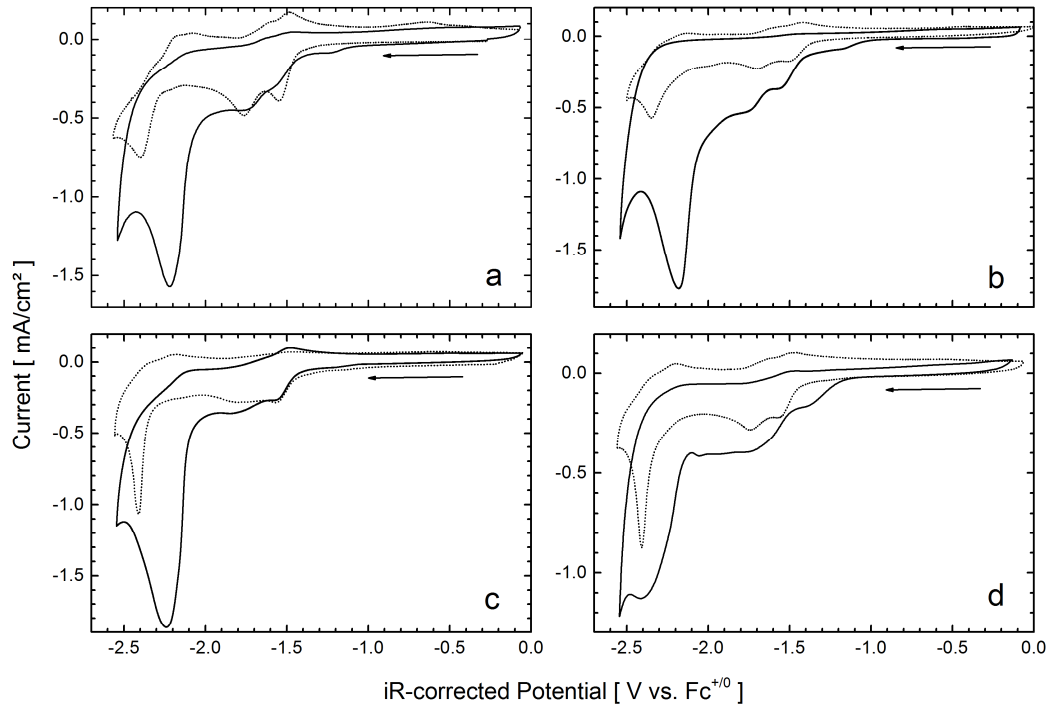


Abbildung 18: Cyclovoltammogramme der Komplexe R1 (a), R3 (b), R5 (c) und R6 (d), gemessen in CO₂ (durchgezogene Linie), TBABF₄ = Leitsalz, 25 °C, Scan Rate = 100 mV/s. CVe unter Argonatmosphäre (gepunktete Linie).

7.4 Katalytische Aktivität

Die Grundlage für eine effektive Photokatalyse wird durch die Bestrahlungsquelle bestimmt. Dabei sind insbesondere eine hohe Lichtintensität, eine lange Lebensdauer des Leuchtmediums, sowie eine hohe Leistungsstabilität wichtige Kriterien. So werden zum einen möglichst viele Katalysatorpartikel gleichzeitig angeregt und zum anderen eine ausreichende Reversibilität einzelner Versuche gewährleistet. Die beschriebenen Faktoren treffen in besonderem Maße auf Leuchtdioden (engl. LED) zu, welche selbst nach 70.000 Betriebsstunden noch über 90% ihrer Ausgangsleistung liefern und einen breiten Intensitätsbereich abdecken, der je nach Eingangsleistung reguliert werden kann (Luxeon K2-LED der Fa. *Philips Lumileds*). Weitere Vorteile von LEDs sind der günstige Einkaufspreis, sowie die Möglichkeit gezielt einzelne Wellenlängenbereiche, abgestimmt auf das jeweilige chromophore System, mit hoher Intensität einstrahlen zu können.

Die verwendete Lichtquelle besteht aus 2 x 4 LEDs mit einem Wellenlängenmaximum von 450 nm und einem maximalen Strom von einem Ampere je LED. Die Leuchtdioden sind unabhängig voneinander schalt- und regelbar. In Summe ergibt sich ein Stromstärkespektrum von 0.1 - 8 Ampere. Die kompakte Anordnung in zwei Reihen zu je vier LEDs ermöglicht eine hohe Bestrahlungsintensität selbst kleiner Flächen. Die Quantifizierung des Energieeintrags durch die LED Einheit und schließlich die Bestimmung des Photonenflusses und der Quantenausbeute wurde mittels Aktinometrie bestimmt (siehe Anhang).⁸⁴⁻⁸⁶

Das Standard-Photoexperiment zur Bestimmung der katalytischen Aktivität gegenüber der Reduktion von CO₂ erfolgt in einem 190 mL Schlenkrohr mit 5 mL Acetonitril als Lösemittel, 1 mL Triethanolamin (TEOA) als Elektronendonator und verschiedenen Konzentrationen an Katalysator. Die Reaktionslösung wird entgast und mit CO₂ gesättigt. Anschließend finden die Bestrahlung der Lösung bei 450 nm, sowie die Probenahme in definierten zeitlichen Intervallen statt. Gasförmige Produkte werden mittels GC-TCD detektiert, während die flüssige Phase mit GC und NMR-Spektroskopie untersucht wird.

Im Falle von Re(I)-bipyridinen wurde eine starke Korrelation zwischen der Katalysatorkonzentration und der katalytischen Aktivität für die Reduktion von

CO₂ gefunden.⁶³ Dies begründet sich in zwei gegenläufigen Prozessen. Bei niedriger Katalysatorkonzentration liegt ein monometallischer Reaktionspfad vor, bei welchem TEOA als Elektronendonator für beide Elektronen fungiert. Der Einfluss intermolekularer Prozesse ist an dieser Stelle vernachlässigbar klein und die katalytische Aktivität wird vorwiegend durch die Dissoziationsgeschwindigkeit des Liganden X bestimmt, wobei eine bereitwillige Dissoziation zu hohen Quantenausbeuten führt. Im Gegensatz dazu haben hohe Katalysatorkonzentrationen einen bimetallichen Mechanismus zur Folge, bei welchem bevorzugt die OER als Elektronenquelle für den zweiten Elektronentransfer dient. In diesem Fall ist die Quantenausbeute insbesondere von der Lebensdauer der OER abhängig, während eine hohe Dissoziationsgeschwindigkeit des Liganden X kontraproduktiv ist.⁶³ Basierend auf diesen Ergebnissen erfolgte die Untersuchung der einkernigen Ir(III) Komplexe **R1** und **R2**. Bei einer Konzentration von 0.9 mM zeigt Komplex **R1** die höchste Aktivität mit einer Quantenausbeute von 18%, bezogen auf die CO Entwicklung ($\Phi_{CO} = 0.18$). Komplex **2** mit einem leicht zu dissoziierenden Iodo-Liganden besitzt hingegen bei gleicher Konzentration eine deutlich verringerte Quanteneffizienz von $\Phi_{CO} = 0.07$, obwohl der Extinktionskoeffizient von **R2** den von Komplex **R1** übertrifft (Tabelle 1). Wie in Abbildung 19 zu sehen ist, gleichen sich die Quantenausbeuten beider Verbindungen bei geringerer Katalysatorkonzentration (0.34 mM) an. Dies begründet sich darin, dass der Einfluss des bimetallichen Reaktionspfads abnimmt, während sich die hohe Dissoziationsgeschwindigkeit des Iodo-Liganden bei geringer Katalysator-Konzentration aktivitätssteigernd auswirkt. Daraus lässt sich ein dem Re(I)-bipyridin sehr ähnliches Reaktionsverhalten ableiten, wobei im Falle räumlicher Nähe zwischen zwei aktiven Zentren (entsprechend hoher Kat. Konzentration) bevorzugt die OER als Elektronendonator für den zweiten Elektronenübertrag anstelle von TEOA agiert.

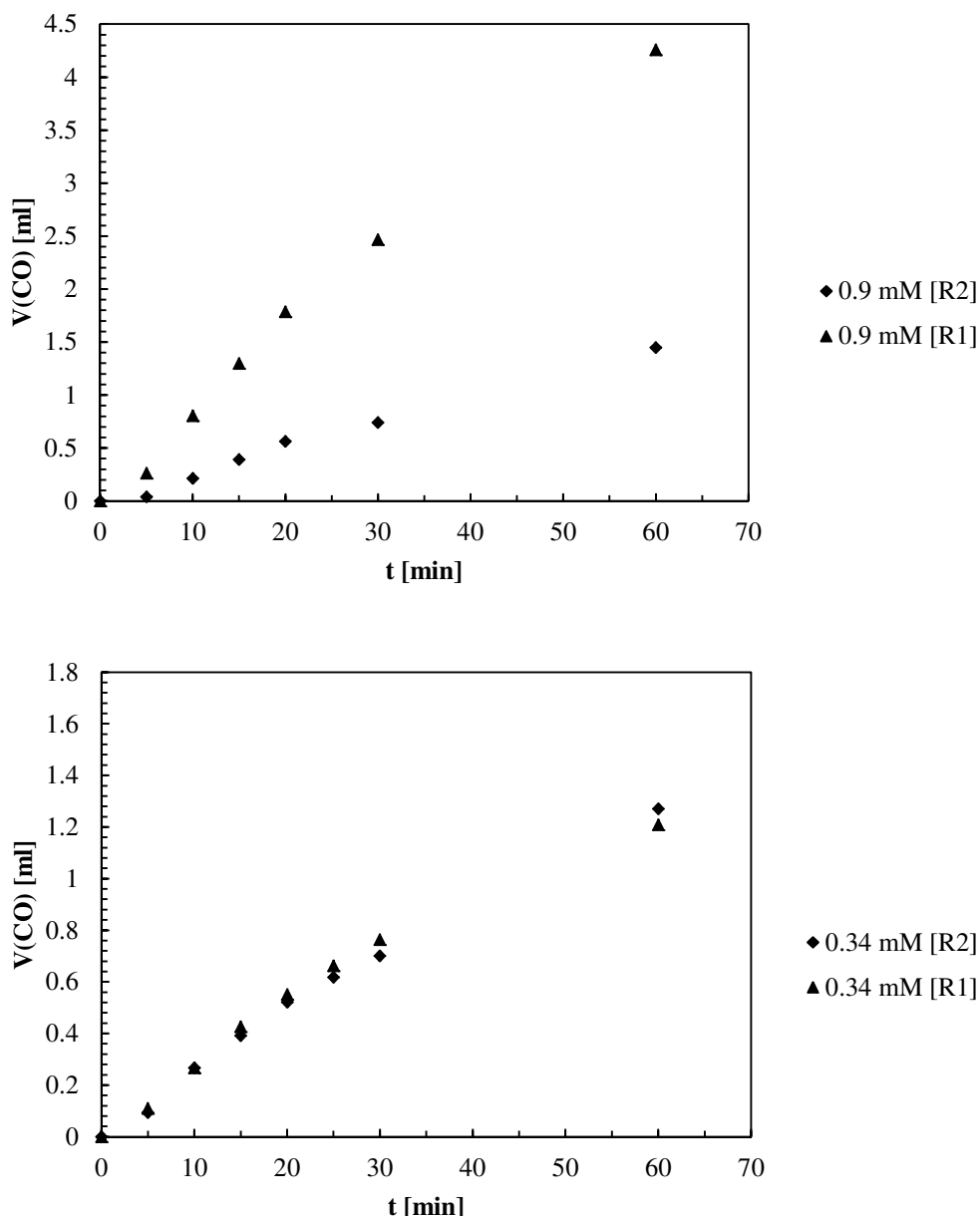


Abbildung 19: Photokatalysierte CO Entwicklung in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration (Katalysatoren R1 und R2), 5 mL CH₃CN, 1 mL TEOA, CO₂-Atmosphäre, Lichtintensität = 3.35×10^{-7} Einstein s⁻¹, 450 nm, 25 °C.

Infolgedessen wurden für die zweikernigen Komplexverbindungen **R3** – **R6** erhöhte Quantenausbeuten erwartet. Jedoch wurde trotz der künstlich generierten Nähe der Metallzentren keine Aktivitätssteigerung gegenüber den mononuklearen Analoga beobachtet. Bei einer Konzentration von 0.34 mM übertrifft die TOF von **R1** den Ethyl-verbrückten Komplex **R3** um das Dreifache. Hingegen bewegen sich die Aktivitäten von Komplex **R5** und **R6** mit ihren längeren Alkylketten im selben Bereich wie Katalysator **R1** (Tabelle 4, Abbildung 20).

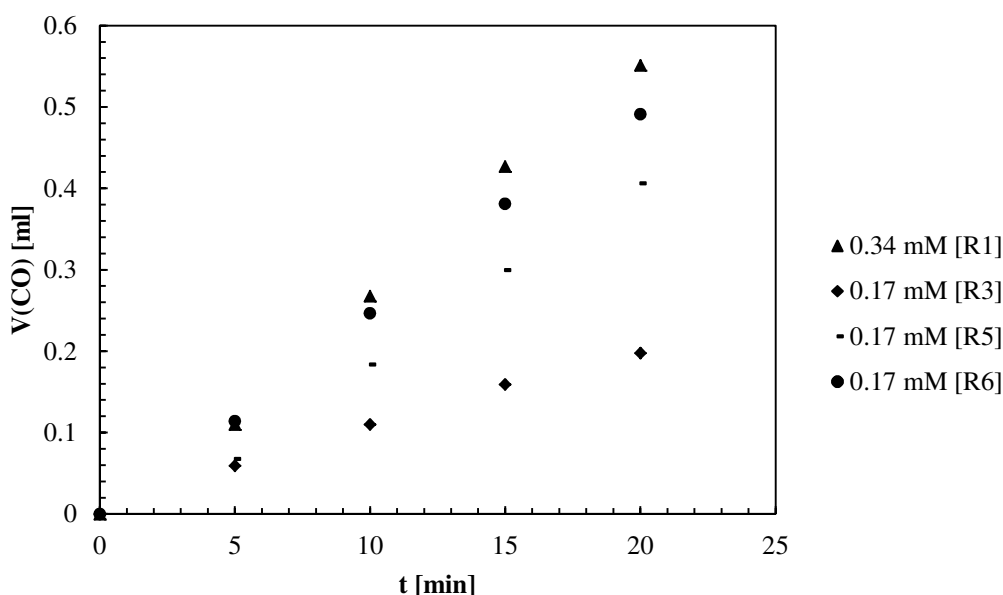


Abbildung 20: Photokatalysierte CO Entwicklung in Abhängigkeit des Katalysators, 5 mL CH₃CN, 1 mL TEOA, CO₂-Atmosphäre, Lichtintensität = 3.35×10^{-7} Einstein s⁻¹, 450 nm, 25 °C.

Diese Ergebnisse deuten, entsprechend den Abschnitten 7.2 und 7.3 darauf hin, dass im Falle der kurzen Ethyl-Brücke intramolekulares Quenchen auftritt. Durch den Elektronenübertrag von einer OER zu einem angeregten Zustand wird, wie in Schema 6 gezeigt, ein Grundzustand sowie eine OER gebildet. In Summe wirkt sich dieser Prozess somit negativ auf den Katalysezyklus aus, weil bei gleichbleibender Konzentration an OER aus einem angeregten Zustand ein Grundzustand erzeugt wird. Im Falle der Komplexe **R5** und **R6** verhindern die längeren Alkylketten den Elektronentransfer zwischen den Metallzentren und die erhaltenen Quantenausbeuten entsprechen nahezu der unverbrückten Verbindung **R1**. Geringe Unterschiede in der Aktivität werden auf die erhöhte Sterik der verbrückten Komplexe zurückgeführt. Tabelle 4 fasst die Aktivitäten, einschließlich TONs, TOFs und Quantenausbeuten der Komplexe **R1** - **R6** zusammen. Nach einer anfänglich linearen Steigung des CO Volumens/Zeit nimmt die Aktivität im Folgenden kontinuierlich ab und kommt schließlich zum Erliegen (Abbildung 21). Dies begründet sich nicht aufgrund sinkender Edukt-Konzentrationen, sondern ist auf Deaktivierungsprozesse des Katalysators zurückzuführen. Ishitani *et al.* machen hierbei insbesondere die Dimerisierung von zwei Photokatalysatoren verantwortlich.⁷³

Tabelle 4: TONs, TOFs und Quantenausbeuten der Komplexe R1 – R6, 5 mL CH₃CN, 1 mL TEOA, CO₂-Atmosphäre, Lichtintensität = 3.35 x 10⁻⁷ Einstein s⁻¹, 450 nm, 25 °C.

Komplex	Konzentration [mM]	TON^a	TOF [h⁻¹]	Φ_{CO}^b
R1	0.34	33	35	18
R2	0.34	54	32	7
R3	0.17	41	12	6
R4	0.17	68	22	4
R5	0.17	46	25	14
R6	0.17	42	29	16

^a berechnet pro Ir(III) Zentrum^b bestimmt bei 0.9 mM an Ir(III) Zentren

Auffälligerweise ist die Lebensdauer der bimetallischen- im Vergleich zu den mononuklearen Komplexen deutlich länger. Aus diesem Grund ist hier der Gesamtumsatz an CO₂ bei gleicher Anzahl aktiver Zentren höher. Die vorgestellten Komplexe erreichen TONs bis 68 pro Ir(III) Zentrum und zählen somit zu den langlebigsten Ir(III) Photo-Katalysatoren, die bis heute publiziert wurden. Die kovalente Verknüpfung erhöht offensichtlich die Resistenz gegenüber Deaktivierungsvorgängen (Abbildung 21). Hierbei ist die Dimerisierung zweier Photokatalysatoren als vorwiegender Deaktivierungsprozess zunächst eine plausible Erklärung, da aufgrund der erhöhten Sterik und der eingeschränkten Beweglichkeit verknüpfter Katalysatormoleküle die Dimer formende Bindungsbildung als unwahrscheinlich erscheint. Photoexperimente mit variierender Konzentration der Katalysatoren ergeben allerdings zunehmende TONs bei steigender Katalysatorkonzentration (Tabelle 5). Somit ist die Theorie der Dimerisierung als Haupt-Deaktivierungskanal entkräftet. Vielmehr scheint eine Komponente im Reaktionsgemisch als Katalysatorgift zu wirken. Der Ausgangspunkt der Deaktivierung, sowie die deaktivierende Komponente im Reaktionsgemisch werden in Abschnitt 7.6 näher untersucht.

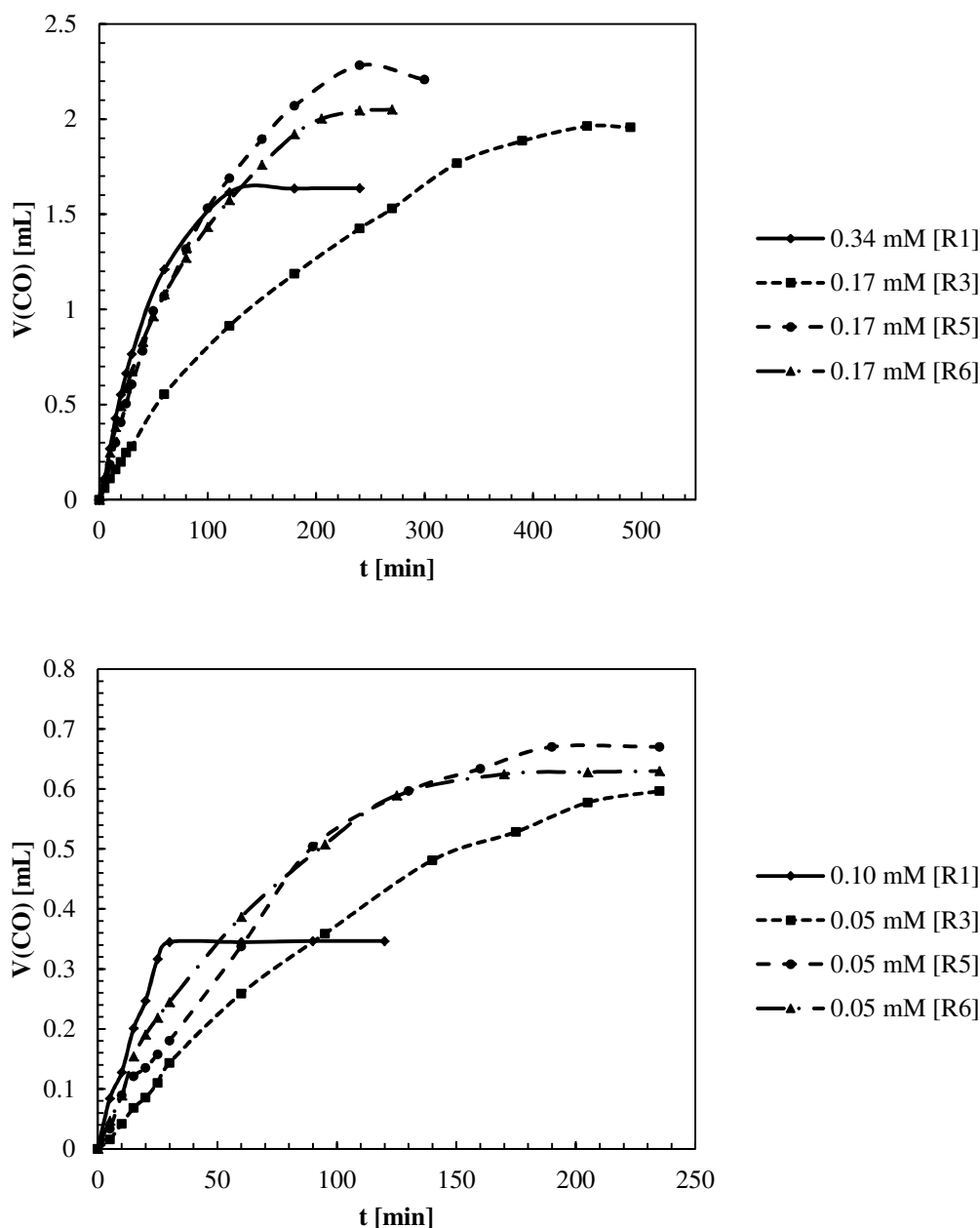


Abbildung 21: Photokatalysierte CO Entwicklung in Abhängigkeit des Katalysators, 5 mL CH₃CN, 1 mL TEOA, CO₂-Atmosphäre, Lichtintensität = 3.35×10^{-7} Einstein s⁻¹, 450 nm, 25 °C.

Tabelle 5: TONs bei variierender Konzentration an Ir(III) Zentren, 5 mL CH₃CN, 1 mL TEOA, CO₂-Atmosphäre, Lichtintensität = 3.35×10^{-7} Einstein s⁻¹, 450 nm, 25 °C.

Komplex	TON [0.06 mM] ^a	TON [0.10 mM] ^a	TON [0.15 mM] ^a	TON [0.34 mM] ^a
R1	20	25	27	33
R3	22	39	41	41
R5	12	16	33	46
R6	18	28	31	42

^aTON berechnet pro Ir(III) Zentrum

7.5 Entwicklung eines dreikernigen Ir(III) Katalysators

Zur weiteren Charakterisierung der beobachteten intramolekularen Elektronenübertragung im Falle Ethyl-verbrückter Katalysatoren wurde der trinukleare Katalysator **R7** entwickelt und den Komplexen **R1** und **R3** gegenübergestellt (Abbildung 22). Der Fokus der Untersuchungen liegt insbesondere auf der Fragestellung, inwieweit die elektronische Kommunikation zwischen den Photokatalysatoren in Zusammenhang mit der resultierenden Aktivität für die licht-induzierte CO₂-Reduktion steht.

Komplex **R7** wird ausgehend von [Ir(Cl)₃(tpy)] und dem dreiarmigen Brückenligand **L5** gebildet, wobei die Synthese von **L5** nach Zysman-Colman *et al.* in fünf Stufen erfolgt (Experimenteller Teil).⁸⁷ Die dreiarmige Struktur des Ligandengerüsts bietet die Möglichkeit die mechanistischen Einblicke in den intramolekularen Quenchvorgang zu vertiefen. Dies begründet sich in der Verknüpfung der aktiven Zentren über zwei Ethyl-Brücken und eine zentrale Benzoleinheit, wodurch eine im Vergleich zu Komplex **R3** geschwächte intramolekulare Wechselwirkung resultiert.

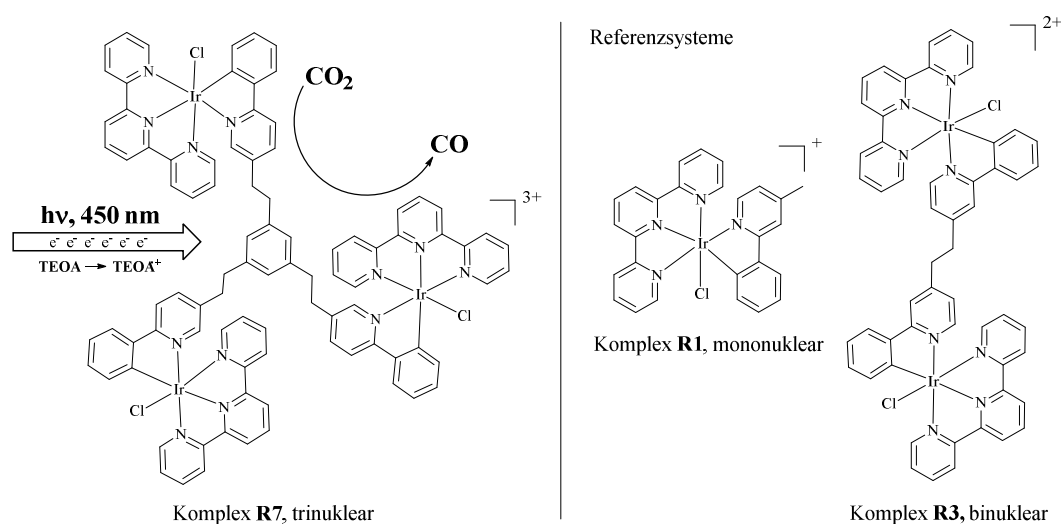


Abbildung 22: Links: Komplex **R7** mit dreiarmigem Ligand (**L5**) + schematische Darstellung der Reaktionsbedingungen für die Photokatalyse. Rechts: Referenzsysteme **R1** und **R3**.

7.5.1 Photophysikalische Eigenschaften von Komplex **R7**

Das Absorptions- und Emissionsverhalten von Komplex **R7** entspricht den Referenzsystemen **R1** und **R3**. In Tabelle 6 werden die charakteristischen Absorptions- und Emissionsmaxima, sowie die Extinktionskoeffizienten zusammengefasst. Die Quencheffizienz wurde, wie unter Abschnitt 7.2 beschrieben, mittels Stern-Volmer Plot ermittelt. Das intensivste Quenchen wird bei Komplex **R3** beobachtet, während $k_Q\tau$ von Komplex **R1** den geringsten Wert einnimmt (Tabelle 6, Abbildung 23).

Tabelle 6: Photophysikalische Eigenschaften von Komplex R7 gegenüber den Referenzsystemen R1 und R3.

Komplex	$\lambda(^3\text{MLCT})$ [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) ^{a,b}	$\lambda(^3\text{MLCT})$ [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) ^{a,b}	λ_{em}^a [nm]	$k_Q\tau^a$ [M^{-1}]	τ^a [ns] (τ^c [ns])	k_Q^a [$\text{M}^{-1} \text{ns}^{-1}$]
R1	474 (783)	506 (749)	562	524	820 (2690)	0.639
R3	471 (946)	503 (816)	563	733	865 (2481)	0.847
R7	474 (875)	505 (815)	563	610	863 (2748)	0.707

^a gemessen in Acetonitril,

^b bestimmt pro Ir(III) Zentrum,

^c gemessen in entgastem Acetonitril

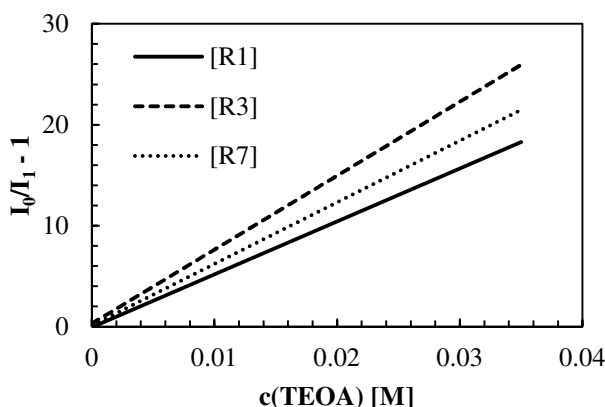


Abbildung 23: Stern-Volmer Plot von R1, R3 und R7. Fluoreszenz Stoßauslöschung mit TEOA, $\lambda = 365$ nm, 25 °C, $c(\text{Kat}) = 1.8$ mM, I_0 = Emissionsintensität ohne TEOA, I_1 = Emissionsintensität in Anwesenheit von TEOA.

Die Quencheffektivität von Komplex **R7** liegt wie erwartet zwischen den Werten der Referenzsysteme. Dies begründet sich durch den zunehmenden Beitrag elektronischer Wechselwirkungen zwischen den aktiven Zentren von Komplex **R1**

über **R7** zu **R3**. Während Komplex **R1** im Gegensatz zu den multinuklearen Systemen keine elektronische Kommunikation aufweist, ermöglichen die Ethyl-Spacer sowohl in Komplex **R3** als auch in Komplex **R7** intramolekulares Quenchen. Da die Katalysator-Zentren bei Komplex **R7** durch zwei Ethyl-Brücken (plus zentrales Benzol) voneinander getrennt sind, ist die Wechselwirkung gegenüber Komplex **R3** allerdings gemindert.

7.5.2 Katalytische Aktivität von Komplex **R7**

Die katalytische Aktivität von Komplex **R7** und den Referenzsystemen **R1** und **R3** ist in Abbildung 24 gezeigt. Alle drei Verbindungen katalysieren selektiv die Zwei-Elektronen-Reduktion von CO₂ zu CO. Jedoch bestehen deutliche Unterschiede bei den TOFs und TONs (Tabelle 7).

Bei einer Katalysator-Konzentration von 0.34 mM Ir(III) Zentren wird mit Komplex **R1** eine TOF von 35 h⁻¹ erreicht, während Komplex **R3** einen Wert von 12 h⁻¹ aufweist. Auffallend liegt die TOF von **R7** genau zwischen den Werten der Referenzsysteme. Unter Berücksichtigung der nahezu identischen photophysikalischen Eigenschaften von **R7** gegenüber den Referenz-Verbindungen wird an dieser Stelle der enge Zusammenhang zwischen der katalytischen Aktivität und dem zuvor beschriebenen intramolekularen Quenchprozess deutlich. In Summe lässt sich die Aussage treffen, dass die Quantenausbeute mit zunehmender elektronischer Wechselwirkung der aktiven Zentren sinkt. Dies entspricht den unter 7.4 beschriebenen Ergebnissen.

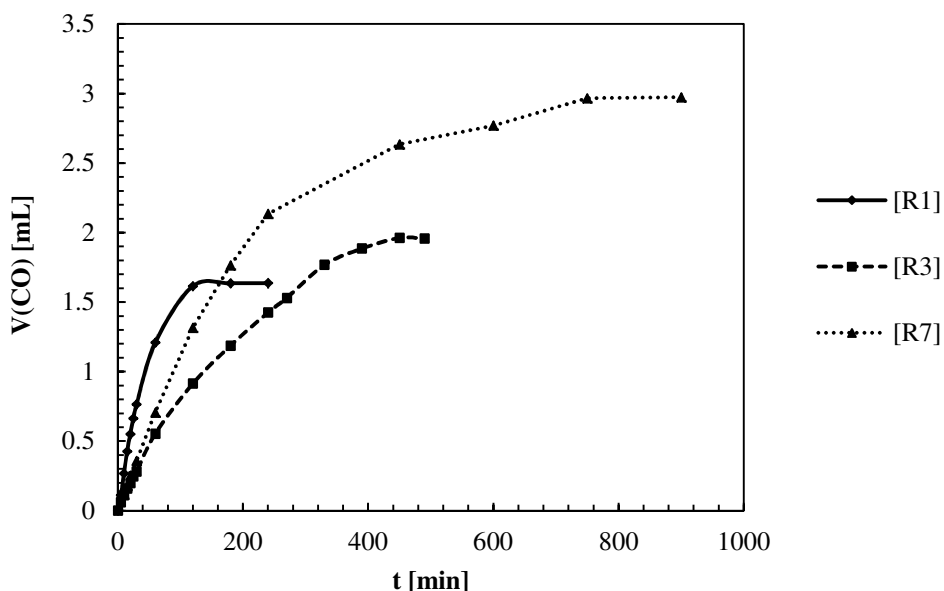


Abbildung 24: Photokatalysierte CO Entwicklung in Abhängigkeit des Katalysators, 5 mL CH₃CN, 1 mL TEOA, CO₂-Atmosphäre, Lichtintensität = 3.35 x 10⁻⁷ Einstein s⁻¹, 450 nm, 25 °C.

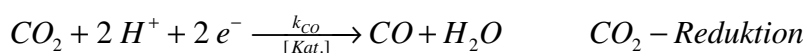
Tabelle 7: TONs, TOFs und Quantenausbeuten der Komplexe **R1**, **R3** und **R7**. 5 mL CH₃CN, 1 mL TEOA, CO₂-Atmosphäre, Lichtintensität = 3.35 x 10⁻⁷ Einstein s⁻¹, 450 nm, 25 °C.

Komplex	Konzentration [mM] ^a	TON ^a	TOF [h ⁻¹] ^a	Φ _{CO} ^b
R1	0.34	33	35	18
R3	0.34	41	12	6
R7	0.34	62	15	10

^a berechnet pro Ir(III) Zentrum^b bestimmt bei 0.9 mM an Ir(III) Zentren

Die Ermittlung umgesetzter CO₂ Moleküle pro Molekül Katalysator ergibt eine signifikante Steigerung der TON von Komplex **R1** < **R3** < **R7**. Im Detail wird für Katalysator **R7** gegenüber dem monometallischen Komplex **R1** bei gleicher Konzentration an Ir(III) Zentren eine Verdopplung der TON beobachtet. Dabei scheint sich neben sterischen Einflüssen auch die Brückenliganden bedingte elektronische Situation auf die Lebensdauer des Katalysators auszuwirken. Durch den ermöglichten Elektronentransfer durch die Ethyl-Brücke kann sich das angeregte Elektron im Brückenliganden verteilen und die OER (Radikal-Spezies) wird stabilisiert. Insbesondere Deaktivierungskanäle, die auf der Reaktion der OER mit anderen in der Reaktionslösung befindlichen Radikalen (zweite OER → Dimerisierung, TEOA[•] [α-Aminoradikal, β-Aminoradial,...]...) beruhen, werden durch diese Elektronenverteilung abgeschwächt. Zudem wurde anhand von Re(I)-Katalysatoren gezeigt, dass neben der deaktivierenden Radikal-Rekombination von OER und TEOA[•] auch die Elektronenübertragung von TEOA[•] auf ein katalytisches Zentrum im elektronischen Grundzustand möglich ist.^{62, 88-90} Dieser milde Weg der Radikal-Auslöschung tritt bevorzugt auf, wenn die katalytischen Zentren in räumlicher Nähe zueinander angeordnet sind und erklärt somit ebenfalls die erhöhte TON im Falle des dreikernigen Komplexes **R7**.

Im Wesentlichen resultiert die TON aus den beiden Größen, Katalysator-Aktivität und Katalysator-Deaktivierung, mit den jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten k_{CO} und k_{De} (Schema 7).



Schema 7: Illustration der TON bestimmenden Reaktionsprozesse.

Während ein hohes k_{CO} bei konstanter k_{De} zu einer Steigerung der TON führt, folgt aus einer Zunahme von k_{De} der direkte Rückgang der TON. Aus der hohen TOF von Katalysator **R1** in Verbindung mit einer geringen TON folgt, dass k_{De} hier verhältnismäßig groß ist. Im Gegensatz dazu ergibt sich für **R7** ein deutlich verlangsamer Deaktivierungsprozess, da trotz kleinerem k_{CO} gegenüber **R1** der doppelte Gesamtumsatz an CO₂ erreicht wird. Die zugrunde liegenden Deaktivierungskanäle werden im folgenden Abschnitt 7.6 diskutiert.

7.6 Deaktivierungsprozesse

Während die Komplexe **R1** – **R7** mit Quantenausbeuten bis 20% eine hohe Aktivität im linearen Anfangsbereich der Katalyse aufweisen, sind die TONs, entsprechend der Lebensdauer des Katalysators, nicht ausreichend für eine effiziente Umsetzung an Kohlendioxid. Dieser zentrale Nachteil obliegt allen bislang entwickelten Systemen im Bereich der photokatalytischen Reduktion von CO₂. Aus diesem Grund wird im Folgenden der Ansatz verfolgt, die für die Deaktivierung anfällige Katalysatorspezies zu ermitteln, sowie die primären Deaktivierungspfade aufzudecken. Im Wesentlichen kommen als Katalysatorgifte CO₂, die steigende CO-Konzentration und TEOA, beziehungsweise reaktive Oxidationsprodukte des Elektronendonors in Frage. Zur Aufklärung der deaktivierenden Spezies wurden entsprechend Abbildung 25 bzw. Tabelle 8 Photoexperimente mit variierender Vorbehandlung durchgeführt und die CO Entwicklung *via* GC-TCD detektiert.

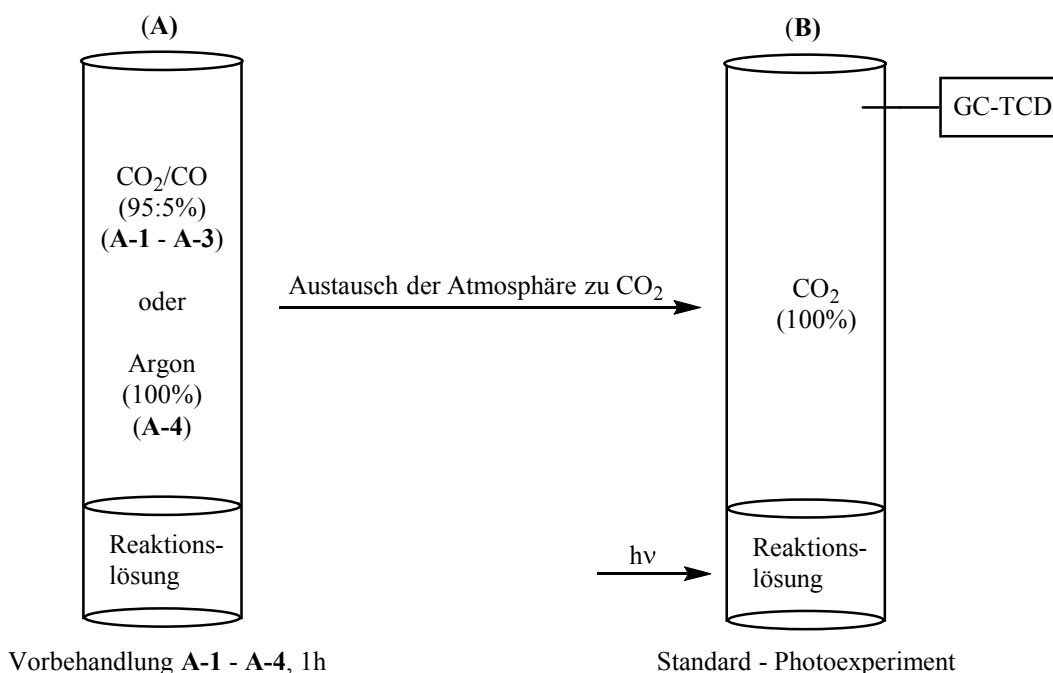


Abbildung 25: Verfahren zur Aufdeckung der deaktivierenden Spezies. (A) entspricht den verschiedenen Vorbehandlungen, (B) entspricht dem Standard-Photoexperiment mit Komplex R1 (0.34 mM), 5 mL CH₃CN, 1 mL TEOA, Lichtintensität = 3.35×10^{-7} Einstein s⁻¹, 450 nm, 25 °C.

Tabelle 8: Verschiedene Vorbehandlungen (A) der Photoexperimente zur Aufdeckung der deaktivierenden Spezies mit Komplex R1 (0.34 mM), 5 mL CH₃CN, 1 mL TEOA, Lichtintensität = 3.35 x 10⁻⁷ Einstein s⁻¹, 450 nm, 25 °C.

Vorbehandlung	Atmosphäre	Bestrahlung	TEOA	Deaktivierung während A
A-1	CO ₂ /CO (95:5%)	ohne	x	Nein
A-2	CO ₂ /CO (95:5%)	x	x	x
A-3	CO ₂ /CO (95:5%)	x	ohne	Nein
A-4	Argon (100%)	x	x	x

Für die einstündige Vorbehandlung wird zunächst Komplex **R1** (0.34 mM) in 5 mL Acetonitril gelöst. Anschließend wird die Atmosphäre eingestellt. Die Zugabe von TEOA und die Bestrahlung der Reaktionslösung erfolgen abhängig von der Vorbehandlung (**A-1** – **A-4**) entweder sofort, oder erst während des Standard-Photoexperiments (**B**). Nach beendeter Vorbehandlung wird die Atmosphäre zu 100% CO₂ ausgetauscht und **B** durchgeführt.

Die Vorbehandlung **A-1** unter einer CO₂/CO (95:5%) Atmosphäre mit TEOA führt zu keiner Veränderung der Aktivität beim anschließenden Photoexperiment (**B**). Im Gegensatz dazu wird bei gleichen Reaktionsbedingungen unter Bestrahlung (**A-2**) eine deutlich reduzierte Aktivität festgestellt. Dies lässt darauf schließen, dass die Anregung des Katalysators Voraussetzung für die ablaufende Deaktivierung ist. Wird bei der Vorbehandlung kein TEOA zugesetzt (**A-3**) folgt wiederum eine dem reinen Standard-Photoexperiment entsprechende Aktivität. Folglich ist nicht der angeregte Zustand des Katalysators der Ausgangspunkt für die Deaktivierung, sondern die OER, bzw. Folgeprodukte der OER durch z.B. die Dissoziation des Liganden X, oder erneute licht-induzierte Anregung. Vergleicht man die Aktivitäten der Chloro-koodinierten Komplexe **R1** und **R3** mit den Iodo-koodinierten Katalysatoren **R2** und **R4** wird diese Annahme bestärkt (Abbildung 26). Durch die bereitwillige Dissoziation des Iodo-Liganden wird die Lebensdauer der OER verkürzt und folglich die TON der entsprechenden Katalysatoren **R2** und **R4** erhöht. Wird die Vorbehandlung unter Argonatmosphäre (**A-4**) durchgeführt folgt wiederum eine deutlich reduzierte Aktivität beim Photoexperiment. Anhand dieses Experiments lassen sich CO₂ und CO als deaktivierende Reagenzien ausschließen. Zusätzlich zeigt sich, aufgrund oben genannter Korrelation zwischen der Katalysatorkonzentration und den TON-Werten, eine Dimerisierung ausgehend von der OER als vernachlässigbarer Prozess. In Summe scheint die

Reaktion reaktiver Oxidationsprodukte von TEOA mit der OER (bzw. Folgeprodukten der OER) als wahrscheinlichster Deaktivierungskanal.

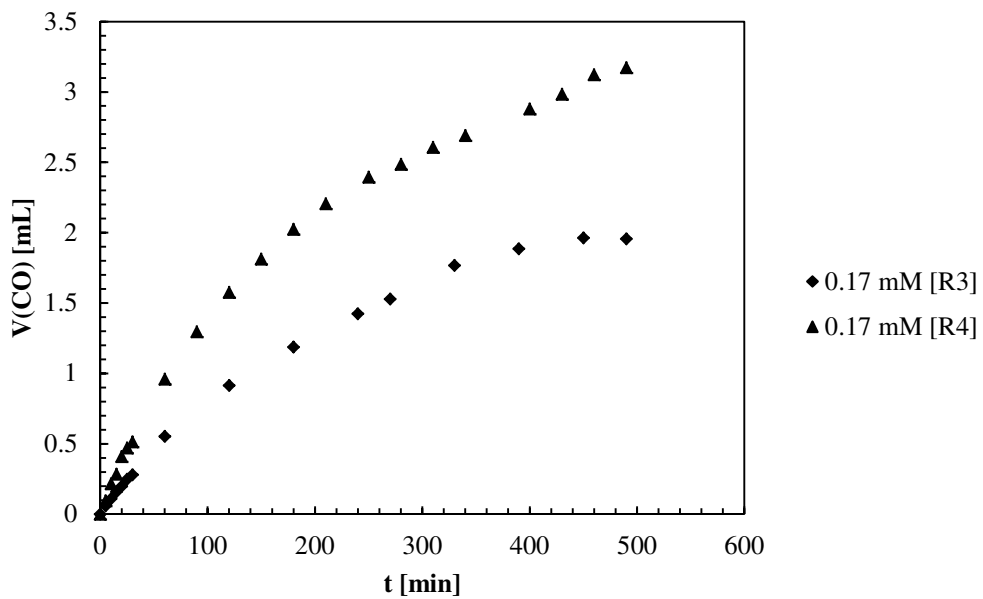
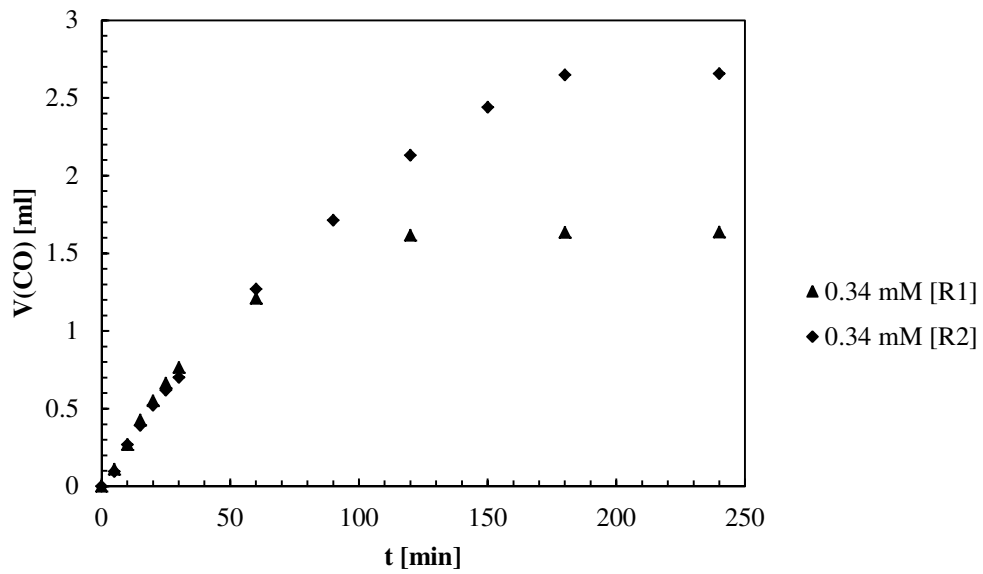


Abbildung 26: Photokatalysierte CO Entwicklung in Abhängigkeit des Katalysators, 5 mL CH₃CN, 1 mL TEOA, CO₂-Atmosphäre, Lichtintensität = 3.35×10^{-7} Einstein s⁻¹, 450 nm, 25 °C.

7.7 Lösemiteleinfluss

Ein mitunter großer Einfluss auf den Katalyseprozess kann der Wahl des Lösemittels zugesprochen werden. Während unpolare Lösemittel schlecht geeignet für die Photokatalyse sind, gewährleisten protische und polar aprotische Solvenzien eine gute Konnektivität zwischen den aktiven Zentren. Darüber hinaus stabilisiert die Solvathülle den licht-induzierten angeregten Zustand des Katalysators. Weitere Reaktionsstufen die stark vom Lösemittel abhängig sind, sind die Dissoziation des Liganden X, sowie alle Prozesse, welche „Outer-Sphere“-Elektronentransfers beinhalten. Nicht zuletzt werden die Löslichkeiten des Elektronendonors, des Katalysators, sowie von CO₂ vom Lösemittel bedingt. Die Stabilisierung des angeregten ³MLCT-Zustands, sowie der Elektronenübergang des Opferdonors TEOA auf den Katalysator kann anhand der Marcus-Theorie erklärt werden.⁹¹⁻⁹³ Beide Prozesse laufen ohne Bindungsbildung, oder Bindungsbruch ab, sondern beinhalten nur die Übertragung eines Elektrons. Bei dieser Art der Reaktion, bei der keine Änderung der Inneren Sphäre auftritt, wird die Aktivierungsenergie maßgeblich durch die Lösungsmittelpolarisation beeinflusst. Laut Franck-Condon-Prinzip befinden sich die Atomkerne während eines Elektronenübergangs in einem stationären Zustand. Basierend darauf formulierte Libby die Theorie, dass die Solvens-Moleküle bei einem Elektronenübergang keine Zeit haben sich entsprechend der neuen elektronischen Situation zu organisieren und die Produkte in einer ungünstigen energiereichen Umgebung gebildet werden.⁹³ Diese Annahme wurde durch die Tatsache gestützt, dass große und folglich schwach solvatisierte Reaktanden gegenüber kleinen Ionen mit ausgeprägter Solvathülle einen deutlich schnelleren Elektronenübergang erlauben. Um die beobachteten Ergebnisse auch unter Berücksichtigung des Energieerhaltungssatzes zu erklären, fügte Marcus der bisherigen Theorie Fluktuationen der Kernkoordinaten, sowohl der Edukte, Produkte, als auch der Solvensmoleküle hinzu. An dem Punkt an dem sich die Potentialhyperflächen des Edukts und des Produkts aufgrund genannter Fluktuationen schneiden, sind zum einen die Energie des Edukts direkt vor der Reaktion und die Energie des Produkts sofort nach der Reaktion gleich (Energieerhaltungssatz) und zum anderen das Franck-Condon-Prinzip erfüllt (Abbildung 27).⁹¹⁻⁹³ Zur Vereinfachung der Vielfalt an möglichen Änderungen der Kernkoordinaten von Edukt- und Solvensmolekülen führte

Marcus darüber hinaus das Modell der „kleinen Auslenkung“ ein. Dieses besagt, dass mit jeder Änderung der Kernkoordinaten der Reaktanden eine proportionale Änderung der Lösungsmittelpolarisation einhergeht. Mit dieser Vereinfachung war es möglich den Reaktionsverlauf als Wechsel zwischen zwei parabolischen Gibbs-Energie-Kurven darzustellen (Abbildung 27).⁹¹⁻⁹³

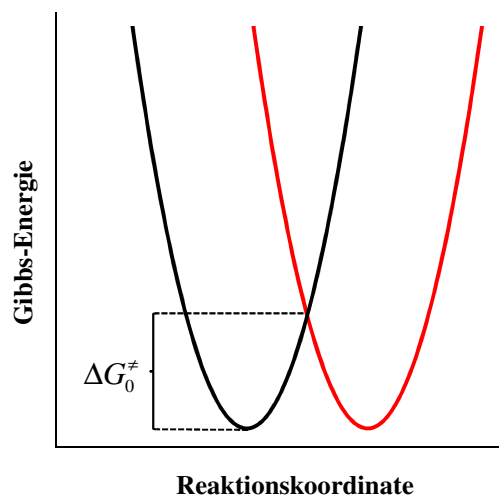


Abbildung 27: Hypothetische Gibbs-Energien der Edukte (schwarze Kurve) und der Produkte (rote Kurve) mit jeweiliger Lösemittelumgebung als Funktion der Reaktionskoordinate, entsprechend der Gesamtheit an Fluktuationen der Kernkoordinaten von Edukt, Produkt und Solvens.

Um den Einfluss des Lösemittels auf die photokatalytische Reduktion von CO₂ mit Ir(III)-basierten Katalysatoren der Form [Ir(mppy)(tpy)X]PF₆ zu untersuchen und im Folgenden die optimale Solvens-Zusammensetzung zu eruieren wurde das Standard-Photoexperiment mit Komplex **R1** und verschiedenen Lösemitteln durchgeführt (Tabelle 9). Aufgrund schlechter Löslichkeit von mindestens einem Reaktionsteilnehmer in einer Vielzahl von Lösemitteln ist die Auswahl für dieses System im Wesentlichen auf DMSO, Acetonitril, Wasser und Mischungen dieser Solvenzien eingeschränkt. Zur genauen Ermittlung der entstehenden CO-Volumina erfolgte zunächst die Kalibrierung mit einer CO₂/CO 95:5 Gasmischung für jede Solvens-Zusammensetzung. Somit ist gewährleistet, dass Unterschiede der gemessenen CO-Volumina in der Gasphase durch Aktivitätsunterschiede des Katalysators im jeweiligen Lösemittelgemisch begründet sind und nicht aus einer unterschiedlichen Löslichkeit von CO resultieren.

Tabelle 9: TONs, TOFs und Quantenausbeuten von Komplex R1 (0.17 mM) in verschiedenen Lösemittelgemischen, 5 mL CH₃CN, 1 mL TEOA, CO₂-Atmosphäre, Lichtintensität = 3.35 x 10⁻⁷ Einstein s⁻¹, 450 nm, 25 °C.

Ansatz	Solvens	TON ^a	TOF ^a [h ⁻¹]	Quantenausbeute [%]
1	CH ₃ CN	35	71	6
2	DMSO	31	19	2
3	CH ₃ CN/DMSO 1:1	73	31	3
4	CH ₃ CN/H ₂ O 19:1	26	82	7
5	DMSO/H ₂ O 19:1	12	8	1
6	CH ₃ CN/DMSO/H ₂ O 9.5:9.5:1	59	46	4

^a berechnet pro Ir(III) Zentrum

Wie in Tabelle 9 zu sehen ist, werden unter Anwesenheit von Acetonitril die höchsten TOFs erreicht, wobei durch Zugabe von DMSO die TON deutlich gesteigert, die TOF jedoch gesenkt wird. Die Zugabe von Wasser zu DMSO-, bzw. Acetonitril-Lösungen führt zu einem entgegengesetzten Effekt. Während die Anwesenheit von Wasser in Acetonitril die TOF steigert, wird diese in DMSO deutlich verringert. Die TONs nehmen in beiden Fällen mit steigendem Wassergehalt ab. Der Versuch die positiven Effekte der einzelnen Lösemittel in einem Gemisch zu kombinieren ist begrenzt möglich. Eine Mischung aus allen drei Solvenzien, welche sowohl eine hohe TOF, als auch eine erhöhte TON gegenüber dem Standard-Photoexperiment in Acetonitril (1) aufweist, ist beispielsweise unter Ansatz 6 gegeben (Tabelle 9). Je nach Fragestellung bieten sich die Verwendung von Acetonitril/Wasser (19:1) an um hohe TOFs zu erreichen, während die Kombination aus Acetonitril/DMSO (1:1) zur längsten Lebensdauer und damit höchsten TON des Katalysators führt.

Die beobachteten Unterschiede in der katalytischen Aktivität in Abhängigkeit des verwendeten Lösemittels setzen sich zusammen aus dem jeweiligen Absorptionsverhalten, der Lebensdauer des angeregten Zustands, der Quenchraten, der Dissoziationsgeschwindigkeit des Liganden X, der CO₂-Löslichkeit, sowie der CO₂-Koordination. Während sich der Lösemittel-Einfluss auf das Absorptionsverhalten der Photokatalysatoren als gering erwies, zeigen sich bei der Quencheffektivität deutliche Unterschiede. Dies ist, wie in Tabelle 10 gezeigt, ausschließlich auf unterschiedliche Quenchraten zurückzuführen. Die Lebenszeit des angeregten Zustands beträgt unabhängig vom Lösemittel 2.8 – 3 μs. Interessanterweise ist der Zusammenhang zwischen Quencheffektivität und der katalytischen Aktivität indirekt proportional, d.h. dass eine verbesserte Quencheffizienz (Lösemittel-bedingt) geringere TOFs zur Folge hat. Diese Tendenz zeigt deutlich, dass die Reaktionsschritte „Anregung“ und „Elektronenübertragung von TEOA auf den angeregten Katalysator“ nicht geschwindigkeitslimitierend sind. Dies korrespondiert mit kürzlich veröffentlichten

Ergebnissen von Rieger *et al.*, welche darlegen, dass die Bildung der OER im Vergleich zur Weiterreaktion sehr schnell abläuft und folglich eine konstante Konzentration an OER vorliegt.⁹⁰ Die folgende Dissoziation scheint ebenfalls nicht der geschwindigkeitsdefinierende Reaktionsschritt zu sein, da Acetonitril mit vergleichsweise niedriger Dissoziationskraft gegenüber DMSO zu höheren TOFs führt (Abbildung 28). Folglich deuten die Lösemittel basierten Untersuchungen auf die Koordination von CO₂ als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin.

Tabelle 10: Lebensdauer des angeregten Zustands und Quencheffektivität von Komplex R1 (0.34 mM) in Abhängigkeit des verwendeten Lösemittels.

Ansatz	Solvens	λ_{em}^a [nm]	$k_Q\tau^a$ [M ⁻¹]	τ^a [ns] (τ^b [ns])	k_Q^a [M ⁻¹ ns ⁻¹]
1	CH ₃ CN	558	424	826 (2889)	0.513
2	DMSO	556	574	1697 (2900)	0.338
3	CH ₃ CN/DMSO 1:1	558	545	1513 (2995)	0.360
4	CH ₃ CN/H ₂ O 19:1	555	344	1072 (2980)	0.321
5	DMSO/H ₂ O 19:1	555	576	1713 (2805)	0.336
6	CH ₃ CN/DMSO/H ₂ O 9.5:9.5:1	558	589	1605 (2883)	0.367

^a gemessen in atmosphärischem Lösemittel

^b gemessen in entgastem Lösemittel

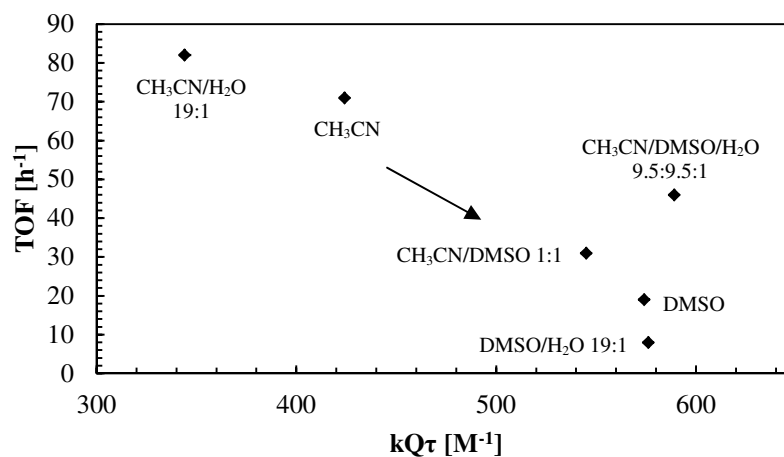
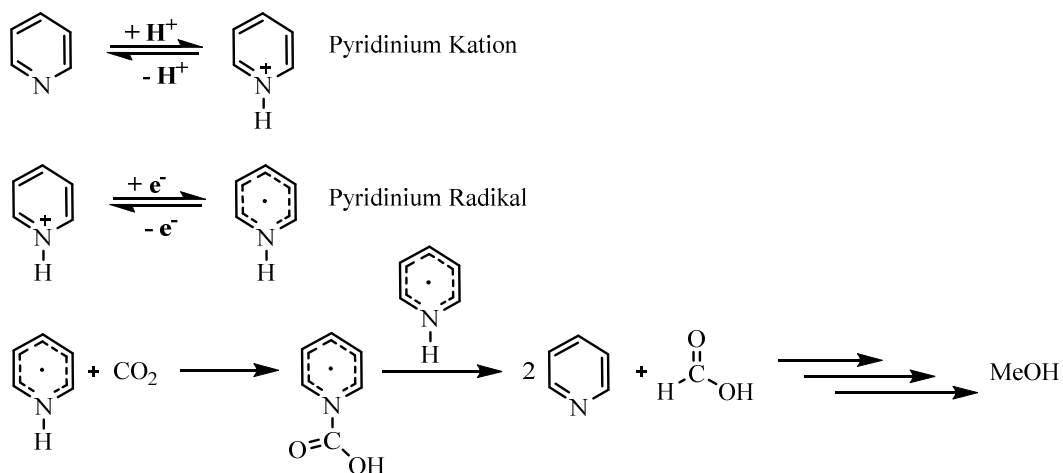


Abbildung 28: Abhängigkeit der TOF von der Quencheffizienz unter Verwendung verschiedener Lösemittelzusammensetzungen.

7.8 Weiterentwicklung Ir(III) basierter Komplexsysteme für die Reduktion von CO₂ zu tiefen Reduktionsprodukten

Die Reduktion von CO₂ zu tiefen Reduktionsprodukten ist sowohl in elektrochemischen Prozessen, als auch in der homogenen Photokatalyse auf wenige Beispiele begrenzt, während die Vielzahl der bekannten Systeme zu den zwei-elektronen-reduzierten Produkten Kohlenmonoxid und Ameisensäure führt. Aufgrund der direkten Verwertbarkeit in industriellen Prozessen, einfacher Handhabung und dem Einsatz als Energievektor ist insbesondere Methanol ein wünschenswertes Reduktionsprodukt. Diesbezüglich wurde 2010 ein elektrochemischer Prozess zur Reduktion von CO₂ zu Methanol von Bocarsly *et al.* vorgestellt.⁷⁴ In diesem System wird das einfache Pyridinmolekül als Ein-Elektronen-Shuttle für die stufenweise Sechs-Elektronen-Reduktion von CO₂ zu Methanol beschrieben. Der postulierte Reaktionsmechanismus ist in Schema 8 skizziert.



Schema 8: Pyridin katalysierte elektrochemische Reduktion von CO₂ zu Methanol.

In Anlehnung an den „Bocarsly-Prozess“ gelang es MacDonnell *et al.* die Pyridin katalysierte CO₂-Reduktion in ein photokatalytisches System zu übertragen.⁴¹ Durch die Verwendung von Pyridin als CO₂-Reduktionskatalysator und [Ru(phen)₃]²⁺ als Photosensibilisator wurde Methanol als Nebenprodukt von Ameisensäure erhalten. Trotz geringer Quantenausbeuten von 0.011% bezogen auf die Methanol-Bildung wurde mit diesem System erstmals bewiesen, dass die Reduktion von CO₂ zu tiefen Reduktionsprodukten mittels homogener

Photokatalyse möglich ist. Neben der geringen Quantenausbeute sind allerdings die Verwendung von Pyridin im 200 fachen Überschuss gegenüber [Ru(phen)₃]²⁺ und der Einsatz von Ascorbinsäure als Elektronendonator weitere gravierende Nachteile.

Basierend auf den gezeigten Vorarbeiten wurden die Modellsysteme **R8** und **R1-P** entwickelt, um das Reaktionsprinzip von MacDonell *et al.* auf Iridium(III) basierte Systeme zu übertragen (Abbildung 29). Während bei **R8** der photosensible Komplex **R1** und das Pyridinmolekül über eine Ethyl-Brücke verknüpft vorliegen, stellt **R1-P** das Pendant zum System von MacDonnell, bestehend aus dem Photokatalysator **R1** und Pyridin in ungebundener Form, dar.

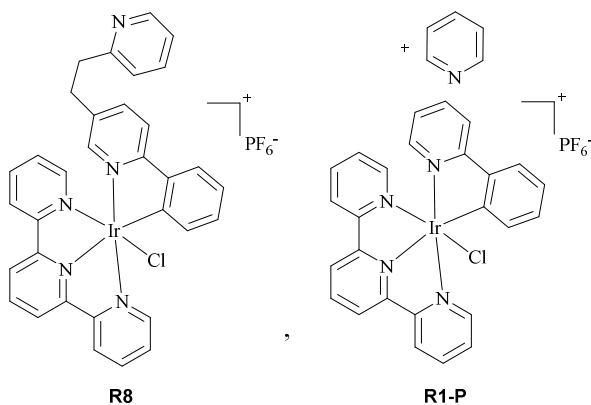
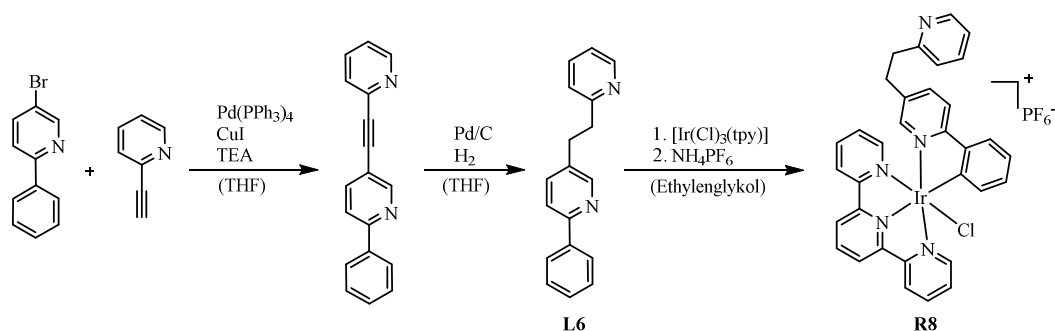


Abbildung 29: Modellsysteme für die Multi-Elektronen-Reduktion von CO₂ zu Methanol.

Die Synthese von **R8** erfolgt ausgehend von 5-Bromo-2-Phenylpyridin und 2-Ethynylpyridin (Schema 9). Durch Sonogashira-Kupplung und anschließende Hydrierung an Palladium/Kohle wird zunächst die gewünschte Ligandenstruktur **L6** gewonnen. Anschließend erfolgt die Komplexierung mit [Ir(Cl)₃(tpy)] in Ethylenglykol bei 190 °C innerhalb von 20 Stunden. Das Strukturmotiv von Komplex **R8** wurde unter Berücksichtigung der gewonnenen Erkenntnisse bezüglich intramolekularer Elektronenübergänge durch Ethyl-Linker mit dem Ziel der Optimierung der Sechs-Elektronen-Reduktion von CO₂ zu Methanol entwickelt.



Schema 9: Syntheseroute zur Herstellung des Modellkomplexes R8 für die Multi-Elektronen-Reduktion von CO₂ zu Methanol.

In Abbildung 30 sind die Stern-Volmer Plots von **R1-P** und **R8** gegenübergestellt. Dem formulierten Ziel entsprechend wird durch die kovalente Verknüpfung im Falle von **R8** ein verbesserter Elektronenübertrag auf Pyridin erreicht. Dies spiegelt sich in der gesteigerten Quencheffizienz wieder.

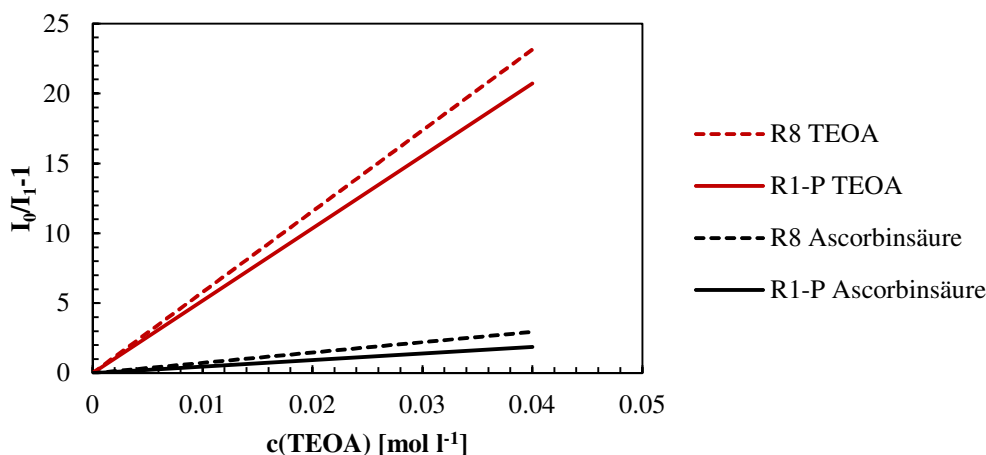


Abbildung 30: Stern-Volmer Plot von R1-P und R8. Fluoreszenz Stoßauslöschung mit TEOA bzw. Ascorbinsäure, Bestrahlungswellenlänge $\lambda = 365$ nm, 25 °C, $c(\text{Kat}) = 1.8$ mM, I_0 = Emissionsintensität ohne Quencher, I_1 = Emissionsintensität in Anwesenheit vom Quencher.

Ein weiterer entscheidender Faktor ist, dass das reduktive Quenchen sowohl mit TEOA, als auch mit Ascorbinsäure erfolgt. Die Nutzbarmachung von Pyridin als CO₂-Reduktionskatalysator ist nur bei saurem pH-Wert möglich, weil dann das Gleichgewicht in Richtung Pyridinium-Kation verschoben wird, welches, wie oben beschrieben, den Ausgangspunkt der Pyridin katalysierten CO₂-Reduktion darstellt. Der optimale pH-Wert liegt nach MacDonnell *et al.* bei pH = 5.⁴¹ Da TEOA in diesem pH-Bereich überwiegend protoniert vorliegt und folglich nicht

als Elektronendonoren fungieren kann, wird es an dieser Stelle durch Ascorbinsäure ersetzt.

Im Folgenden wurden die entwickelten Systeme **R8** und **R1-P** auf ihre katalytische Aktivität gegenüber der Reduktion von CO₂ getestet. Hierbei wurden mit Ausnahme des Elektronendonors (Ascorbinsäure statt TEOA, pH = 5 statt 7) die unter 7.4 beschriebenen Standardbedingungen eingesetzt.

Trotz der gezeigten Elektronenübertragung von [Ir(Cl)(ppy)(tpy)]⁺ zu Pyridin wurde keine Methanol-Produktion beobachtet. Darüber hinaus konnte auch keine Aktivität für andere Reduktionsprodukte festgestellt werden. Dies deutet darauf hin, dass entweder Ascorbinsäure selbst die Ir(III) basierte Katalyse inhibiert, oder die Reaktivität der verwendeten Katalysatoren durch den sauren pH-Wert negativ beeinflusst wird. Unter Verwendung von TEOA als Elektronendonoren zeigt sich hingegen die selektive Reduktion von CO₂ zu CO, wobei unter Verwendung von **R8** eine geringere Aktivität resultiert, als bei **R1-P**. Dies ist im Einklang mit dem gezeigten Zusammenhang bezüglich Quencheffizienz und katalytischer Aktivität. Ein entscheidender Unterschied der Katalysatoren **R8** und **R1-P** gegenüber dem System von MacDonnell *et al.* ist, dass am Ir(III)-Zentrum eine freie Koordinationsstelle besteht. Da in dem angestrebten Sechs-Elektronen-Prozess Pyridin als Katalysator - und der Metallkomplex als licht-absorbierende Einheit fungieren soll, stellt diese freie Koordinationsstelle ein hohes Potential für unerwünschte Nebenreaktionen dar.

7.9 Fazit

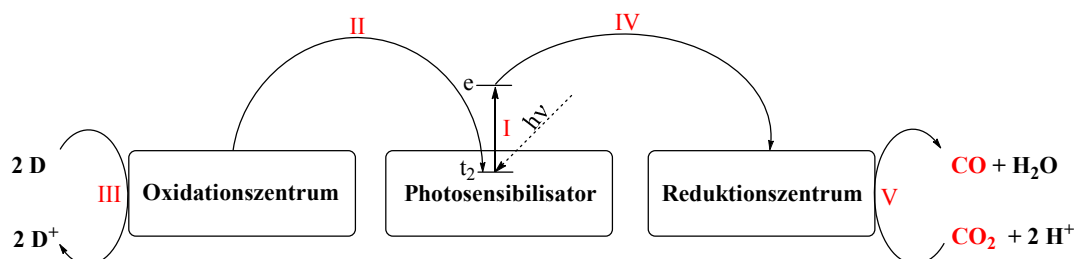
In Summe beweisen die gezeigten Untersuchungen mit den Katalysatoren **R1** – **R8** zum einen das Vorliegen intramolekularer Elektronentransfers im Falle Ethyl-verbückter Komplexe und zum anderen den direkten Einfluss dieser Wechselwirkungen auf die jeweilige katalytische Aktivität. Dabei zeigt sich im Falle der TOF der Zusammenhang steigender Aktivität bei sinkender elektronischer Kommunikation, weil durch das intramolekulare Quenchen die Katalyse verlangsamt wird (vgl. 7.4, Schema 6).

Im Gegensatz dazu wirkt sich die Verbrückung der Photokatalysatoren positiv auf den Gesamtumsatz an CO₂ aus. Im Vergleich zum mononuklearen Komplex **R1** konnte mit dem trimetallischen Katalysator **R7** eine Verdopplung der TON erreicht werden. Dies folgt den Untersuchungen nach neben einer erhöhten Sterik zudem aus der Elektronenverteilung über den Brückenliganden, welcher durch die Ethyl-Verbrückung ermöglicht wird. Daraus resultiert eine geringere Tendenz zur Reaktion mit in der Reaktionslösung befindlichen reaktiven Radikalen. Die explizite Untersuchung deaktivierender Prozesse kristallisierte insbesondere Oxidationsprodukte von TEOA, wie z.B. das α -Aminoradikal als wahrscheinlichstes Katalysatorgift heraus. Des Weiteren konnte bewiesen werden, dass die Deaktivierung ausgehend von der OER bzw. Folgeprodukten der OER aufgrund erneuter Anregung, oder der Dissoziation von X⁻ stattfindet.

Die geplante Nutzbarmachung der Ethyl-Spacer vermittelten Elektronenübertragung zur Realisierung einer effektiven Sechs-Elektronen-Reduktion von CO₂ zu Methanol konnte hingegen im Rahmen dieser Arbeit nicht verwirklicht werden. Dies betreffend werden unter Abschnitt 9 neben einer kritischen Diskussion der bisherigen Entwicklung im Bereich der homogenen photokatalytischen Reduktion von CO₂ verschiedene Lösungsstrategien vorgestellt. Wie mehrfach erwähnt stellt die Verwendung von Opfer-Elektronendonoren keine Zukunft im Bereich der photokatalytischen Umsetzung von CO₂ dar. Aus diesem Grund wird im folgenden Abschnitt die Halbzellenreaktion der photokatalytischen Oxidation behandelt.

8. Photokatalytische Oxidation

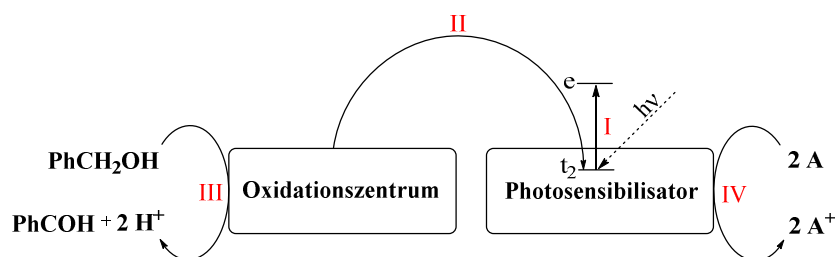
Die Verwendung von Opferdonoren, wie TEOA, ist aus verschiedenen Gründen nachteilig in Bezug auf die photokatalytische Reduktion von CO_2 . Zunächst wird der Einsatz des Opferamins im Überschuss dem Anspruch einer nachhaltigen und umweltbewussten Chemie nicht gerecht und ist mit vergleichsweise hohen Kosten verbunden. Darüber hinaus werden, wie in Abschnitt 7.6 ausgeführt, reaktive Oxidationsprodukte aus TEOA gebildet, welche die Katalyse inhibieren können. Aus diesen Gründen ist der Ersatz von Opferaminen durch einen Oxidationsprozess, der zu technisch verwertbaren Produkten führt erstrebenswert. In Schema 10 ist die Zusammenführung der beiden Halbzellenreaktionen „Substrat-Oxidation“ und „ CO_2 -Reduktion“, zu einem vollständigen Redox-Prozess dargestellt. Dabei wird das Opferamin durch ein katalytisches Oxidationszentrum ersetzt, das zugleich die Oxidation eines Substrats (D) und die Elektronenübertragung zur Reduktionsseite ermöglicht.



Schema 10: Vereinfachtes Schema eines photokatalytischen Redox-Prozesses zur Reduktion von CO_2 und gleichzeitiger Oxidation eines verwertbaren Elektronendonors (D) mit den auftretenden Elektronenübergängen, **I:** Anregung eines Elektrons, **II:** Elektronentransfer in die entstandene Elektronenlücke durch das Oxidationszentrum, **III:** Oxidation von D, **IV:** Elektronenübertrag aus dem angeregten Niveau zum Reduktionszentrum, **V:** Reduktion von CO_2 .

Um den Aufbau eines solchen Redox-Systems zu verwirklichen wird die Teilreaktion der photokatalytischen Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd als Modellreaktion untersucht, um zunächst einen effektiven Oxidationsprozess zu verwirklichen und anschließend die Kombination aus beiden Halbzellenreaktionen anzustreben. Zum einen sind Ru(II) basierte Polypyridyl-Katalysatoren Gegenstand der Untersuchungen,^{32, 94-100} zum anderen werden Polyoxometallat-Strukturen eingesetzt (Abbildung 31).^{101, 102} Beide Systeme sind bekannt für

verschiedene licht-induzierte Oxidationsreaktionen, wobei zumeist Opferreagenzien als Elektronenakzeptoren eingesetzt werden.



Schema 11: Vereinfachtes Schema der photokatalytischen Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd mit den auftretenden Elektronenübergängen, I: Anregung eines Elektrons, II: Elektronentransfer in die entstandene Elektronenlücke durch das Oxidationszentrum, III: Oxidation von Benzylalkohol, IV: Elektronenübertrag aus dem angeregten Niveau zum Elektronenakzeptor A ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

Schema 11 zeigt die vereinfachte Darstellung der elektronischen Übergänge, die während der photokatalytischen Oxidation von Benzylalkohol auftreten. Nach der Anregung des Photosensibilisators (I) wird ein Elektron vom Oxidationszentrum in die entstandene Elektronenlücke übertragen (II) und anschließend Benzylalkohol oxidiert (III). In Schritt IV erfolgt die Elektronenübertragung aus dem angeregten Zustand auf einen Akzeptor. Die Reihenfolge der gezeigten Prozesse kann in Abhängigkeit des Katalysators, des Substrats und des Elektronenakzeptors variieren. Für folgende Untersuchungen werden entweder Natriumpersulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), oder Perchlorsäure (HClO_4) als Elektronenakzeptor und Acetonitril bzw. Wasser als Lösemittel eingesetzt.

Die synthetisierten Katalysatoren für die photokatalytische Oxidation sind in Abbildung 31 zusammengefasst. Bis auf die Verbindung **O3** katalysieren alle Komplexe die selektive Umsetzung von Benzylalkohol zu Benzaldehyd. Die kinetische Untersuchung der Benzylalkohol-Umsetzung erfolgte mittels NMR. Die Aktivitäten der unterschiedlichen Katalysatoren sind in Tabelle 11 gegenübergestellt. Interessanterweise führt die Kombination von **O1** und **O3** zu einer erhöhten Aktivität, obwohl **O3** selbst die Oxidation nicht katalysiert. Nach Zhao *et al.*, die durch die Verwendung der gleichen Komplex-Kombination die Reduktion von Wasser an die Oxidation organischer Substrate koppeln konnten, fungiert der Iridium(III)-Komplex **O3** als Elektronenüberträger zwischen $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ und dem Elektronenakzeptor (Abbildung 32).¹⁰³

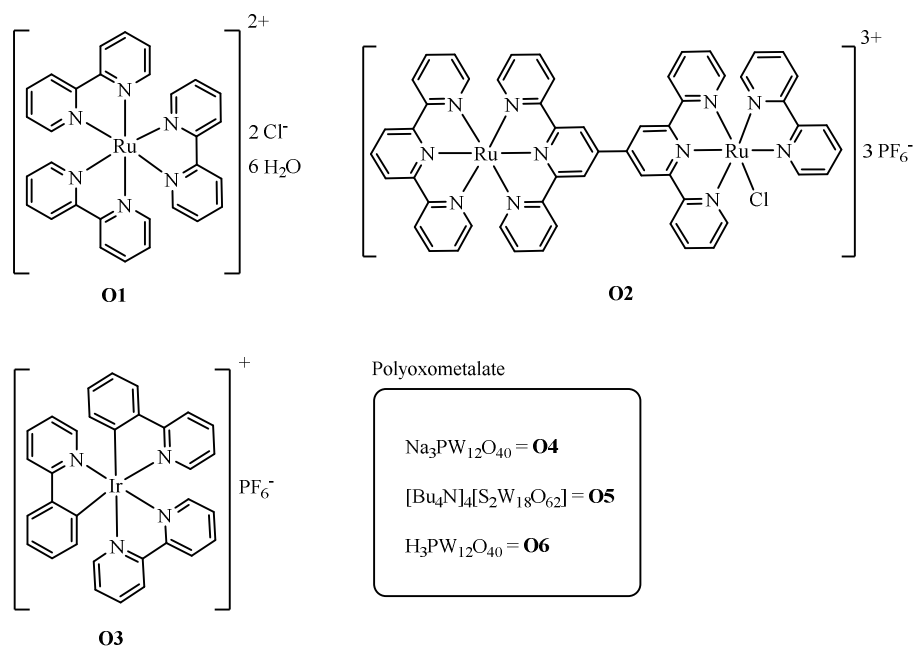


Abbildung 31: Synthetisierte Katalysatoren für die selektive photokatalytische Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd.

Tabelle 11: Katalytische Aktivitäten der Komplexe O1 – O6 in Bezug auf die Photooxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd, V (Solvens) = 5 mL, $4,57 \times 10^{-7}$ Einstein s^{-1} , 25 °C.

Ansatz	Katalysator	Benzylalkohol [mM]	Solvens	e ⁻ - Akzeptor	TON	TOF [h ⁻¹]
1 ^a	O1 (0.11 mM)	150	H ₂ O	Na ₂ S ₂ O ₈	172	249
2 ^a	O1 (0.11 mM) + O3 (0.03 mM)	150	H ₂ O	Na ₂ S ₂ O ₈	418	346
3 ^{a, c, 99}	O2 (0.11 mM)	150	H ₂ O	Na ₂ S ₂ O ₈	179	198
4 ^a	O3 (0.11 mM)	150	H ₂ O	Na ₂ S ₂ O ₈	0	0
5 ^b	O4 (2 mM)	1600	CH ₃ CN	HClO ₄	72	-
6 ^b	O5 (2 mM)	1600	CH ₃ CN	HClO ₄	80	-
7 ^b	O6 (2 mM)	1600	CH ₃ CN	HClO ₄	168	-

^a $\lambda = 450 \text{ nm}$, ^b $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$, ^c 0.1 M Phosphatpuffer, pH = 7

In Anlehnung an die von Zhao *et al.* entwickelte Reaktionskaskade (Abbildung 32) wurde im Folgenden versucht die Oxidation von Benzylalkohol und die Reduktion von CO₂ in einem Redox-System zusammenzuführen.¹⁰³ Hierzu wurde jeweils ein Oxidationskatalysator (**O1**, **O1** + **O3** o. **O2**) mit einem Reduktionskatalysator (**R1** – **R6** bzw. $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{X}$ [X = Br, Cl]) in CO₂-gesättigter Acetonitril/H₂O-Lösung (19:1, 3:1, 1:1) vorgelegt und die Reaktionslösung bei 450 nm für zwei Stunden bestrahlt. Jedoch führte keine der getesteten Kombinationen zur Reduktion von CO₂. Die Oxidation von Benzylalkohol erfolgte mit TONs ≤ 1 . Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die

Elektronenübertragung zwischen Oxidationszentrum und Reduktionszentrum nicht stattfindet. Im Gegensatz zu Zhao *et al.* konnte der Elektronentransfer auch unter Verwendung des Iridium(III) Komplexes **O3** nicht verwirklicht werden.

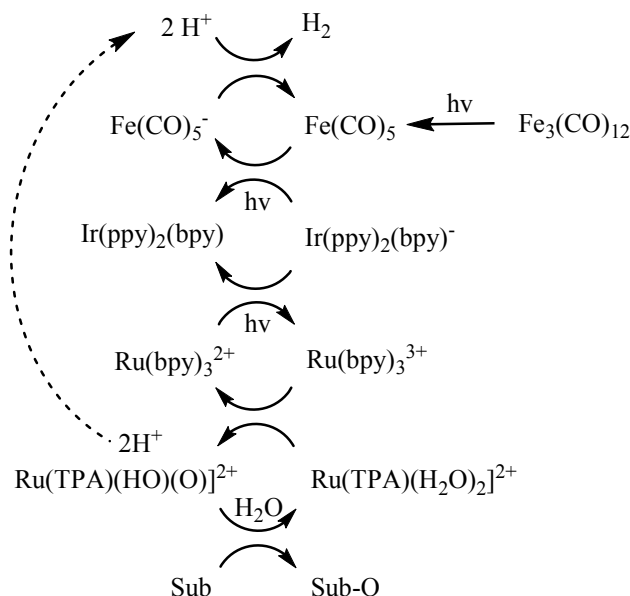


Abbildung 32: Reaktionskaskade zur Verknüpfung der Reduktion von Wasser und der photokatalytischen Oxidation von organischen Substraten nach Zhao *et al.*, mit TPA = Terephthalsäure, Sub = Styrol, 4-Methyl-Benzylalkohol.¹⁰³

Neben dem Ausbleiben eines Elektronentransfers zwischen Oxidations- und Reduktionszentrum wirkt sich zudem der „Inner-filter Effekt“ negativ auf das Redox-System aus. Durch die Verwendung photosensibler Oxidations- und Reduktionskatalysatoren wird hierbei die Anregung der Komplexe gegenseitig inhibiert.

Um einerseits dem Problem des Inner-filter Effekts und andererseits der schlechten Elektronenübertragung von dem Oxidationszentrum auf das Reduktionszentrum entgegenzuwirken wurde der Ansatz verfolgt, Polyoxometalat-Strukturen für die Oxidation mit Photokatalysatoren für die CO_2 -Reduktion in einer Hybrid-Verbindung zu kombinieren. Die entwickelten Systeme sind in Abbildung 33 gezeigt. Während bei **OR1** die Halbzellen-Katalysatoren kovalent verknüpft sind, handelt es sich bei **OR2** um eine rein ionische Wechselwirkung zwischen den Katalysatoren. Neben der künstlich generierten Nähe der aktiven Zentren bieten die entwickelten Hybrid-Strukturen den Vorteil, dass aufgrund der Anregung von Polyoxometalaten im UV- und der

Reduktionskatalysatoren im sichtbaren Bereich des Spektrums das jeweilige Absorptionsverhalten nicht beeinträchtigt wird.

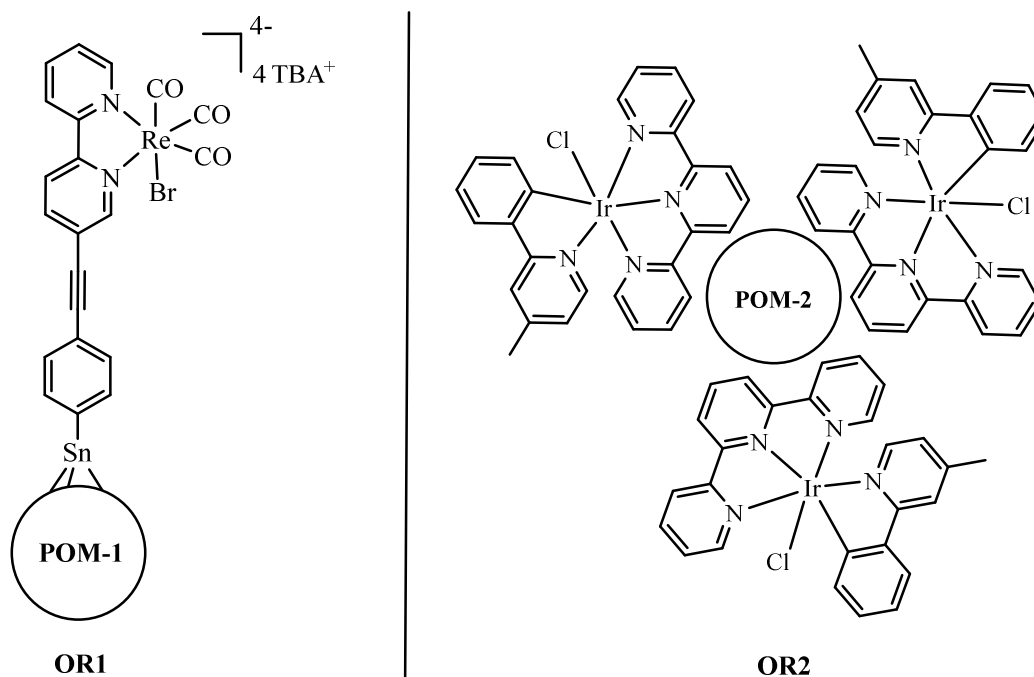
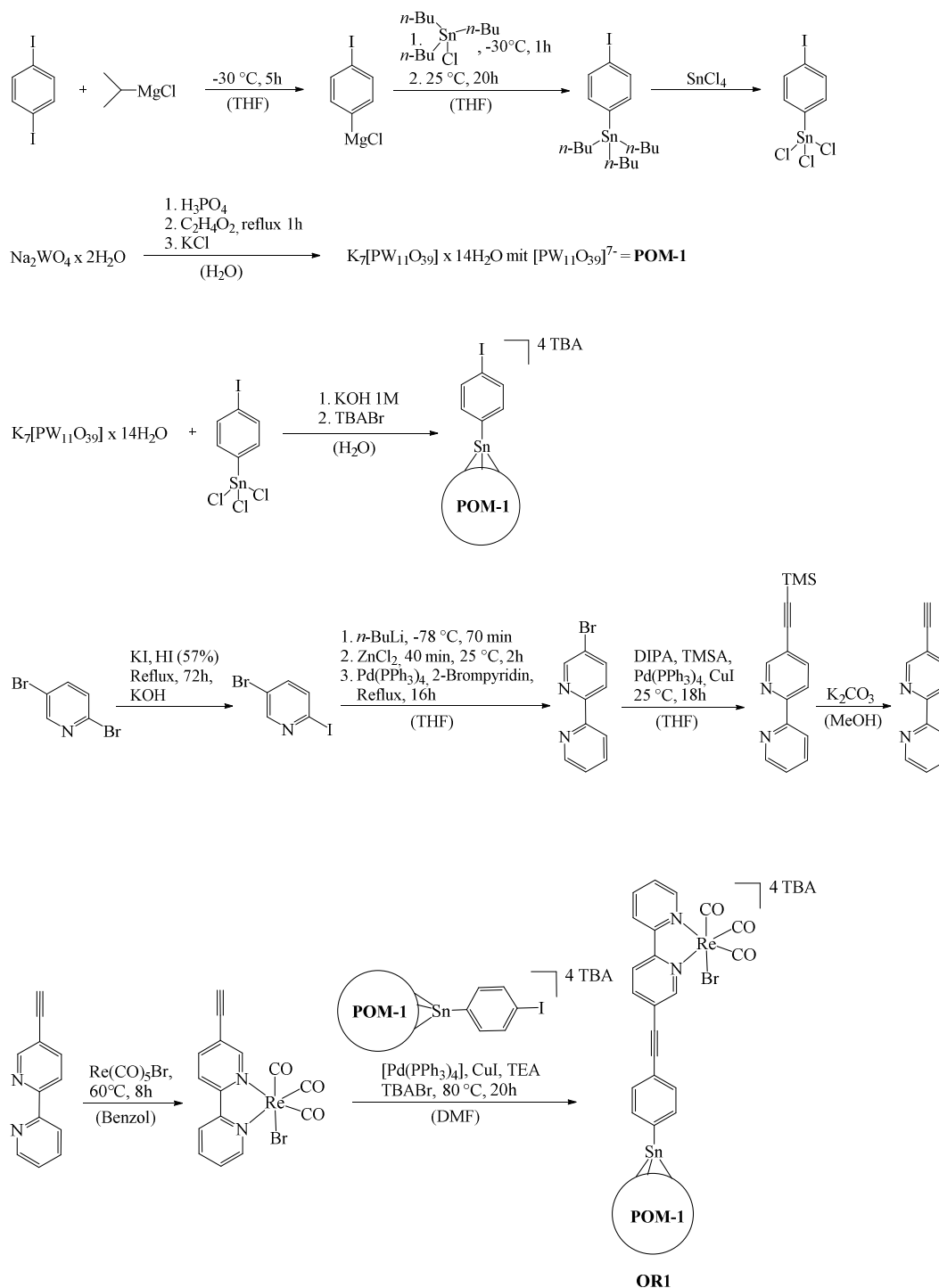


Abbildung 33: Entwickelte Polyoxometalat-Photokatalysator-Hybrid-Strukturen. Links: Kovalente Verknüpfung, Rechts: Ionische Wechselwirkung, mit Pom-1 = $PW_{11}O_{39}^{7-}$, POM-2 = $PW_{12}O_{40}^{3-}$, TBA^+ = Tetrabutylammonium.

Die Synthese von **OR2** erfolgt in Anlehnung an den Reduktions-Katalysator **R1**, wobei hier nicht Hexafluorophosphat, sondern das dreifach negativ geladene Polyoxometalatanion $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (**POM-2**) als Gegenion fungiert. Die Anordnung von drei Photokatalysatoren um **POM-2** wurde mittels Elementaranalyse und NMR bewiesen. **OR1** wird in elf Stufen synthetisiert (Schema 12).

Photokatalytische Oxidation von Benzylalkohol



Schema 12: Synthese der Polyoxometal-Photokatalysator-Hybrid-Struktur OR1.

Ausgehend von 1,4-Diiodbenzol erfolgt zunächst die Grignard vermittelte Kupplung mit Tributylzinnchlorid und anschließend die Umsetzung mit Zinntetrachlorid zu 1-Iod-4-(tributylzinn)benzol. Durch Reaktion mit dem Polyoxometal $\text{K}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ in wässriger KOH (1.00 M) wird der Iod-terminierte **POM-1**-Linker $\text{TBA}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{I})]$ gebildet.¹⁰⁴ Um die Anbindung des Re(I)-Photokatalysators an den **POM-1**-Linker zu ermöglichen wird der

Bipyridin-Ligand in vier Stufen ausgehend von 2,5-Dibrompyridin mit einer Acetylengruppe funktionalisiert und anschließend die Komplexierung mit $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ durchgeführt.^{105, 106} Die finale Sonogashira-Kupplung erfolgt in 20 Stunden bei 120 °C. Die gewünschte Hybrid-Struktur **OR1** wird als dunkelbrauner bis schwarzer Feststoff erhalten (Detaillierte Synthesevorschriften sind im experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben).

Nach erfolgreicher Synthese der beiden Verbindungen **OR1** und **OR2** wurde die katalytische Aktivität für den unter Schema 10 gezeigten Redox-Prozess untersucht. Hierbei wurden Benzylalkohol (1.60 M) als Elektronendonator und CO_2 als Elektronenakzeptor eingesetzt. Als Lösemittel fungierten DMF im Falle von **OR1** und Acetonitril für **OR2**. Zur Bestrahlung wurden sowohl das unter 7.4 beschriebene LED-Setup (450 nm) zur Anregung der CO_2 -Reduktions-Katalysatoren, als auch eine UV-Bestrahlungsquelle (300-400 nm) zur Anregung der POMs verwendet.

In beiden Fällen wurde der gewünschte Redox-Prozess nicht beobachtet. Wie zuvor konnten Spuren von Benzaldehyd ($\text{TON} \leq 1$) im NMR nachgewiesen werden. Daraus folgt, dass die Oxidation von Benzylalkohol stattfindet, jedoch nicht katalytisch. Dies zeigt sich ebenfalls an der charakteristischen blauen Färbung der Lösung, welche durch die Reduktion des POMs hervorgerufen wird. Die reduzierten Polyoxometalate werden daher in der Literatur häufig als „Polyoxometalat-Blues“ bezeichnet.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ Auch nach mehreren Stunden ohne Bestrahlung erfolgt keine Entfärbung der Lösung, wodurch die Beständigkeit der reduzierten POM-Spezies deutlich wird und eine Übertragung der Elektronen ausgeschlossen werden kann. In Summe führen weder die kovalente Verknüpfung im Falle von **OR1** noch die ionische Wechselwirkung bei **OR2** zu der angestrebten Elektronenübertragung vom Oxidations- zum Reduktionszentrum und die Notwendigkeit von Opferreagenzien wie TEOA zur Reduktion von CO_2 bleibt bisweilen bestehen.

Trotz dieses Ergebnisses stellt die Kombination aus homogenen CO_2 -Photokatalysatoren und Polyoxometalat-Strukturen einen vielversprechenden Ansatz dar, in Zukunft einen vollständigen Redox-Prozess zu verwirklichen. Die Palette an POMs ist mannigfaltig und die Möglichkeiten der Funktionalisierung und zur Entwicklung neuer Strukturen nahezu unbegrenzt.^{102, 104, 110-132} Erste Erfolge, wie die Reaktionskaskade von Zhao *et al.* oder die in Abbildung 34

gezeigte Reduktion von CO₂, gekoppelt an die Oxidation von H₂ zu H₂O mittels einer POM-Re(I)-Hybrid Struktur zeigen deutlich den Fortschritt in Richtung Opferreagenzien-freier Reaktionen auf.¹³³

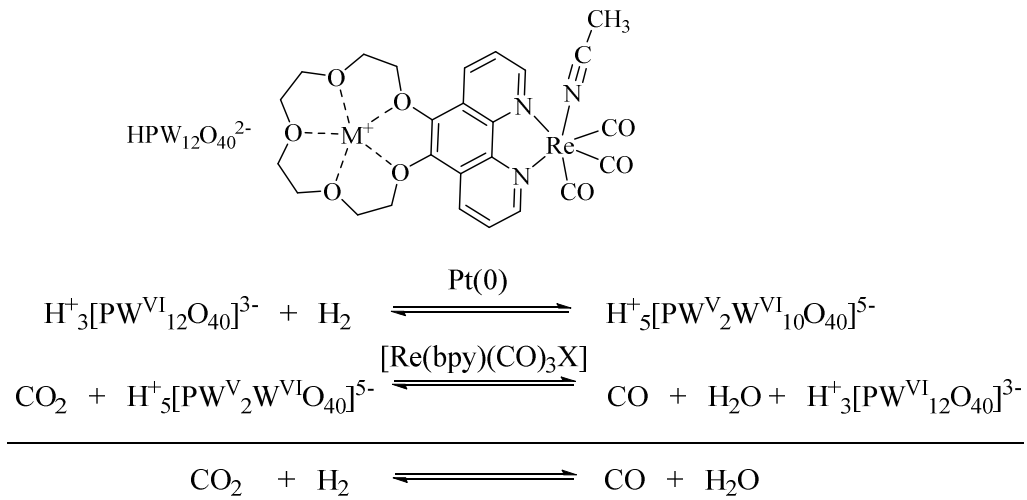


Abbildung 34: Kopplung der CO₂-Reduktion an die Oxidation von Wasserstoff nach Ettetdgui *et al.*¹³³

9. Kritischer Ausblick

Die homogene photokatalytische Reduktion hat seit der ersten Veröffentlichung von Lehn *et al.* 1982 große Fortschritte gemacht.⁴² Neben der Entwicklung zahlreicher katalytisch aktiver Systeme ist es ebenfalls gelungen Einblicke in die ablaufenden Mechanismen zu gewinnen und in geeigneter Weise Optimierungsansätze zu definieren. Auf diese Art konnte 2014 der Reaktionszyklus von Re(I)-Bipyridinen, welche bis heute den Status eines Standard-Systems tragen, vollständig aufgeklärt werden.⁶¹

Die offenkundigste Entwicklung in der homogenen, photokatalytischen Reduktion von CO₂ zeigt sich im Bereich der Katalysatoraktivitäten. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit von Rieger *et al.* wurden durch die Nutzung vergleichsweise geringer Bestrahlungsintensitäten Quantenausbeuten von bis zu 53% erreicht.⁹⁰ Die breite Masse an Veröffentlichungen befindet sich ebenfalls in einem sehr guten Aktivitätsfenster mit Quantenausbeuten zwischen 10 und 40%.^{30 - 85}

In starkem Kontrast dazu stellt die Lebensdauer der Katalysatoren, entsprechend ihrer TONs, einen schwerwiegenden Nachteil dar. Mit einem Umsatz von zumeist unter 100 Molekülen CO₂ pro Molekül Katalysator zeigen die Systeme keinerlei Relevanz für eine Anwendung außerhalb des Forschungslabors.^{30 - 85}

Unverständlicherweise liegt der Fokus vieler Arbeitsgruppen dennoch nicht auf der gezielten Entwicklung stabiler Katalysatoren. Vielmehr wird häufig die Quantenausbeute in den Vordergrund gestellt und die bestehenden Probleme unzähliger Deaktivierungskanäle vernachlässigt. In vorliegender Dissertation konnten durch vergleichsweise einfache Experimente tiefgehende Aussagen bezüglich deaktivierender Parameter getroffen werden. Basierend auf diesen Ergebnissen lässt sich bereits mit Bestimmtheit sagen, dass das Problem der Verwendung von Amininen als Elektronenquelle weit über wirtschaftliche Aspekte hinausgeht und sich der Einsatz dieser Opferelektronendonoren maßgeblich auf die Lebensdauer der katalytisch aktiven Spezies auswirkt. Somit stellt die Weiterentwicklung in Richtung Opferelektronen-freier Systeme einen wichtigen Bereich zukünftiger Untersuchungen dar. Die Verwirklichung eines effektiven Photo-Redox Prozesses, bestehend aus der Oxidation eines Substrats zu einem

verwertbaren Produkt und der Reduktion von CO₂, ist hierbei der erstrebenswerteste Prozess.

Darüber hinaus müssen mittel- bis langfristig Wege gefunden werden CO₂ zu tiefen Reduktionsprodukten wie Methanol umzusetzen. Der Ansatz, dieses Ziel mittels verbesserter Elektronenübertragung durch Ethyl-Linker von einem Photosensibilisator auf Pyridin zu erreichen (Komplex **R8**), konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht verwirklicht werden. Jedoch sind durch die gewonnenen Erkenntnisse bereits neue Leitmotive für Katalysator-Strukturen entstanden, welche geeignetere Voraussetzungen für diesen Prozess schaffen. In Abbildung 35 ist beispielsweise eine sehr ähnliche Struktur gezeigt, welche jedoch gegenüber Komplex **R8** keine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum aufweist. Folglich werden zum einen unerwünschte Nebenreaktionen gehemmt und die Wirkung von Pyridin als CO₂-Reduktions-Katalysator in einem „Bocarsly-vergleichbaren Prozess“ begünstigt.

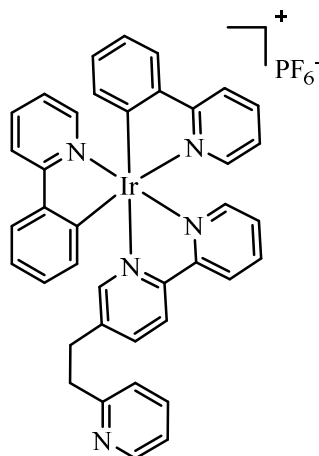


Abbildung 35: Leitmotiv für eine Katalysatorstruktur, welche zum einen eine effiziente Elektronenübertragung von Photosensibilisator zu Pyridin ermöglicht und zum anderen Pyridin als CO₂-Reduktions-Katalysator zur Sechs-Elektronen-Reduktion von CO₂ zu Methanol nutzt.

Zuletzt ist zu bedenken, dass durch die Entwicklung in Richtung erneuerbarer Energien bereits heute die Möglichkeit besteht, Strom effizient aus Sonnen-, Wind- und anderen nachhaltigen Energiequellen zu gewinnen. Daher bedarf es einer gründlichen Abwägung, ob in Zukunft die elektrochemische Umsetzung von CO₂ aufgrund eines geringeren Umfangs an Reaktions-beeinflussenden Faktoren und einfacherer Reaktionskontrolle der Photokatalyse vorzuziehen ist.

10. Zusammenfassung

Die chemische Aktivierung von CO₂ ist in den letzten drei Jahrzehnten zu einem bedeutenden Forschungsgebiet herangewachsen. Dies beruht neben den möglichen klimatischen Folgen eines erhöhten anthropogenen CO₂-Aufkommens zudem auf dem Rückgang fossiler Energieträger.³³⁻³⁵ In diesem Zusammenhang stellt insbesondere die photokatalytische Reduktion von Kohlendioxid eine nachhaltige und umweltschonende Methode dar, die Umsetzung von CO₂ zu Energievektoren zu realisieren und einen doppelten Nutzen zu ziehen.

Die erste Veröffentlichung zur licht-induzierten Reduktion von CO₂ in homogener Lösung erschien bereits 1982. In diesem Artikel beschrieben Lehn *et al.* ein Katalyse-System, bestehend aus CoCl₂ als CO₂-koordinierendes Zentrum, [Ru(bpy)₃]²⁺ als Photosensibilisator und Triethanolamin (TEOA) als Elektronendonator.^{42, 43} Seither wurde eine Vielzahl an Übergangsmetall basierten Photokatalysatoren entwickelt und mechanistische Einblicke in den Katalyse-Prozess gewonnen. Die vielfältigen Systeme reichen von Cobalt-*tris*bipyridinen,⁴³ Cobalt(II)- und Nickel(II)-Makrozyklen,⁴⁴⁻⁴⁷ Cobalt-Porphyrinen,⁴⁸ Nickel(II)-Cyclamen,^{49, 50} bis hin zu Ruthenium(II)-Polypyridinen⁵¹ und Rhenium(I)-bipyridinen.^{38, 52-55} Letztere entwickelten sich über die Jahre zum Standard-System der homogenen photokatalytischen Reduktion von CO₂. Dies beruht zum einen auf einer hohen Selektivität und Quantenausbeuten bis 53%,⁹⁰ zum anderen darauf, dass sie als lichtabsorbierende Einheit und als CO₂-koordinierendes Zentrum agieren.⁶⁰ In starkem Kontrast zu diesen positiven Eigenschaften stehen eine schwache Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums und ein drastischer Reaktivitätsverlust in wässriger Lösung. Folglich standen sowohl die Optimierung des Re(I) basierten Standard-Systems, als auch die Entwicklung neuer Katalysatoren im Fokus der Forschung. Schließlich publizierten Ishitani *et al.* den ersten Ir(III) basierten Komplex für die selektive Reduktion von CO₂ zu CO, welcher die genannten Vorteile von Re(I)-bipyridinen mit einer ausgeprägten Absorption im sichtbaren Bereich des Lichts und einer hohen Toleranz gegenüber wässriger Lösungen verbindet.⁷³ Basierend auf dieser Veröffentlichung wurden die mono- und multinuklearen Photokatalysatoren **R1** –**R7** entwickelt, um den Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen in Bezug auf die Multi-Elektronen-Reduktion von CO₂ zu untersuchen.

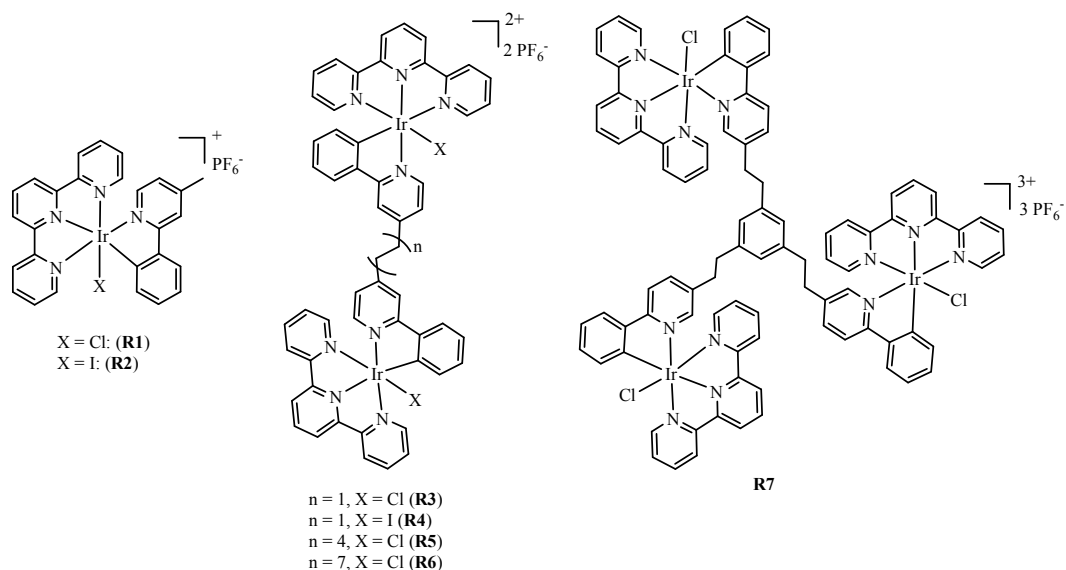


Abbildung 36: Synthetisierte Photokatalysatoren R1 – R7 für die photokatalytische Reduktion von CO₂ zu CO.

Alle in Abbildung 36 gezeigten Komplexe katalysieren die selektive Umsetzung von CO₂ zu CO, wobei der monometallische Komplex **R1** mit 18% Quantenausbeute die höchste Aktivität aufweist (Tabelle 12). **R2** hingegen erreicht eine Quanteneffizienz von nur 7%. Dies liegt in der hohen Dissoziationskraft des Iodo-Liganden begründet, wodurch eine geringe Konzentration an OER vorliegt und ein bimetallischer Reaktionspfad gehemmt wird. Die kovalente Verknüpfung der Katalysatoren (**R3** – **R7**) führt zu einer Aktivitätsminderung, wobei im Falle von **R3** eine deutlich reduzierte Aktivität gegenüber **R1** festgestellt wird. Dies beruht nach Stern-Volmer-Messungen, sowie photophysikalischen und elektrochemischen Untersuchungen auf dem Vorliegen von intramolekularem Quenchen, wodurch die Anzahl an aktiven Zentren gemindert wird. Dieser Effekt wird nur im Falle Ethyl-verbrückter Komplexe beobachtet. **R5** und **R6** (mit längeren Alkyl-Spacern) hingegen weisen annähernd die gleiche Quantenausbeute (16%) wie **R1** auf. Bestehende Unterschiede werden auf die erhöhte Sterik bei den verbrückten Katalysatoren zurückgeführt. Interessanterweise liegt die Quantenausbeute von Katalysator **R7** genau zwischen den Werten von Komplex **R1** und **R3**. Dies impliziert, dass auch im Falle von **R7** der intramolekulare Elektronentransfer stattfindet, gegenüber **R3** jedoch abgeschwächt ist, weil die aktiven Zentren durch jeweils zwei Ethyl-Brücken und eine zentrale Benzol-Einheit voneinander getrennt sind. Durch die Bestimmung der Stern-Volmer Plots, entsprechend der Quencheffizienz, wird diese Annahme

bestärkt, da **R7** mit einer Stern-Volmer Konstante von $k_Q\tau = 610 \text{ M}^{-1}$ wiederum genau zwischen **R1** ($k_Q\tau = 524 \text{ M}^{-1}$) und **R3** ($k_Q\tau = 733 \text{ M}^{-1}$) platziert ist.

In Bezug auf die Lebensdauer des Katalysators ($\text{TON} \leq 68$) bewirkt die kovalente Verknüpfung eine bis zu zweifache Erhöhung gegenüber **R1** (Tabelle 12). Somit weisen die synthetisierten Komplexe den bisher höchsten Gesamtumsatz an CO_2 unter Ir(III) basierten Photokatalysatoren auf. Interessanterweise wurde dabei eine Erhöhung der TON bei steigender Katalysator-Konzentration festgestellt. Dies steht im Widerspruch mit der von Ishitani *et al.* postulierten Annahme, dass die Dimerisierung zweier Photokatalysatoren als hauptsächlicher Deaktivierungskanal fungiert.⁷³

Tabelle 12: TONs, TOFs und Quantenausbeuten der Photokatalysatoren R1 – R7.

Komplex	Konzentration [mM] ^a	TON ^a	TOF [h ⁻¹]	Φ_{CO} ^b
R1	0.34	33	35	18
R2	0.34	54	32	7
R3	0.34	41	12	6
R4	0.34	68	22	4
R5	0.34	46	25	14
R6	0.34	42	29	16
R7	0.34	62	15	10

^a berechnet pro Ir(III) Zentrum

^b bestimmt bei 0.9 mM an Ir(III) Zentren

Anschließende Untersuchungen der zugrundeliegenden Deaktivierungsprozesse stellten die OER (bzw. Folgeprodukte der OER durch erneute Anregung, oder Abspaltung von X^-) als Ausgangspunkt der Deaktivierung heraus. Zudem wurde Kohlenmonoxid anhand von Photoexperimenten in einer CO_2/CO (95:5%) Gasatmosphäre als Katalysatorgift ausgeschlossen. Schließlich deuten Photoexperimente in An- bzw. Abwesenheit des Elektronendonors darauf hin, dass reaktive Oxidationsprodukte von TEOA, wie z.B. das α -Aminoradikal, durch Radikal-Rekombination mit der OER maßgeblich an der Deaktivierung des Katalysators beteiligt sind.

Der Versuch das Opferamin durch ein katalytisches Oxidationszentrum zu ersetzen, sowie die Sechs-Elektronen-Reduktion von CO_2 zu Methanol zu verwirklichen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht verwirklicht werden. Jedoch stellen die gewonnenen Erkenntnisse einen fundierten Ausgangspunkt dar die photokatalytische Reduktion von CO_2 weiterzuentwickeln.

11. Summary

The photocatalytic reduction of CO₂ into fuels is an attractive way to face two main societal challenges, which are global warming and declining crude oil sources.³³⁻³⁵ Since Lehn *et al.* developed the first homogeneous system based on [Ru(bpy)₃]²⁺ as photosensitizer, CoCl₂ as catalytic site and triethanolamine (TEOA) as sacrificial electron donor in 1982,⁴² a plenitude of publications reporting transition metal based complexes like *e.g.* cobalt(II) trisbipyridine,⁴³ cobalt(II)- and nickel(II) macrocycles,⁴⁴⁻⁴⁶ cobalt porphyrin,⁴⁸ nickel(II) cyclam^{49,50} and ruthenium(II) polypyridine,⁵¹ followed. Re(I)-bipyridine complexes are outstanding due to the fact that no additional photosensitizer is needed as light absorbing unit.^{52-54, 63, 66, 134} Besides, high selectivity as well as high quantum yields of up to 0.53 are positive aspects of the rhenium structures.^{60, 90} However, weak absorption in the visible region of the spectrum as well as a strongly reduced activity in aqueous solution require either modification of the Re(I)-bipyridine system or the development of new complexes to gain efficient photocatalysts under visible light irradiation.⁵⁹ Regarding this, Ishitani *et al.* designed mononuclear Ir(III) complexes which are active in aqueous solution, offering strong absorption in the visible region and also act as both, photosensitizer and catalytic site for CO₂ reduction.⁷³

Based on this structure motif the mono- and multinuclear Ir(III) complexes **R1** – **R7** were developed in order to investigate the effect of intermolecular interactions between two active sites, regarding the multi-electron-reduction of CO₂ (Figure 1). The covalent linkage of the binuclear structures **R3** – **R6** was achieved with a new type of bis(2-phenylpyridin-4-yl) bridging ligands, whereas **R7** is based on the three-armed ligand structure developed by Zysman-Colman *et al.* in 2011.⁸⁷

All photocatalysts (**R1** – **R7**) selectively catalyze the reduction of CO₂ to CO, whereby the highest quantum efficiency of 18% was achieved with the monometallic complex **R1** (Table 1). Complex **R2** is less active ($\Phi_{\text{CO}} = 0.07$) due to the facile dissociation of the iodo-ligand, which inhibits a bimetallic reaction pathway. The covalent linkage of two iridium(III) metal centers does not afford increased activity. In case of complex **R3** intramolecular quenching appears, which even lowers the quantum efficiency compared to its monometallic analogue **R1**.

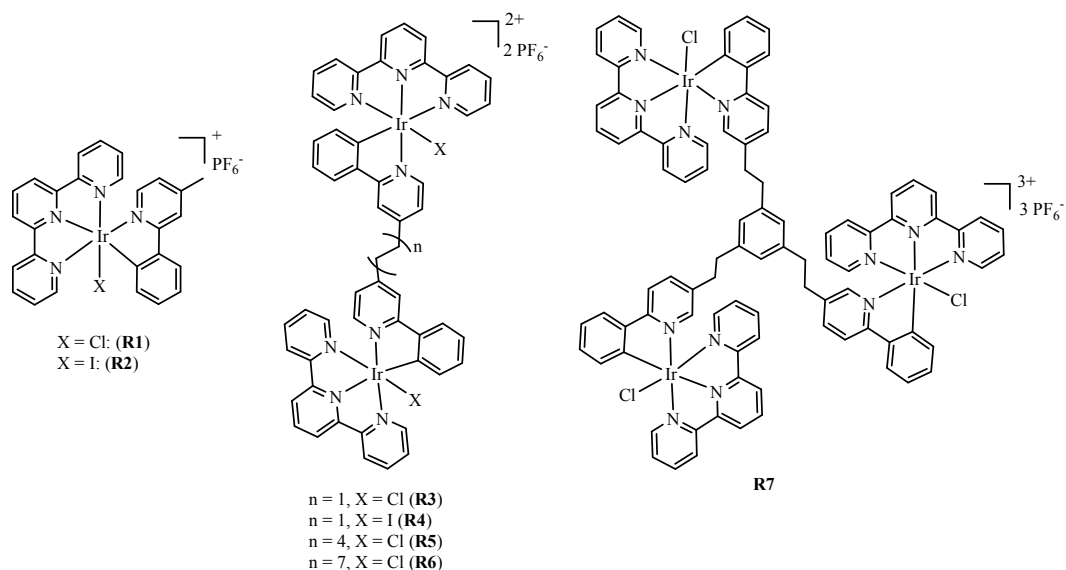


Figure 1: Synthesized Ir(III) based catalysts (**R1** – **R7**) for the selective reduction of CO₂ to CO.

Both, photophysical and electrochemical measurements confirm a weak interaction of the metal centers through the ethyl tether. However, this through-bond interaction was only observed for the ethyl chain, but not in case of catalysts **R5** and **R6** with their longer alkyl tethers. Therefore the quantum efficiencies of **R5** and **R6** up to 16% are close to the value for **R1**. The remaining difference in activity is attributed to steric hindrance. Remarkably, the quantum efficiency of complex **R7** is right between the values of **R1** and **R3**, indicating a weak intramolecular quenching process in case of **R7** as well. This assumption becomes even more pronounced by comparing the stern-volmer plots of complexes **R1**, **R3** and **R7**. Hereby, the same trend was obtained, demonstrating the increasing contribution of intramolecular quenching from **R1** ($k_Q\tau = 524 \text{ M}^{-1}$) < **R7** ($k_Q\tau = 610 \text{ M}^{-1}$) < **R3** ($k_Q\tau = 733 \text{ M}^{-1}$).

Though no increase in quantum yield for the multinuclear systems could be observed, the stability, however, improved up to twofold compared to the monometallic analogues. This leads to the highest overall conversion of CO₂ per Ir(III) based photocatalyst reported so far (TON = 68) (Table 1). Interestingly, an increase of the catalyst concentration leads to higher TONs and not *vice versa*, which is inconsistent to the widespread theory of dimerization processes being the main deactivation pathway.⁷³

Table 1 TONs, TOFs and quantum efficiencies of complexes R1 – R7.

Complex	Concentration [mM]^a	TON^a	TOF [h⁻¹]	Φ_{CO}^b
R1	0.34	33	35	18
R2	0.34	54	32	7
R3	0.34	41	12	6
R4	0.34	68	22	4
R5	0.34	46	25	14
R6	0.34	42	29	16
R7	0.34	62	15	10

^a calculated per Ir(III) center

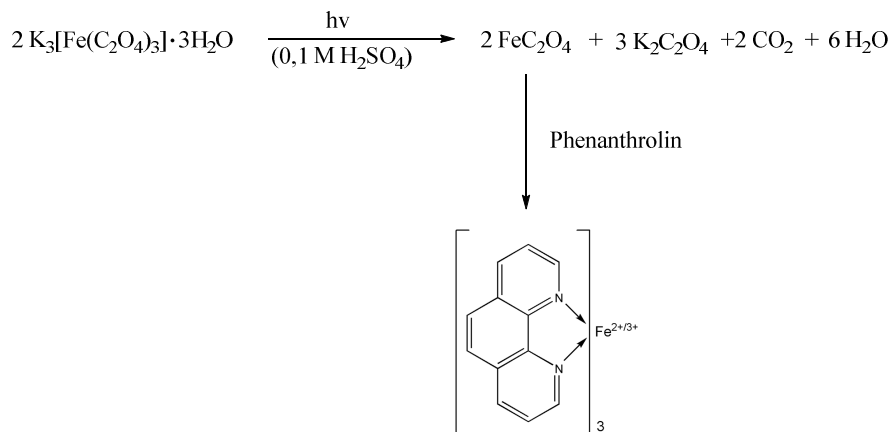
^b determined at 0.9 mM of Ir(III) centers

Subsequent investigations regarding deactivation routes pointed out that the OER is the initial point of catalyst deactivation. Besides, CO was excluded to act as catalyst poison, by performing various photo-experiments with a CO₂/CO (95:5) gas mixture. Bearing in mind the above mentioned trend of rising TONs with increasing catalyst concentration, the radical recombination of the OER with reactive oxidation products of the sacrificial amine (e.g. α -aminoradical) seem to be substantially involved in the catalyst deactivation.

Further investigations concerning a replacement of the sacrificial reagent by a catalytic oxidation site, as well as the approach to realize the six-electron-reduction of CO₂ to methanol did not lead to the desired result within this PhD thesis. However, the results achieved provide a sound basis for ongoing research in the field of photocatalytic reduction of CO₂.

Anhang*Aktinometrische Bestimmung der eingestrahnten Lichtintensität**

Die Bestrahlungsintensität der Lichtquelle wurde mittels Aktinometrie unter Verwendung von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als Aktinometer bestimmt.⁸⁴⁻⁸⁶ Die zugrunde liegende Reaktion ist in Schema 13 beschrieben, wobei die Bestimmung des Umsatzes durch UV/VIS Detektion des Fe(II)-1,10-Phenanthrolin Komplexes erfolgt. Der Umsatz steht in direktem Zusammenhang mit der Anzahl eingestrahelter Photonen.⁸⁴⁻⁸⁶ Somit wird durch Ermittlung der Reaktionsrate die Bestimmung des Photonenflusses ermöglicht. (bei konstanter Absorptionsrate, → im Bereich der Totalabsorption gegeben). Die Quantifizierung des Umsatzes aus den jeweiligen Absorptionswerten erfolgte mit der in Abbildung 37 gezeigten Eichkurve, die mit einer Verdünnungsreihe des Phenanthrolin Komplexes erstellt wurde (vgl. Experimenteller Teil). Schließlich lassen sich anhand der ermittelten Fe(II) Konzentration der Photonenfluss und die Energie pro eingestrahlem Photon ermitteln (Tabelle 13).⁸⁴⁻⁸⁶



Schema 13: Photochemische Bildung von Fe(II)-oxalat mit anschließender Umsetzung zum Phenanthrolinkomplex.⁸⁴⁻⁸⁶

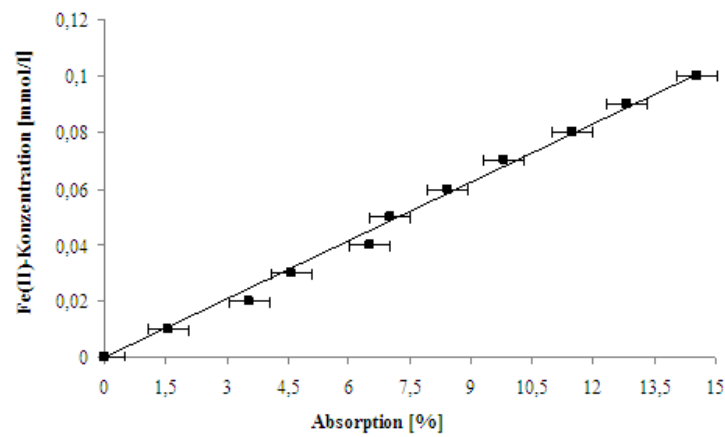


Abbildung 37: Eichkurve zur Bestimmung des Umsatzes der Photolyse von Fe(III) zu Fe(II).

Tabelle 13: Messwerte für die untersuchte Leuchtdiodeneinheit je LED.

Betriebs- stromstärke [A]	Absorption [%]	Konzentration Fe(II) [μmol/l]	n Fe(II) [μmol]	Quanten/sek [10 ¹⁶ /s]	Energie- eintrag [mW]
0.1	1.11	7.67	0.614	4.10	18
0.2	1.39	9.61	0.769	5.14	22
0.3	1.74	12.0	0.962	6.43	28
0.4	2.51	17.4	1.39	9.28	40
0.5	2.72	18.7	1.50	10.0	44
0.6	2.63	18.1	1.45	9.72	42
0.7	3.80	26.3	2.10	14.1	62
0.8	4.42	30.6	2.44	16.3	72
0.9	4.89	33.8	2.70	18.1	80
1.0	5.47	37.8	3.03	20.2	89

*Fehlerrechnung: Kalibriergerade, UV-Spektren und Aktinometrie**LED

Zusätzlich zum absoluten Gerätefehler von 0.5% Absorption ergibt sich aufgrund der Einstellung der Belichtungszeit mithilfe einer Stoppuhr ein relativer Zeitfehler von 5%.

Eine Abweichung von 0.5 Sekunden bei einer Bestrahlungsdauer von 10 Sekunden entspricht $\frac{0.5\text{sek}}{10\text{sek}} = 5\%$

Da sich bei Multiplikation, durch Addition der relativen Fehler der einzelnen Werte, der Fehler fortpflanzt, wird der absolute Gerätefehler von 0.5% Absorption für jeden bestimmten Absorptionswert in einen relativen Fehler umgerechnet:

$$\text{Rel. Fehler} = \frac{\text{Gerätefehler}}{\text{Absorptionswert}} \cdot 100\%$$

Anschließend wird zum korrigierten, relativen Fehler der relative Zeitfehler addiert. Daraus resultiert schließlich der relative Gesamtfehler. Der Gesamtfehler wird mit den Werten für den Quantenfluss und die Leistung der UV-Lampe bei verschiedenen Betriebsstromstärken aus Tabelle 13 multipliziert. Die auf diese Weise ermittelten absoluten Fehler sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Für die Bestrahlung mit einer Betriebsstromstärke von 0.8 A errechnet sich z. B. folgender relativer Gesamtfehler:

$$\begin{aligned} \text{Rel. Gesamtfehler} &= \frac{\text{Gerätefehler}}{\text{Absorptionswert}} \cdot 100\% + \text{rel. Zeitfehler} \\ &= \frac{4.42}{0.5} \cdot 100\% + 5\% = 16\% \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \text{Absoluter Fehler emittierter Quanten} &= \text{rel. Gesamtfehler} \cdot \text{Quanten} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 16\% \cdot 16.3 \cdot 10^{16} \text{ Quanten} \cdot \text{s}^{-1} = 2.67 \cdot 10^{16} \text{ Quanten} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Tabelle 14: Fehlerwerte der aktinometrischen Untersuchung des LED-Setups.

Stromstärke [A]	Absorption [%]	Relativer Gerätefehler [%]	Relativer Gesamtfehler [%]	Absoluter Fehler der Quanten [$10^{16}/s$]	Absoluter Fehler der Leistung [mW]
0.1	1.11	45	50	2.05	9.07
0.2	1.39	36	41	2.11	9.30
0.3	1.74	29	34	2.17	9.59
0.4	2.51	20	25	2.31	10.2
0.6	2.63	19	24	2.33	10.3
0.8	4.42	11	16	2.67	11.8
1.0	5.47	9.1	14	2.86	12.6

*Aktinometrische Messungen und Fehlerrechnungen erfolgten zusammen mit Christian Bruckmeier (C. B.). Im Anhang gezeigte Inhalte sind aus vorangegangener Dissertation von C. B. übernommen.

II. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeiner Teil

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

Lösungsmittel und Reagenzien

Trockene Lösungsmittel für den Einsatz in feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen wurden entweder aus einer Lösungsmitteltrocknungsanlage der Fa. *MBraun* (Typ: MB SPS-800) [Tetrahydrofuran (THF), Diethylether (Et₂O) und Dichlormethan (CH₂Cl₂)] entnommen, oder durch Rühren über Calciumhydrid und anschließende Destillation, mit elementarem Natrium, bzw. durch Zugabe von Molsieb getrocknet.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Kernresonanz-Spektren wurden an dem Gerät AVIII-300 der Fa. *Bruker* bei 298 K aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in δ -Werten (ppm) und bezieht sich auf das Restprotonensignal des verwendeten Lösungsmittels [Acetonitril (¹H-NMR: δ = 1.94 ppm) Chloroform (¹H-NMR: δ = 7.26 ppm) DMSO (¹H-NMR: δ = 2.50 ppm)].

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

Mikro-Gaschromatographie

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

Cyclovoltammogramme

Alle Cyclovoltametriemessungen wurden am Lehrstuhl für Technische Elektrochemie der Technischen Universität München in Zusammenarbeit mit Armin Siebel durchgeführt. Für die Messungen wurden 1.00 mM Komplexlösungen bezogen auf Ir(III) Zentren hergestellt und 0.10 M Tetraethylammonium-tetrafluoroborat als Leitsalz hinzugefügt. Die Messlösung wurde anschließend in eine Vierhals-Messzelle überführt und 30 Minuten mit Argon entgast. Neben dem Argonzustrom enthält die Messzelle einen Pt-Draht als Gegenelektrode, eine „Glassy-Carbon Disc“ als Arbeitselektrode und eine 0.10 M Ag/AgNO₃-Referenzelektrode. Die Arbeitselektrode ist dabei an einen Rotator angeschlossen. Die elektrochemischen Messungen wurden unter Argonatmosphäre mit einem Pine AFCBP1 Potentiostat durchgeführt. Die Arbeitselektrode wurde vor Messbeginn für fünf Sekunden bei 2500 Umdrehungen pro Minute rotiert. Der Ferrocen Redoxgipfel (Fc⁺⁰) dient als interner Standard.

Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektren wurden an einem *Avaspec-2048*-Spektrometer bei 25 °C in Acetonitril aufgenommen. Die Anregung erfolgte bei 365 nm mit einer Prizmatix Mic-LED-365.

Infrarotspektroskopie

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

UV/Vis Spektroskopie

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

Bestrahlungsexperimente

Alle Bestrahlungsexperimente wurden in einem mit Septum verschlossenen 190 mL Schlenkrohr (Durchmesser 3,8 cm) durchgeführt. Die eingestrahlten Lichtintensitäten wurden mit einem K₃[Fe(C₂O₄)₃] Aktinometer bestimmt. Die genauen Katalysatormengen wurden über eine Verdünnungsreihe aus Katalysatorlösung (10.0 mg/10.0 mL) in Acetonitril volumetrisch bestimmt. Das

Schlenkrohr wurde mit Aluminiumfolie vor Lichteinstrahlung geschützt. Der Katalysator wurde zusammen mit 1.00 mL TEOA (211 mg Ascorbinsäure) in das Schlenkrohr gegeben. Das Gesamtvolumen wurde durch Zugabe von Acetonitril auf 6.00 mL eingestellt. Mit Hilfe einer CO₂-Schlenkline wurde die Atmosphäre ausgetauscht und das Lösungsmittel mit CO₂ gesättigt.

ESI-MS

Die Messungen von ESI-MS wurden auf einem 500-MS Massespektrometer der F. Varian durchgeführt.

Zeitlich aufgelöste Fluoreszenz-Bestimmung

Zur Bestimmung der Lebenszeit der angeregten Zustände werden entgaste Lösungen der Komplexe bei 355 nm mit einem gepulsten Laserstrahl angeregt. Für die Anregung wird ein Nd/YAG Laser (*Innolas Spitlight Hybrid II*) mit einer Pulslänge von 10 ns, 33 Hz Wiederholungsrate und einer Energie von 50 µJ eingesetzt. Die Intensität der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Zeit wird mittels Si-Photodiode detektiert. Das Signal wird mittels Oszilloskop (*LeCroy Waverunner 44XiA*) angezeigt, gemittelt (Pro Messung wurde der Mittelwert aus 200 Laser-Pulsen gebildet) und ausgegeben.

Aktinometrie*

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

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

Zur Synthese der Absorptionsspezies werden 11.1 g Kaliumoxalat (60.0 mmol, 3.00 Äq.) in 40.0 mL bidest. Wasser gelöst (1.50 M) und zu 13.0 mL einer 1.50 M wässrigen Lösung von 3.30 g Eisen(III)-Chlorid (20.0 mmol, 1.00 Äq.) unter

starkem Rühren hinzugegeben. Die Lösung wird über Nacht im Kühlschrank gelagert und das auskristallisierende Produkt durch Filtration und anschließende Trocknung isoliert.

Elementanalyse: ber.: C 14.67%, H 1.23%
gef.: C 14.68%, H 1.38%

Aufnahme der Kalibriergeraden:

Zur Aufnahme der Kalibriergeraden, die zur Bestimmung der Fe(II)-Konzentration aus den gemessenen Absorptionen dient, wurden folgende Lösungen verwendet:

- 0.40 mM Eisen(II)-Sulfat-Lösung in 0.05 M Schwefelsäure (Lösung 1)
- 0.10 % wässrige 1,10-Phenanthrolin-Lösung (Lösung 2)
- Pufferlösung aus 600 mL 1.00 M Natriumacetat-Lösung, 360 mL 0.50 M Schwefelsäure und 40.0 mL bidest. Wasser (Lösung 3)

Mit diesen Lösungen wird mittels Verdünnungsreihe die Abhängigkeit der Absorption von der Eisen(II)-Konzentration bestimmt. Dazu werden 0, 0.5, 1.0, bis 5.0 mL von Lösung 1, je 5.0 mL von Lösung 2 und 10, 9.5, 9.0 bis 5.0 mL von Lösung 3 in ein Gefäß gegeben, das auf 20.0 mL geeicht ist und mit bidest. Wasser auf ein Gesamtvolumen von 20.0 mL aufgefüllt. Daraus folgen 1 L Lösungen mit einer Konzentration von 0, 0.01, 0.02 bis 0.10 mmol/L [Tris(1,10-phenanthrolin)-eisen(II)]. Anschließend erfolgt die Bestimmung der Absorption der Lösungen bei einer Wellenlänge von 510 nm und einer Messzeit von 10 Sekunden für die Erstellung der Kalibriergerade.

Bestrahlung der Reaktionslösung und Umsetzung zum Phenanthrolinkomplex:

Zur Bestrahlung der Reaktionslösung werden 20.0 mL einer 4.00 mM $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \times 3H_2O$ Lösung in 0.05 M H_2SO_4 unter Rotlicht in ein 190 mL Schlenkrohr gegeben, ein Abstand von 1 mm zwischen Schlenkrohr und Bestrahlungsquelle eingestellt und die Probe unter Rühren bei der gewünschten Stromstärke mit einer der 8 LED für 10 Sekunden bei der jeweiligen Betriebsstromstärke bestrahlt. Die Bestrahlungsdauer wird dabei mittels Stoppuhr eingestellt. Bei den Messungen für die Halogenlampe wird der Lichtstrahl auf die

minimale Größe eingestellt, um zu garantieren, dass der resultierende Strahl ausschließlich die Probe trifft. Außerdem wird hier die Bestrahlungsdauer durch den eingebauten Abschirmmechanismus auf fünf Sekunden eingestellt. Zur Umsetzung des so gebildeten Eisen(II) zum [Tris(1,10-phenanthrolin)-eisen(II)]-Komplex werden 5.00 mL der bestrahlten Reaktionslösung entnommen, mit 2.00 mL von Lösung 2, mit 2.50 mL von Lösung 3 versetzt und mit 10.5 mL bidest. Wasser auf ein Volumen von 20.0 mL verdünnt (Verdünnungsfaktor $f = \frac{5 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} = 4$). Nach einer Stunde ist das gebildete Eisen (II) vollständig zum

Phenanthrolinkomplex umgesetzt, dann wird die Absorption bei 510 nm bei einer Messzeit von 10 Sekunden bestimmt.

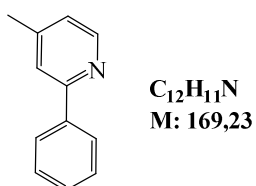
* Aktinometrische Messungen erfolgten zusammen mit Christian Bruckmeier (C. B.). Die gezeigten Inhalte sind aus vorangegangener Dissertation von C. B. übernommen.

2. Synthesevorschriften

Die Charakterisierung von Zwischenprodukten erfolgt bei literaturbekannten Verbindungen mittels $^1\text{H-NMR}$. Im Falle paramagnetischer Verbindungen wird die Reinheit mittels Elementaranalyse nachgewiesen. In der Katalyse eingesetzte Produkte, sowie neue Liganden- und Komplex-Strukturen werden anhand von NMR-Spektroskopie, ESI-MS und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Die Katalysatoren $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (**O1**) und $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (**O6**), sowie alle eingesetzten Edukte wurden von Sigma Aldrich, bzw. ABCR bezogen und (wenn nicht explizit anders erwähnt) ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

2.1 Liganden-Synthesen

4-Methyl-2-phenylpyridin – L1¹³⁵

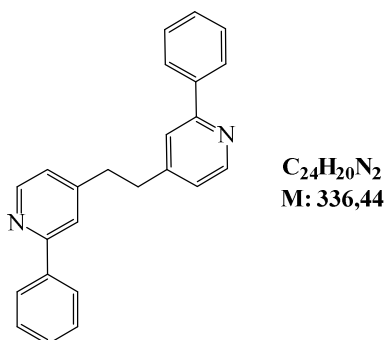


Zu einer Lösung von 4-Methylpyridin (1.50 mL, 13.4 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (20.0 mL) wird Phenyllithium (30.0 ml, 1.8 M in Diethylether, 54.0 mmol, 4.00 Äq.) gegeben und die Reaktionslösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Wasser (24.0 mL) zugegeben, mit Dichlormethan extrahiert (3 x 50.0 mL), die organischen Phasen vereint, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel auf das halbe Volumen eingengt. Die Lösung wird für drei Stunden über Braunstein (14.0 g, 0.16 mol, 12.0 Äq.) gerührt, filtriert, eingengt und säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/EtOAc 85:15) aufgereinigt. Nach Sublimation bei 95 °C im Hochvakuum wird **L1** als weiße Kristalle erhalten (1.42 g, 63%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ (ppm) = 8.58 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 8.04 - 7.97 (m, $J = 1.7$ Hz, 2H), 7.55 - 7.39 (m, 1H), 7.51 - 7.36 (m, 3H), 7.06 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 2.42 (s, 3H)

Experimenteller Teil

Elementaranalyse: ber.: C 85.17%, H 6.55%, N 8.28%
gef.: C 85.34%, H 6.55%, N 8.35%

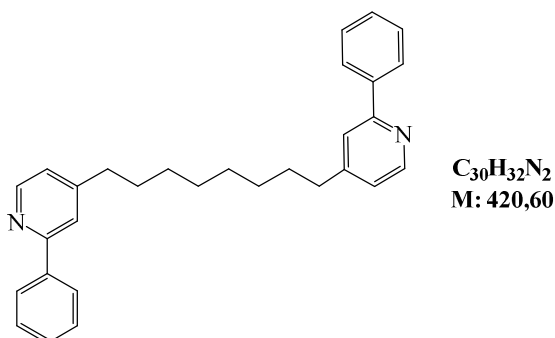
1,2-Bis[4-(2-phenylpyridyl)]ethan – L2

Zu einer Lösung von Diisopropylamin (324 μ L, 2.30 mmol, 1.30 Äq.) in THF (10.0 mL) wird *n*-Butyllithium (922 μ L, 2.50 M in Hexan, 2.30 mmol, 1.30 Äq.) bei -78 °C tropfenweise zugegeben. Die klare Lösung wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 4-Methyl-2-phenylpyridin (300 mg, 1.77 mmol, 1.00 Äq.) in THF (10.0 mL) zugegeben. Dabei erfolgt ein Farbumschlag zu dunkelrot. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 1,2-Dibromethan (76.0 μ L, 0.89 mmol, 0.50 Äq.) zugegeben. Nach 20 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird die hellgelbe Reaktionslösung mit Wasser (30.0 mL) versetzt, das Rohprodukt mit Dichlormethan (3 x 30.0 mL) extrahiert, die organischen Phasen vereint, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das gelbe Öl wird säulenchromatographisch (Aluminiumoxid neutral, Pentan/EtOAc 3:1) aufgereinigt und **L2** als weißer Feststoff erhalten (162 mg, 54%).

1 H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ (ppm) = 8.55 (d, J = 5.1 Hz, 2H), 7.97 (d, J = 5.1 Hz, 4H), 7.55 (s, 2H), 7.50 – 7.37 (m, 6H), 7.06 (d, J = 5.1 Hz, 2H), 2.42 (s, 4H).

Elementaranalyse: ber.: C 85.68%, H 5.99%, N 8.33%
 gef.: C 85.31%, H 6.30%, N 8.01%

ESI-MS (CH_3CN): m/z = 337 (M + H) $^+$.

1,8-Bis[4-(2-phenylpyridyl)]oktan – L3

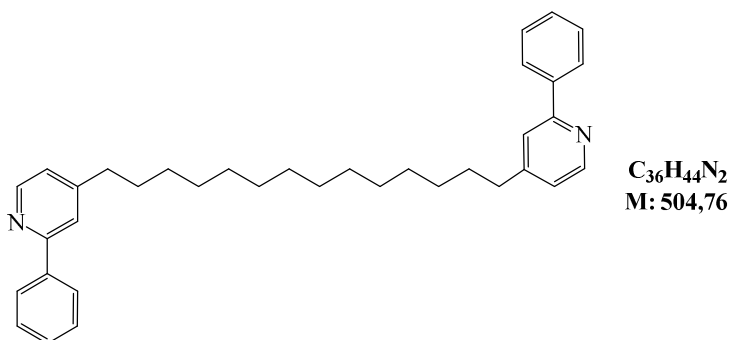
Zu einer Lösung von Diisopropylamin (324 μ L, 2.30 mmol, 1.30 Äq.) in THF (10.0 mL) wird *n*-Butyllithium (922 μ L, 2.50 M in Hexan, 2.30 mmol, 1.30 Äq.) bei -78 °C tropfenweise zugegeben. Die klare Lösung wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 4-Methyl-2-phenylpyridin (300 mg, 1.77 mmol, 1.00 Äq.) in THF (10.0 mL) zugegeben. Dabei erfolgt ein Farbumschlag zu dunkelrot. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 1,6-Dibromhexan (233 μ L, 0.89 mmol, 0.50 Äq.) zugegeben. Nach 20 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird die hellgelbe Reaktionslösung mit Wasser (30.0 mL) versetzt, das Rohprodukt mit Dichlormethan (3 x 30.0 mL) extrahiert, die organischen Phasen vereint, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Rekristallisation aus Ethanol/Pentan aufgereinigt und **L3** als weißer kristalliner Feststoff erhalten (190 mg, 51%).

1 H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ (ppm) = 8.59 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H), 8.04 – 7.96 (m, 4H), 7.56 (s, 2H), 7.53 – 7.39 (m, 6H), 7.07 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H), 2.72 – 2.64 (m, 4H), 1.75 – 1.62 (m, 4H), 1.41 – 1.31 (m, 8H).

Elementaranalyse: ber.: C 85.67%, H 7.67%, N 6.66%

gef.: C 84.64%, H 7.76%, N 6.59%

ESI-MS (CH_3CN): $m/z = 421$ (M + H) $^+$, 443 (M + Na) $^+$.

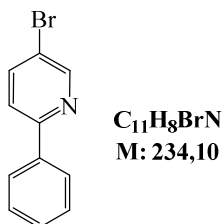
1,14-Bis[4-(2-phenylpyridyl)]tetradekan – L4

Zu einer Lösung von Diisopropylamin (364 μ L, 2.60 mmol, 1.10 Äq.) in THF (10.0 mL) wird *n*-Butyllithium (1.04 mL, 2.50 M in Hexan, 2.60 mmol, 1.10 Äq.) bei -78 °C tropfenweise zugegeben. Die klare Lösung wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 4-Methyl-2-phenylpyridin (400 mg, 2.36 mmol, 1.00 Äq.) in THF (10.0 mL) zugegeben. Dabei erfolgt ein Farbumschlag zu dunkelrot. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 1,12-Dibromdodekan (387 mg, 1.18 mmol, 0.50 Äq.) zugegeben. Nach 20 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird die hellgelbe Reaktionslösung mit Wasser (30.0 mL) versetzt, das Rohprodukt mit Dichlormethan (3 x 30.0 mL) extrahiert, die organischen Phasen vereint, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Rekristallisation aus Ethanol aufgereinigt und **L4** als weißer kristalliner Feststoff erhalten (210 mg, 35%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ (ppm) = 8.59 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 8.04 – 7.96 (m, 4H), 7.56 (s, 2H), 7.53 – 7.39 (m, 6H), 7.07 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 2.73 – 2.63 (m, 4H), 1.75 – 1.62 (m, 4H), 1.42 – 1.23 (m, 20H).

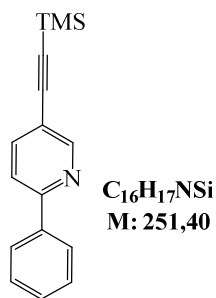
Elementaranalyse: ber.: C 85.66%, H 8.79%, N 5.55%
gef.: C 84.54%, H 8.52%, N 5.34%

ESI-MS (CH_3CN): m/z = 505 ($\text{M} + \text{H}$)⁺, 528 ($\text{M} + \text{Na}$)⁺.

5-Brom-2-phenylpyridin⁸⁷

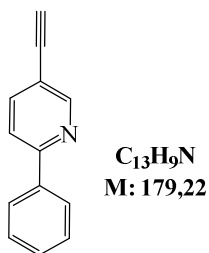
Zu einer Lösung von Brombenzol (1.59 mL, 15.1 mmol, 1.05 Äq.) in THF (17.0 mL) wird *n*-Butyllithium (6.32 mL, 2.50 M in Hexan, 15.8 mmol, 1.10 Äq.) bei - 78 °C tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch für 20 Minuten gerührt (- 78 °C). Anschließend wird eine Lösung von ZnCl₂ (2.15 g, 15.8 mmol, 1.10 Äq.) in THF (17.0 mL) zugegeben und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Reaktionsmischung wird zu einer Lösung von 2,5-Dibrompyridin (3.40 g, 14.4 mmol, 1.00 Äq.) und Pd(PPh₃)₄ (0.83 g, 0.72 mmol, 0.05 Äq.) in THF (19.0 mL) gegeben und für 16 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die gelbe Suspension wird mit EDTA/NaHCO₃ (1:1, 50.0 ml) versetzt, eine Stunde bei 0 °C gerührt, über Celite filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Die Phasen werden getrennt und die farblose wässrige Phase mit DCM (3 x 40.0 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit EDTA/NaHCO₃ (1:1, 3 x 40.0 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und erneut am Rotationsverdampfer eingengt. Das weißgelbe Rohprodukt wird mittels Sublimation bei 80 °C im Hochvakuum aufgereinigt. Verbleibendes Edukt wird anschließend durch Sublimieren bei Raumtemperatur abgetrennt und das gewünschte Produkt als weißer Feststoff erhalten (2.16 g, 64%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 8.76 (dd, *J* = 2.4, 0.7 Hz, 1H), 8.01 – 7.94 (m, 2H), 7.90 (dd, *J* = 8.5, 2.4 Hz, 1H), 7.65 (dd, *J* = 8.5, 0.7 Hz, 1H), 7.54 – 7.42 (m, 3H).

2-Phenyl-5-[2-(trimethylsilyl)ethynyl]pyridin⁸⁷

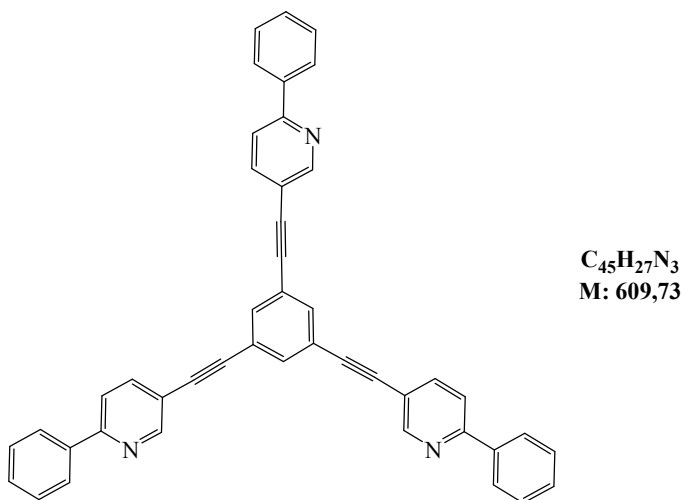
Zu einer Lösung von 5-Brom-2-phenylpyridin (1.00 g, 4.30 mmol, 1.00 Äq.) in THF (45.0 mL) und *i*-Pr₂NH (15.0 mL) werden Trimethylsilylacetylen (TMSA) (1.01 g, 10.3 mmol, 2.40 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (0.30 g, 0.26 mmol, 0.06 Äq.) und CuI (0.13 g, 0.69 mmol, 0.16 Äq.) zugegeben. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wird dreimal mit Argon entgast und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird erneut TMSA (0.10 g, 1.00 mmol, 0.23 Äq.) zugegeben und für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/EtOAc 9:1) aufgereinigt. Es werden 0.74 g (68%) des gewünschten Produkts als weißgelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 8.76 (dd, *J* = 2.2, 0.9 Hz, 1H), 8.01 – 7.98 (m, 2H), 7.80 (dd, *J* = 8.2, 2.2 Hz, 1H), 7.68 (dd, *J* = 8.2, 0.9 Hz, 1H), 7.51 – 7.42 (m, 3H), 0.28 (s, 9H).

5-Ethynyl-2-phenylpyridin⁸⁷

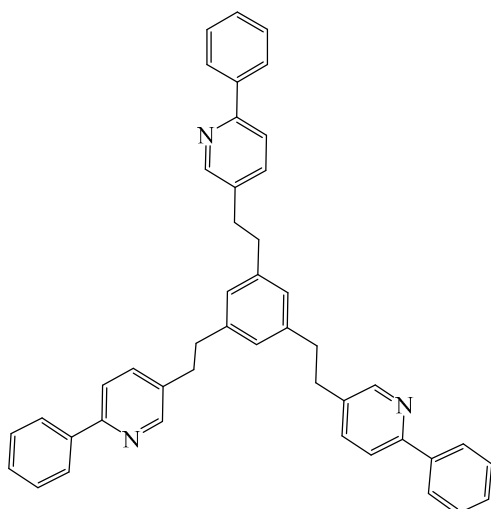
Zu einer Lösung von 2-Phenyl-5-[2-(trimethylsilyl)ethynyl]pyridin (577 mg, 2.29 mmol, 1.00 Äq.) in Methanol (8.00 mL) wird K_2CO_3 (728 mg, 5.27 mmol, 2.30 Äq.) zugegeben und die Reaktionsmischung für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Suspension wird mit Wasser/ Et_2O (1:1, 30.0 mL) versetzt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit Wasser (2 x 15.0 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (15.0 mL) gewaschen. Die wässrigen Phasen werden mit Et_2O (3 x 25.0 mL) extahiert, die organischen Phasen vereint, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Es werden 402 mg (76%) 5-Ethynyl-2-phenylpyridin als schwarzer Feststoff gewonnen.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ (ppm) = 8.80 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 8.00 (dd, J = 8.1, 1.7 Hz, 2H), 7.84 (dd, J = 8.1, 2.1 Hz, 1H), 7.71 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.53 – 7.43 (m, 3H), 3.27 (s, 1H).

1,3,5-Tris[(6-phenylpyridin-3-yl)ethynyl]benzol⁸⁷

Zu einer Lösung von 1,3,5-Tribrombenzol (739 mg, 2.35 mmol, 1.00 Äq.) in Et₃N/Toluol (1:1, 23.0 mL) werden Pd(PPh₃)₄ (263 mg, 0.23 mmol, 0.10 Äq.), CuI (35.0 mg, 0.19 mmol, 0.16 Äq.) und 5-Ethynyl-2-phenylpyridin (1.68 g, 9.39 mmol, 4.00 Äq.) zugegeben, die Reaktionsmischung dreimal mit Argon entgast und für 16 Stunden auf 80 °C erhitzt. Die Suspension wird über Celite filtriert und mit DCM/EtOAc (9:1, 50.0 mL) nachgewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM/Hexan/EtOAc 75:22.5:2.5 → 75:20:5) aufgereinigt. Das gewünschte Produkt wird als gelbe Nadeln erhalten (0.25 g, 66%).

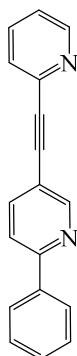
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 8.86 (dd, J = 2.2, 0.9 Hz, 3H), 8.08 – 8.00 (m, 6H), 7.89 (dd, J = 8.3, 2.2 Hz, 3H), 7.81 – 7.72 (m, 6H), 7.54 – 7.41 (m, 9H).

1,3,5-Tris[2-(6-phenyl-3-yl)ethyl]benzol - L5⁸⁷

$C_{45}H_{39}N_3$
M: 621,83

Zu einer Lösung von 1,3,5-Tris[(6-phenylpyridin-3-yl)ethynyl]benzol (100 mg, 0.71 mmol, 1.00 Äq.) in THF (20.0 mL) wird Pd/C (18.0 mg) zugegeben und die Reaktionsmischung einmal mit Argon und dreimal mit Wasserstoff entgast. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur unter Wasserstoff-Atmosphäre für 20 Stunden zur Reaktion gebracht. Die Suspension wird über Celite filtriert, mit THF/DCM (1:1, 50.0 mL) nachgewaschen und am Rotationsverdampfer eingengt. Nach säulenchromatographischer (Kieselgel, DCM/EtOAc 9:1) Aufreinigung wird das gewünschte Produkt als schwach gelbes Öl erhalten (98.6 mg, 85%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ (ppm) = 8.47 (d, $J = 2.1$ Hz, 3H), 7.99 – 7.95 (m, 6H), 7.65 (d, $J = 8.2$ Hz, 3H), 7.52 – 7.41 (m, 12H), 6.77 (s, 3H), 2.90 (s, 12H).

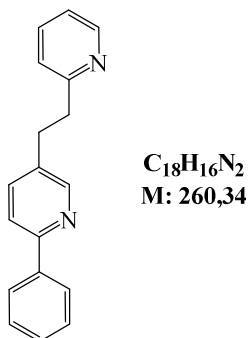
2-Phenyl-5-(pyridin-2-ylethynyl)pyridin

C₁₈H₁₂N₂
M: 256,31

Zu einer Lösung von 2-Brompyridin (106 mg, 0.67 mmol, 1.00 Äq.) in Et₃N/Toluol (1:1, 10.0 mL) werden Pd(PPh₃)₄ (75.0 mg, 64.9 μmol, 0.10 Äq.), CuI (10.0 mg, 53.6 μmol, 0.08 Äq.) und 5-Ethynyl-2-phenylpyridin (120 mg, 0.67 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben, das Reaktionsgemisch dreimal mit Argon entgast und für 20 Stunden bei 80 °C zur Reaktion gebracht. Die grünbraune Suspension wird über Celite filtriert, mit DCM/EtOAc (9:1, 50.0 mL) nachgewaschen und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach säulenchromatographischer (Kieselgel, Hexan/EtOAc/DCM 4:1:1) Aufreinigung wird 2-Phenyl-5-(pyridin-2-ylethynyl)pyridin als weißer kristalliner Feststoff gewonnen (139 mg, 81%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 8.91 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 8.71 – 8.62 (m, 1H), 8.08 – 8.00 (m, 2H), 7.95 (dd, *J* = 8.3, 2.1 Hz, 1H), 7.82 – 7.65 (m, 2H), 7.62 – 7.55 (m, 1H), 7.55 – 7.40 (m, 3H), 7.35 – 7.25 (m, 1H).

2-phenyl-5-[2-(pyridin-2-yl)ethyl]pyridin – L6



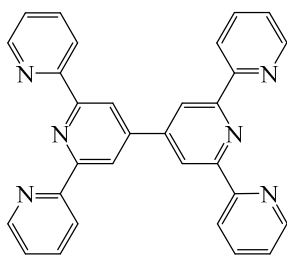
Zu einer Lösung von 2-Phenyl-5-(pyridin-2-ylethynyl)pyridin (70.0 mg, 0.27 mmol, 1.00 Äq.) in THF (12.0 mL) wird Pd/C (30.0 mg) zugegeben und die Reaktionsmischung einmal mit Argon und dreimal mit Wasserstoff entgast. Anschließend erfolgt die Reaktion zum hydrierten Produkt innerhalb von 20 Stunden bei Raumtemperatur unter Wasserstoff-Atmosphäre (68.2 mg, 97%). **L6** wird ohne weitere Aufreinigung für die Komplexierung zu **R8** verwendet.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ (ppm) = 8.75 – 8.46 (m, 2H), 8.12 – 7.88 (m, 2H), 7.80 – 7.67 (m, 3H), 7.55 – 7.40 (m, 3H), 7.33 – 7.17 (m, 2H), 3.41 – 3.07 (m, 4H).

Elementaranalyse: ber.: C 83.04%, H 6.19%, N 10.76%

gef.: C 83.12%, H 6.15%, N 10.73%

ESI-MS (CH_3CN): $m/z = 261$ (M + H)⁺

6'6''-Bis(2-pyridyl)-2,2':4',4'':2'',2''''-quaterpyridin (tpy-tpy)¹³⁶

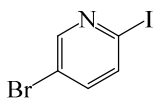
$C_{30}H_{20}N_6$
M: 464,52

Bis(triphenylphosphin)dichloronickel(II) (3.93 g, 6.00 mmol, 4.00 Äq.) und Triphenylphosphin (3.14 g, 12.0 mmol, 8.00 Äq.) werden in Dimethylformamid (entgast, 50.0 mL) gelöst und für zehn Minuten zur Reaktion gebracht. Anschließend wird zu der blauen Lösung Zinkstaub (0.40 g, 6.00 mmol, 4.00 Äq.) gegeben und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung durchläuft dabei mehrere Farbwechsel von blau über grün zu braun und schließlich rot. Nach Zugabe von 4'-Chloro-2,2':6',2''-terpyridin (0.80 g, 3.00 mmol, 2.00 Äq.) erfolgt ein weiterer Farbwechsel zu hellbraun. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur für 17 Stunden durchgeführt, wobei sich die Reaktionslösung dunkelgrün färbt und Feststoff ausfällt. Das Lösemittel wird entfernt und der Niederschlag mit Chloroform (2 x 150 mL) gewaschen und filtriert. Der braune Feststoff wird getrocknet, in konzentrierter Ammoniak-Lösung (300 mL) gelöst und für 19 Stunden gerührt. Nach Filtration des anfallenden Feststoffs wird dieser in Chloroform (200 mL) aufgenommen, eingeeengt (20.0 mL) und mit Methanol (20.0 mL) versetzt. Es bilden sich hellgelbe Kristalle, welche durch Filtration von der Lösung getrennt, mit Methanol (3 x 5.00 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden (112 mg, 16%).

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ (ppm) = 8.96 (s, 4H), 8.76 (d, $J = 4.2$ Hz, 4H), 8.70 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.91 (dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, 4H) and 7.38 (dd, $J = 4.2, 1.8$ Hz, 4H).

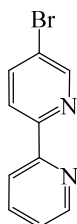
Elementaranalyse: ber.: C 77.57%, H 4.34%, N 18.09%
gef.: C 77.34%, H 4.33%, N 18.08%

5-Brom-2-iodpyridin¹⁰⁵

C₅H₃BrIN
M: 283,89

Zu einem Gemisch aus 2,5-Dibrompyridin (4.00 g, 16.9 mmol, 1.00 Äq.) und Kaliumiodid (8.41 g, 50.7 mmol, 3.00 Äq.) wird HI (17.0 mL, 57 wt. %) gegeben und die entstandene dunkelgelbe Suspension unter Rückfluss für 72 Stunden an Luft gerührt. Aufsteigendes Iodwasserstoffgas wird durch Waschflaschen mit KOH-Lösung geleitet und neutralisiert. Nach 48 Stunden wird zusätzliche HI (10.0 mL, 25 wt. %) über den Rückflusskühler zugetropft und für weitere 42 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch im Eisbad auf 0 °C gekühlt und mit KOH (30.0 mL, 40 wt. %) versetzt. Es wird Et₂O (30.0 mL) zugegeben, die Phasen separiert und die wässrige Phase mit Et₂O (2 x 30.0 mL) extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das weiß-gelbe Rohprodukt wird mittels Sublimation (50 °C, HV) aufgereinigt. Es werden 2.84 g (59%) des Pyridinderivats als weißer Feststoff erhalten.

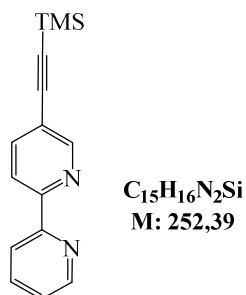
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 8.45 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 7.61 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.45 (dd, *J* = 8.3, 2.5 Hz, 1H).

5-Brom-2,2'-bipyridin¹⁰⁵

C₁₀H₇BrN₂
M: 235,08

Zu einer Lösung von 2-Brompyridin (0.82 g, 5.17 mmol, 1.05 Äq.) in THF (7.00 mL) wird *n*-Butyllithium (2.16 mL, 2.50 M in Hexan, 5.42 mmol, 1.10 Äq.) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise zugegeben. Die gelbliche Lösung wird bei dieser Temperatur für 30 Minuten gerührt. Anschließend wird eine Lösung von Zink(II)chlorid (0.74 g, 5.42 mmol, 1.10 Äq.) in THF (6.00 mL) über einen Zeitraum von zehn Minuten zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Zinkreagenz wird schließlich zu einer Lösung von Pd(PPh₃)₄ (0.29 g, 0.26 mmol, 0.05 Äq.) und 5-Brom-2-iodpyridin (1.40 g, 4.93 mmol, 1.00 Äq.) in THF (6.00 mL) überführt und die Reaktionslösung für 16 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bildet sich eine ockerfarbene Lösung, in der ein grauer Feststoff suspendiert ist. Die Suspension wird auf ca. 10 mL eingengt, auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, filtriert, mit kaltem THF (2 x 5.00 mL) nachgewaschen und zu einer EDTA/NaHCO₃-Lösung (1:1, 10.0 mL) gegeben. Die Lösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit DCM versetzt. Die Phasen werden separiert, die organische Phase mit EDTA/NaHCO₃-Lösung (1:1, 2 x 15.0 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das rot-braune Rohprodukt wird mittels Sublimation (55 °C, HV) aufgereinigt. Es werden 0.71 g (61%) des Bipyridinderivats als weißer Feststoff erhalten.

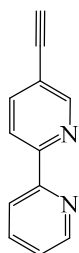
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 8.72 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 8.67 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H), 8.37 (d, 8.0 Hz, 1H), 8.33 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.94 (dd, $J = 8.5, 2.3$ Hz, 1H), 7.83 (td, $J = 8.0, 1.8$ Hz, 1H), 7.34 (ddd, $J = 7.5, 4.7, 1.2$ Hz, 1H).

5-Trimethylsilylethynyl-2,2'-bipyridin¹⁰⁵

Zu einer Lösung von *i*-Pr₂NH (6.70 mL) und 5-Brom-2,2'-bipyridin (450 mg, 1.92 mmol, 1.00 Äq.) in THF (20.0 mL) werden TMSA (0.65 mL, 4.59 mmol, 2.40 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (133 mg, 0.12 mmol, 0.06 Äq.) und CuI (58.0 mg, 0.30 mmol, 0.16 Äq.) gegeben. Die rote Lösung wird dreimal entgast und für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/EtOAc 9:1) aufgereinigt. Es werden 1.05 g (88%) des gewünschten Produkts als gelb-grauer Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 8.74 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 8.69 (dd, *J* = 4.8, 1.8 Hz, 1H), 8.49 – 8.36 (m, 2H), 7.90 (dd, *J* = 8.3, 2.2 Hz, 1H), 7.85 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 7.35 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 1H), 0.28 (s, 9H).

5-ethynyl-2,2'-bipyridin¹⁰⁵

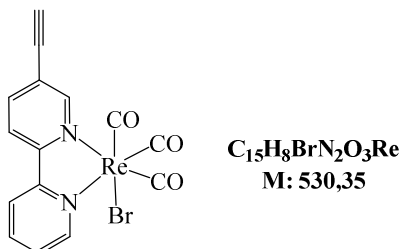


C₁₂H₈N₂
M: 180,21

Zu einer Lösung von 5-Trimethylsilylethynyl-2,2'-bipyridin (500 mg, 1.98 mmol, 1.00 Äq.) in Methanol (25.0 mL) wird K₂CO₃ (630 mg, 4.56 mmol, 2.30 Äq.) gegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für zwei Stunden gerührt. Anschließend wird die Suspension in ein Gemisch aus Wasser/Et₂O (1:1, 100 mL) überführt und die Phasen separiert. Die wässrigen Phasen werden mit Et₂O (3 x 50.0 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Es werden 339 mg (95%) des gelb-grauen Feststoffs 5-ethynyl-2,2'-bipyridin erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 8.78 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 8.69 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H), 8.42 (dd, *J* = 8.1, 4.4 Hz, 2H), 7.91 (dd, 8.1, 2.1 Hz, 1H), 7.83 (td, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 1H), 7.34 (ddd, *J* = 7.8, 4.8, 1.0 Hz, 1H), 3.29 (s, 1H).

2.2 Komplex-Synthesen

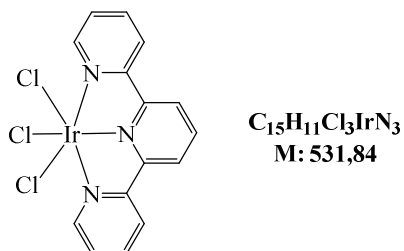
Bromtricarboxyl-(5-ethynyl-2,2'-bipyridin)rhenium(I)¹⁰⁶

Dirheniumdeccarboxyl (2.20 g, 3.37 mmol, 1.00 Äq.) wird in Dichlormethan (40.0 mL) gelöst und Brom (173 µL, 3.37 mmol, 1.00 Äq.) über einen Zeitraum von 15 Minuten zugetropft. Die gelbe Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende weiße Feststoff wird durch Einengen im Vakuum auf ca. 20 mL und anschließendes Kühlen auf 4 °C vollständig gefällt und das überstehende Lösemittel mit einer Spritze entfernt. Der Feststoff wird mit DCM (2 x 15.0 mL) gewaschen, im Vakuum getrocknet und mittels Sublimation (100 °C, HV) aufgereinigt (2.43 g, 89%). 100 mg des erhaltenen kristallinen Brompentacarbonylrhenium(I) (0.25 mmol, 0.82 Äq.) werden in Toluol (24.0 mL) gelöst, 5-ethynyl-2,2'-bipyridin (53.5 mg, 0.30 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und die gelb-orange Lösung für acht Stunden bei 60 °C gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der gelbe Feststoff in Dichlormethan (5.00 mL) aufgenommen und durch Zugabe von Hexan (10.0 mL) erneut gefällt. Nach Waschen mit Et₂O (2 x 15.0 mL) und Pentan (1 x 15.0 mL) und Trocknen im Vakuum werden 116 mg (88%) Bromtricarboxyl-(5-ethynyl-2,2'-bipyridin)rhenium(I) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 9.14 – 9.06 (m, 2H), 8.21 – 8.06 (m, 4H), 7.61 – 7.53 (m, 1H), 3.53 (s, 1H)

Elementaranalyse: ber.: C 33.97%, H 1.52%, N 5.28%
gef.: C 33.93%, H 1.53%, N 5.20%

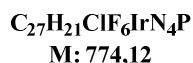
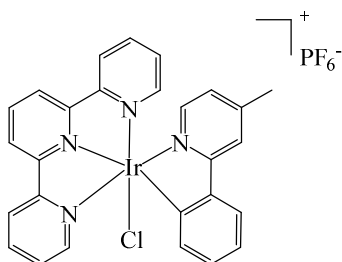
Trichlor(2,2':6,2''-terpyridin)iridium(III)¹³⁷



Eine Suspension von 2,2':6,2''-Terpyridin (149 mg, 0.64 mmol, 1.00 Äq.) und Iridium(III)-chlorid-trihydrat (225 mg, 0.64 mmol, 1.00 Äq.) in Ethylenglykol (30.0 mL) wird dreimal mit Argon entgast und anschließend für eine Stunde bei 160 °C unter Lichtausschluss gerührt. Der entstehende rote Feststoff wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur mittels Zentrifugation von der Lösung abgetrennt, jeweils dreimal mit Wasser (10.0 mL), Ethanol (10.0 mL) und Et₂O (20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden 207 mg (61%) des Ir(III)-Precursors als roter Feststoff gewonnen.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO, 298 K) δ (ppm) = 9.22 (ddd, $J = 5.6, 1.6, 0.7$ Hz, 1H), 8.76 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.72 (ddd, $J = 8.1, 1.6, 0.7$ Hz, 1H), 8.33 – 8.19 (m, 2H), 7.97 (ddd, $J = 7.7, 5.6, 1.6$ Hz, 1H).

Elementaranalyse: ber.: C 33.87%, H 2.08%, N 7.90%
gef.: C 33.76%, H 2.07%, N 7.67%

[Ir(Cl)(mppy)(tpy)]PF₆ – R1

Eine Lösung von Trichlor(2,2':6,2''-terpyridin)iridium(III) (150 mg, 0.28 mmol, 1.00 Äq.) und 4-Methyl-2-phenylpyridin (**L1**) (47.7 mg, 0.28 mmol, 1.00 Äq.) in entgastem Ethylenglykol (15.0 mL) wird für 24 Stunden auf 195 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von 90 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend eine gesättigte NH₄PF₆-Lösung (10.0 mL) zugegeben. Das gefällte Produkt wird mittels Zentrifugation von der Lösung getrennt, mit Wasser (20.0 mL) gewaschen, in Aceton (5.00 mL) aufgenommen und erneut in Diethylether (200 mL) gefällt. Nach Filtration wird der Feststoff aus Aceton umkristallisiert und in Form orangefarbener Kristallplättchen erhalten (42 mg, 19%).

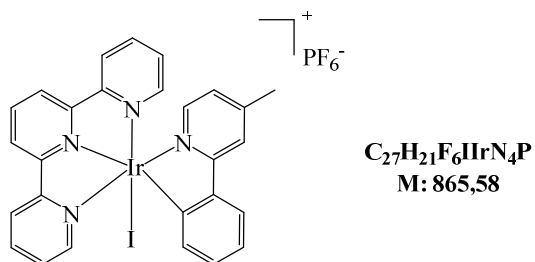
¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN, 298 K) δ (ppm) = 9.81 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 8.63 – 8.49 (m, 2H), 8.46 – 8.30 (m, 3H), 8.18 – 8.15 (m, 1H), 8.08 (td, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 2H), 7.83 – 7.78 (m, 1H), 7.74 – 7.65 (m, 2H), 7.59 – 7.52 (m, 1H), 7.47 – 7.40 (m, 2H), 6.96 (td, *J* = 7.6 Hz, 1.2 Hz, 2H), 6.77 (td, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 1H), 6.05 (dd, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 2.77 (s, 3H).

Elementaranalyse: ber.: C 41.98%, H 2.73%, N 7.24%
gef.: C 39.47%, H 2.69%, N 7.56%

ESI-MS (CH₃CN): *m/z* = 629 (M – PF₆)⁺

Röntgenstrukturanalyse: siehe Abschnitt 7.1

UV/Vis: λ_{max} (CH₃CN) = 474 nm (ε = 783 cm⁻¹ M⁻¹), 506 nm (ε = 749 cm⁻¹ M⁻¹)

[Ir(I)(mppy)(tpy)]PF₆ – R2

In einer an die Finkelstein-Reaktion angelehnten Synthese erfolgt der Austausch des Chloro-Liganden von **R1** gegen einen Iodo-Liganden. Dazu wird NaI (77.5 mg, 0.58 mmol, 8.00 Äq.) zu einer Lösung von **R1** (50.0 mg, 65.0 µmol, 1.00 Äq.) in Acetonitril (10.0 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch für 20 Stunden bei 85 °C gerührt. Nach Filtration des ausfallenden NaCl – Salzes wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, das Rohprodukt mit Wasser (3 x 15.0 mL) und Et₂O (15.0 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Reines **R2** wird als oranger Feststoff gewonnen (54.0 mg, 96%).

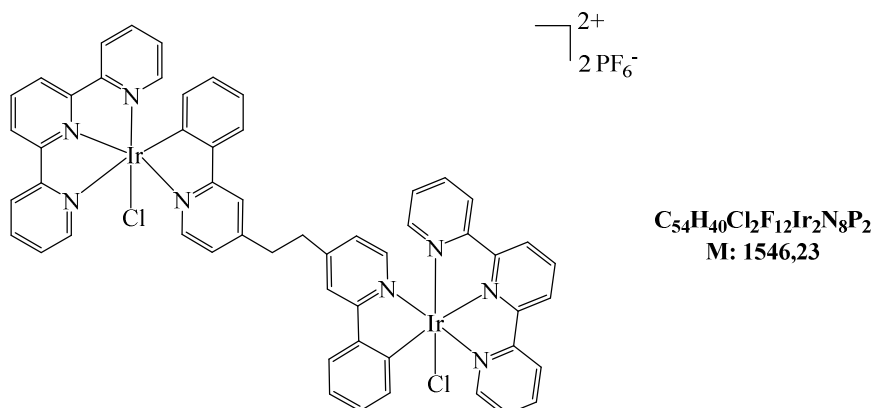
¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN, 298 K) δ (ppm) = 10.28 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 8.62 – 8.53 (m, 2H), 8.49 – 8.35 (m, 3H), 8.19 – 8.15 (m, 1H), 8.07 (td, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 2H), 7.86 – 7.80 (m, 1H), 7.80 – 7.75 (m, 2H), 7.52 – 7.46 (m, 1H), 7.42 (ddd, *J* = 7.7, 5.6, 1.4 Hz, 2H), 6.99 (td, *J* = 7.7, 1.2 Hz, 2H), 5.83 – 5.76 (m, 1H), 2.77 (s, 3H).

Elementaranalyse: ber.: C 37.47%, H 2.45%, N 6.47%
 gef.: C 37.29%, H 2.49%, N 6.25%

ESI-MS (CH₃CN): *m/z* = 721 (M – PF₆)⁺

UV/Vis: λ_{max} (CH₃CN) = 471 nm (ε = 975 cm⁻¹ M⁻¹), 505 nm (ε = 888 cm⁻¹ M⁻¹)

$[(\text{IrCl}(\text{tpy}))_2(\mu\text{-1,2-bis(2-phenylpyridin-4-yl)ethan})](\text{PF}_6)_2 - \text{R3}$



Eine Lösung von Trichlor(2,2':6,2''-terpyridin)iridium(III) (100 mg, 0.19 mmol, 2.00 Äq.) und 1,2-Bis[4-(2-phenylpyridyl)]ethan (**L2**) (31.6 mg, 93.9 μmol , 1.00 Äq.) in entgastem Ethylenglykol (10.0 mL) wird für 24 Stunden auf 195 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von 90 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend eine gesättigte NH_4PF_6 -Lösung (10.0 mL) zugegeben. Das gefällte Produkt wird mittels Zentrifugation von der Lösung getrennt, mit Wasser (20.0 mL) gewaschen, in Aceton (5.00 mL) aufgenommen und erneut in Diethylether (200 mL) gefällt. Nach Filtration wird der Feststoff aus Ethanol/DMSO (9:1) umkristallisiert. Es werden 51.2 mg (35%) an reinem Produkt erhalten.

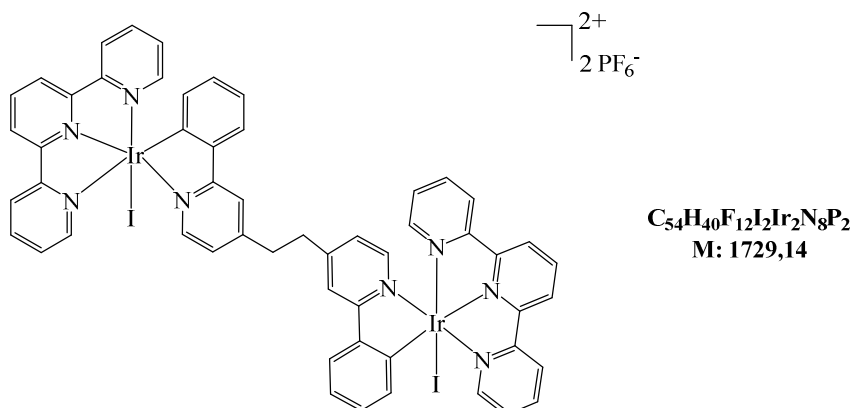
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN , 298 K) δ (ppm) = 9.79 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H), 8.93 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 8.74 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H), 8.56 (t, $J = 8.1$ Hz, 2H), 8.43 (s, 2H), 8.09 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H), 7.94 (s, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J = 5.5$ Hz, 4H), 7.25 – 7.08 (m, 4H), 6.88 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 6.75 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 5.95 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 3.58 (s, 4H).

Elementaranalyse: ber.: C 41.95%, H 2.61%, N 7.25%
 gef.: C 40.24%, H 2.88%, N 6.76%

ESI-MS (CH_3CN): $m/z = 796$ ($\text{M} - 2 \text{PF}_6^- - \text{IrCl}(\text{tpy}) + \text{H}^+$)

UV/Vis: λ_{max} (CH_3CN) = 471 nm ($\epsilon = 1893 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 503 nm ($\epsilon = 1633 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$)

[(IrI(tpy))₂(μ-1,2-bis(2-phenylpyridin-4-yl)ethan)](PF₆)₂ – R4



In einer an die Finkelstein-Reaktion angelehnten Synthese erfolgt der Austausch des Chloro-Liganden von **R3** gegen einen Iodo-Liganden. Dazu wird NaI (77.5 mg, 0.58 mmol, 16.0 Äq.) zu einer Lösung von **R3** (50.0 mg, 32.0 μmol, 1.00 Äq.) in Acetonitril (10.0 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch für 20 Stunden bei 85 °C gerührt. Nach Filtration des ausfallenden NaCl – Salzes wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, das Rohprodukt mit Wasser (3 x 15.0 mL) und Et₂O (15.0 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Reines **R4** wird als oranger Feststoff gewonnen (50.0 mg, 90%).

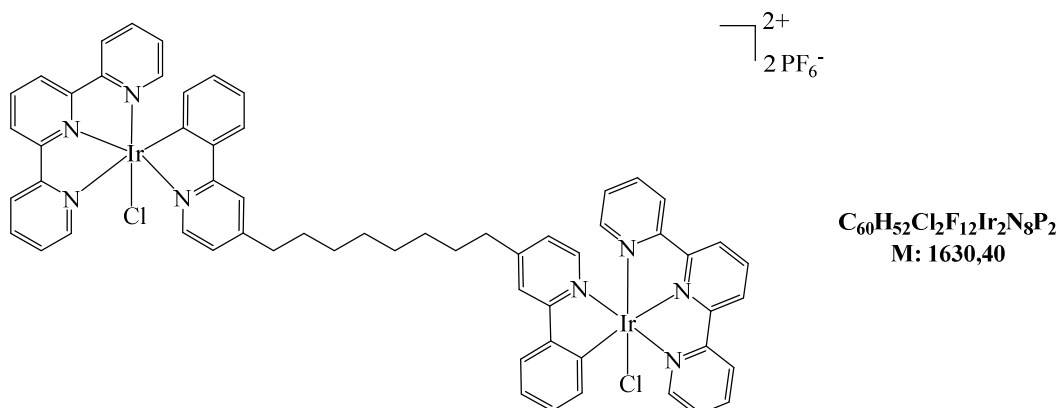
¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN, 298 K) δ (ppm) = 10.36 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H), 8.57 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 8.46 – 8.34 (m, 6H), 8.18 (s, 2H), 7.82 – 7.70 (m, 8H), 7.94 – 7.82 (m, 4H), 7.58 (d, *J* = 5.4 Hz, 4H), 6.96 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 6.91 – 6.74 (m, 2H), 5.81 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 3.60 (s, 4H).

Elementaranalyse: ber.: C 37.51%, H 2.33%, N 6.48%
gef.: C 37.23%, H 2.24%, N 6.47%

ESI-MS (CH₃CN): *m/z* = 888 (M – 2 PF₆[–] – IrI(tpy) + H)⁺

UV/Vis: λ_{max} (CH₃CN) = 471 nm (ε = 2219 cm^{–1} M^{–1}), 504 nm (ε = 1991 cm^{–1} M^{–1})

$[(\text{IrCl}(\text{tpy}))_2(\mu\text{-1,8-bis(2-phenylpyridin-4-yl)oktan})](\text{PF}_6)_2$ – R5



Eine Lösung von Trichlor(2,2':6,2''-terpyridin)iridium(III) (100 mg, 0.19 mmol, 2.00 Äq.) und 1,8-Bis[4-(2-phenylpyridyl)]oktan (**L3**) (39.5 mg, 94.0 μmol , 1.00 Äq.) in entgastem Ethylenglykol (10.0 mL) wird für 24 Stunden auf 195 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von 90 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend eine gesättigte NH_4PF_6 -Lösung (10.0 mL) zugegeben. Das gefällte Produkt wird mittels Zentrifugation von der Lösung getrennt, mit Wasser (20.0 mL) gewaschen, in Aceton (5.00 mL) aufgenommen und erneut in Diethylether (200 mL) gefällt. Nach Filtration wird der Feststoff aus Ethanol/DMSO (9:1) umkristallisiert. Es werden 42.6 mg (28%) an reinem Produkt erhalten.

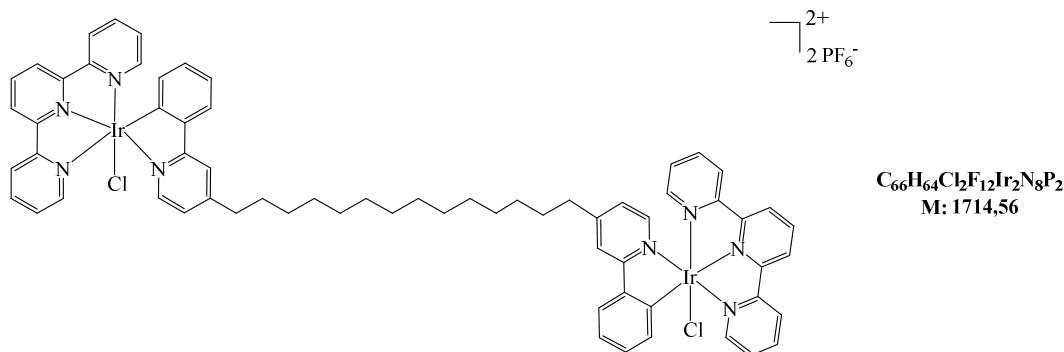
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN , 298 K) δ (ppm) = 9.71 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 8.94 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 8.78 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 8.56 (t, $J = 8.1$ Hz, 2H), 8.39 (s, 2H), 8.21 (t, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.97 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.74 – 7.64 (m, 6H), 7.56 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 6.93 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 6.74 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 5.94 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 3.12 – 2.90 (m, 4H), 1.96 – 1.80 (m, 4H), 1.53 (s, 8H).

Elementaranalyse: ber.: C 44.20%, H 3.21%, N 6.87%
 gef.: C 43.90%, H 3.11%, N 7.02%

ESI-MS (CH_3CN): $m/z = 880$ ($\text{M} - 2 \text{PF}_6^- - \text{IrCl}(\text{tpy}) + \text{H}^+$)

UV/Vis: λ_{max} (CH_3CN) = 472 nm ($\epsilon = 1956 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 505 nm ($\epsilon = 1732 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$)

[(IrCl(tpy))₂(μ-1,14-bis(2-phenylpyridin-4-yl)tetradekan)](PF₆)₂ – R6



Eine Lösung von Trichlor(2,2':6,2''-terpyridin)iridium(III) (100 mg, 0.19 mmol, 2.00 Äq.) und 1,14-Bis[4-(2-phenylpyridinyl)]tetradekan (**L4**) (47.4 mg, 94.0 μmol, 1.00 Äq.) in entgastem Ethylenglykol (10.0 mL) wird für 24 Stunden auf 195 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von 90 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend eine gesättigte NH₄PF₆-Lösung (10.0 mL) zugegeben. Das gefällte Produkt wird mittels Zentrifugation von der Lösung getrennt, mit Wasser (20.0 mL) gewaschen, in Aceton (5.00 mL) aufgenommen und erneut in Diethylether (200 mL) gefällt. Nach Filtration wird der Feststoff aus Ethanol/DMSO (9:1) umkristallisiert. Es werden 56.4 mg (35%) an reinem Produkt erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN, 298 K) δ (ppm) = 9.73 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 8.94 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 8.78 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H), 8.65 – 8.48 (m, 2H), 8.38 (s, 2H), 8.21 (t, *J* = 7.9 Hz, 4H), 7.96 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.77 - 7.61 (m, 6H), 7.55 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 6.92 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 6.74 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 5.93 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 3.06 – 2.87 (m, 4H), 1.90 – 1.76 (m, 4H), 1.55 – 1.20 (m, 20H).

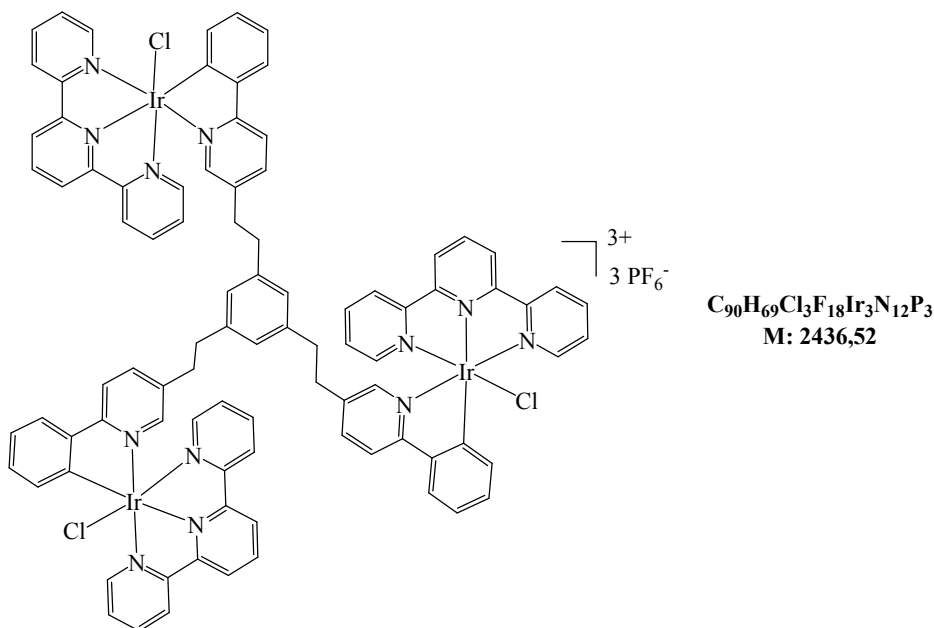
Elementaranalyse: ber.: C 46.24%, H 3.76%, N 6.54%

gef.: C 45.44%, H 3.91%, N 6.59%

ESI-MS (CH₃CN): *m/z* = 712 (M – 2 PF₆⁻)²⁺, 964 (M – 2 PF₆⁻ – IrCl(tpy) + H)⁺

UV/Vis: λ_{max} (CH₃CN) = 474 nm (ε = 1973 cm⁻¹ M⁻¹), 505 nm (ε = 1738 cm⁻¹ M⁻¹)

R7



Eine Lösung von Trichlor(2,2':6,2''-terpyridin)iridium(III) (100 mg, 0.19 mmol, 3.00 Äq.) und 1,3,5-Tris[2-(6-phenyl-3-yl)ethyl]benzol (**L5**) (39.0 mg, 0.06 mmol, 1.00 Äq.) in entgastem Ethylenglykol (15.0 mL) wird für 20 Stunden auf 190 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von 90 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend eine gesättigte NH_4PF_6 -Lösung (10.0 mL) zugegeben. Das gefällte Produkt wird mittels Zentrifugation von der Lösung getrennt, mit Wasser (20.0 mL) gewaschen, in Aceton (5.00 mL) aufgenommen und erneut in Diethylether (200 mL) gefällt. Nach Filtration wird der Feststoff aus Ethanol/Acetonitril (9:1) umkristallisiert. Es werden 93.6 mg (64%) an reinem Produkt erhalten.

1H -NMR (300 MHz, CD_3CN , 298 K) δ (ppm) = 9.70 (br s, 3H), 8.51 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 8.44 – 8.27 (m, 9H), 8.13 (d, $J = 8.4$ Hz, 3H), 8.09 – 7.96 (m, 9H), 7.75 – 7.63 (m, 3H), 7.46 (dt, $J = 5.7$ Hz, 6H), 7.42 – 7.28 (m, 6H), 7.16 (s, 3H), 6.90 (td, $J = 7.5$ Hz, 3H), 6.72 (td, $J = 7.5$ Hz, 3H), 5.97 (dd, $J = 7.5$ Hz, 3H), 3.25 – 2.94 (m, 12 H),

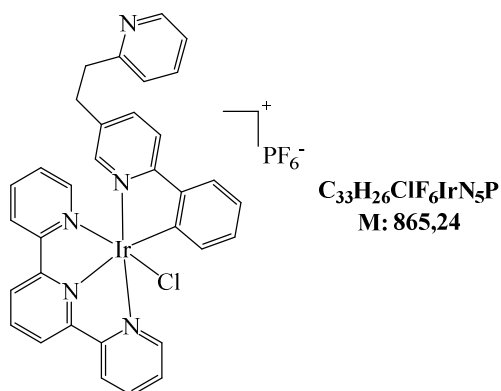
Elementaranalyse: ber.: C 44.37%, H 2.85%, N 6.90%
 gef.: C 43.84%, H 3.00%, N 6.80%

Experimenteller Teil

ESI-MS (CH₃CN): $m/z = 771$ (M - 3 PF₆⁻ - IrCl(tpy) + H)²⁺, 1082 (M - 3 PF₆⁻ - 2 IrCl(tpy) + 2 H)⁺

UV/Vis: λ_{\max} (CH₃CN) = 474 nm ($\epsilon = 2625 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 505 nm ($\epsilon = 2445 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$)

R8



Eine Lösung von Trichlor(2,2':6,2''-terpyridin)iridium(III) (100 mg, 0.19 mmol, 1.00 Äq.) und 2-Phenyl-5-[2-(pyridin-2-yl)ethyl]pyridin (**L6**) (49.0 mg, 0.19 mmol, 1.00 Äq.) in entgastem Ethylenglykol (15.0 mL) wird für 20 Stunden auf 195 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von 90 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend eine gesättigte NH_4PF_6 -Lösung (10.0 mL) zugegeben. Das gefällte Produkt wird mittels Zentrifugation von der Lösung getrennt, mit Wasser (20.0 mL) gewaschen, in Aceton (5.00 mL) aufgenommen und erneut in Diethylether (200 mL) gefällt. Nach Filtration wird der Feststoff aus Aceton umkristallisiert. Es werden 45.0 mg (27%) an reinem Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN , 298 K) δ (ppm) = 9.79 (br s, 1H), 8.63 – 8.50 (m, 3H), 8.48 – 8.30 (m, 4H), 8.24 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.18 – 8.00 (m, 3H), 7.89 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.84 – 7.66 (m, 2H), 7.62 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H), 7.50 – 7.40 (m, 2H), 6.97 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.78 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.05 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 3.55 – 3.30 (m, 4H).

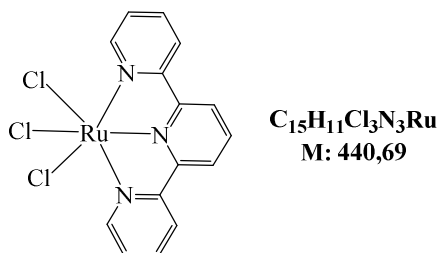
Elementaranalyse: ber.: C 45.81%, H 3.03%, N 8.09%

gef.: C 43.13%, H 2.97%, N 7.81%

ESI-MS (CH_3CN): $m/z = 720$ ($\text{M} - \text{PF}_6^-$)⁺

UV/Vis: λ_{max} (CH_3CN) = 472 nm ($\epsilon = 822 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 503 nm ($\epsilon = 749 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$)

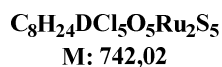
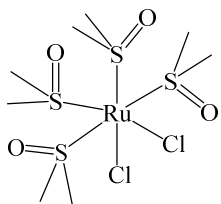
[RuCl₃(tpy)]¹³⁸



Eine Lösung von RuCl₃ (n H₂O) (145 mg, 0.70 mmol, 1.00 Äq.) und 2,2':6',2''-Terpyridin (163 mg, 0.70 mmol, 1.00 Äq.) in Ethanol (50.0 mL) wird für drei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird der braune Feststoff von der orange-roten Lösung filtriert, mit Ethanol (3 x 10.0 mL) und Diethylether (3 x 10.0 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 238 mg (77%) des paramagnetischen Komplexes [RuCl₃(tpy)] erhalten.

Elementaranalyse: ber.: C 37.79%, H 3.17%, N 8.81%
 gef.: C 37.24%, H 2.80%, N 8.65%

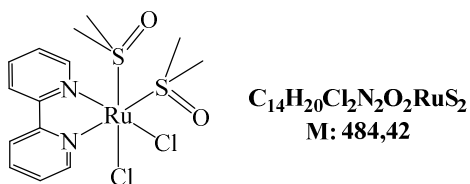
ESI-MS: (CH₃CN) $m/z = 441$ (M + H)⁺

[RuCl₂(dmsO)₄]¹³⁹

Es wird RuCl₃ (1.00 g, 4.82 mmol, 1.00 Äq.) zu entgastem Dimethylsulfoxid (5.00 mL, 5.50 g, 0.07 mol, 14.5 Äq.) zugegeben und für 20 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Dabei erfolgt ein Farbumschlag von schwarz-rot zu orange-gelb. Die Reaktionslösung wird für weitere 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf ca. 2.5 mL eingengt. Das als gelber Feststoff anfallende Produkt wird mittels Filtration abgetrennt, mit Aceton (2 x 3.00 mL) und Diethylether (2 x 3.00 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet (1.20 g, 51%).

Elementaranalyse: ber.: C 19.83%, H 4.99%, S 26.47%
 gef.: C 20.31%, H 5.02%, S 26.32%

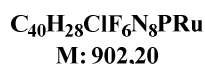
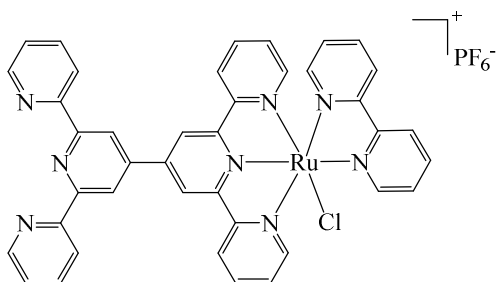
***cis*-[RuCl₂(bpy)(dms_o)₂]¹⁴⁰**



Es werden [RuCl₂(dms_o)₄] (2.00 g, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) und 2,2'-Bipyridin (0.64 g, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) in Ethanol/DMSO (9:1, 40.0 mL) für zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Produkt wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur mittels Filtration von der Reaktionslösung getrennt, mit kaltem Ethanol (4 °C, 2 x 10.0 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Es werden 1.51 g (78%) [RuCl₂(bpy)(dms_o)₂] als oranger Feststoff erhalten.

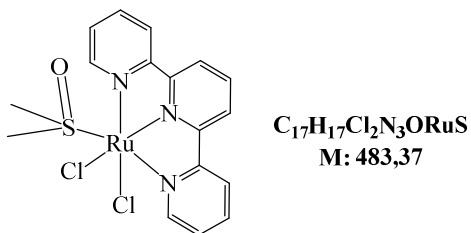
¹H-NMR (300 MHz, DMSO, 298 K) δ (ppm) = 9.66 (dd, *J* = 5.8, 1.0 Hz, 1H), 9.56 (dd, *J* = 5.6, 1.0 Hz, 1H), 8.67 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.61 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 8.23 (td, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 8.11 (td, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 7.78 (ddd, *J* = 7.5, 5.7, 1.5 Hz, 1H), 7.62 (ddd, *J* = 7.3, 5.8, 1.3 Hz, 1H), 3.40 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 2.98 (s, 3H), 2.28 (s, 3H).

Elementaranalyse: ber.: C 34.71%, H 4.16%, N 5.78%, S 13.24%
gef.: C 34.94%, H 4.18%, N 5.78%, S 13.12%

[RuCl(bpy)(tpy-tpy)]PF₆⁹⁹

Zu einer Lösung von tpy-tpy (255 mg, 0.55 mmol, 1.50 Äq.) in DMF (100 mL) wird unter Rückfluss [RuCl₂(bpy)(dms_o)₂] (176 mg, 0.36 mmol, 1.00 Äq.) in DMF (40.0 mL) tropfenweise über einen Zeitraum von 90 Minuten zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für weitere drei Stunden unter Rückfluss gerührt, auf 60 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der dunkelviolette Rückstand wird mit Wasser (50.0 mL) aufgenommen und durch Zugabe von NH₄PF₆ im Überschuss ausgefällt. Der Feststoff wird mittels Filtration von der Lösung getrennt, mit Wasser (2 x 10.0 mL) gewaschen, getrocknet und säulenchromatographisch (Aluminiumoxid neutral, Toluol/Acetonitril 2:1) aufgereinigt. Es werden 70.0 mg (25%) der gewünschten Verbindung erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN, 298 K) δ (ppm) = 10.31 – 10.26 (m, 1H), 9.17 (s, 2H), 8.98 (s, 2H), 8.86 – 8.80 (m, 3H), 8.66 – 8.59 (m, 3H), 8.36 – 8.27 (m, 2H), 8.11 – 7.90 (m, 6H), 7.76 – 7.67 (m, 3H), 7.60 – 7.52 (m, 2H), 7.41 – 7.31 (m, 3H), 7.02 – 6.96 (m, 1H).

[RuCl₂(dmsO)(tpy)]¹⁴¹

Eine Lösung von [RuCl₂(dmsO)₄] (424 mg, 0.88 mmol, 1.00 Äq.) und tpy (204 mg, 0.88 mmol, 1.00 Äq.) in entgastem Chloroform (20.0 mL) wird für 19 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf ca. 5 mL eingengt, auf – 20 °C gekühlt und der rotbraune Feststoff mittels Filtration von der Lösung getrennt. Das Rohprodukt wird mit Et₂O (2 x 20.0 mL), Wasser (4 °C, 10.0 mL) und Ethanol (4 °C, 10.0 mL) gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Es werden 92.0 mg (22%) des gewünschten Produkts erhalten.

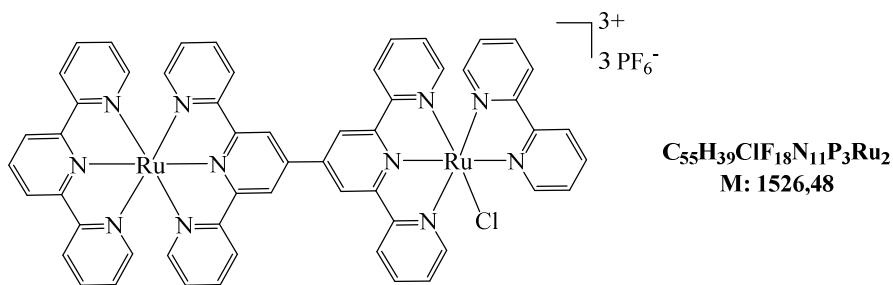
¹H-NMR (300 MHz, DMSO, 298 K): *trans/cis* = 2

cis: δ (ppm) = 9.03 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 8.63 – 8.51 (m, 4H), 8.24 – 8.11 (m, 2H), 8.00 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.83 – 7.75 (m, 2H), 3.59 (s, 6H).

trans: δ (ppm) = 9.36 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H), 8.68 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.64 – 8.51 (m, 2H), 8.24 – 8.11 (m, 1H), 8.00 (td, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 2H), 7.54 (ddd, *J* = 7.4, 5.6, 1.4 Hz, 2H), 3.59 (s, 6H).

Elementaranalyse: ber.: C 42.24%, H 3.54%, N 8.69%, S 6.63%

gef.: C 41.76%, H 3.51%, N 8.76%, S 6.39%

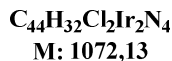
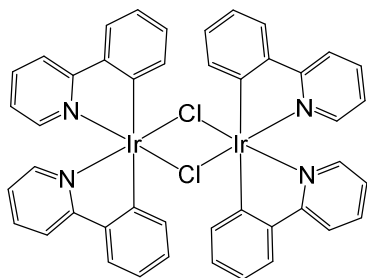
[Ru(tpy)(tpy-tpy)RuCl(bpy)](PF₆)₃ – O₂⁹⁹

Eine Lösung von *cis*-[RuCl₂(dmsO)(tpy)] (54.0 mg, 0.11 mmol, 1.00 Äq.) und [RuCl(bpy)(tpy-tpy)]PF₆ (100 mg, 0.11 mmol, 1.00 Äq.) in Methanol (50.0 mL) wird für 20 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wird innerhalb von 40 Minuten auf Raumtemperatur gekühlt und anschließend NH₄PF₆ im Überschuss zugegeben. Das ausfallende rote Rohprodukt wird mittels Filtration von der Lösung getrennt, mit Wasser (2 x 10.0 mL) gewaschen, in Aceton (5.00 mL) aufgenommen und in Et₂O (200 mL) gefällt. Nach säulenchromatographischer (Kieselgel, Acetonitril/ges. KNO₃ (aq) 7:1) Aufreinigung werden 35.3 mg (21%) der Ruthenium-Diade **O2** erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN, 298 K) δ (ppm) = 10.36 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 9.75 (s, 2H), 9.55 (s, 2H), 9.13 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 9.01 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.84 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.70 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.62 – 8.54 (m, 2H), 8.48 (t, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.42 – 8.29 (m, 2H), 8.13 – 7.91 (m, 5H), 7.87 – 7.67 (m, 5H), 7.59 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H), 7.43 (dd, *J* = 5.8, 1.5 Hz, 3H), 7.38 – 7.16 (m, 6H), 7.03 (ddd, *J* = 7.3, 5.7, 1.3 Hz, 1H).

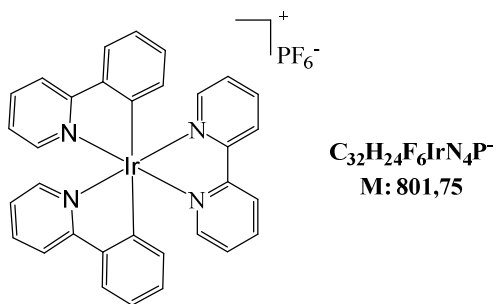
Elementaranalyse: ber.: C 43.28%, H 2.58%, N 10.09%
 gef.: C 44.22%, H 2.77%, N 10.23%

ESI-MS (CH₃CN): *m/z* = 1382 (M – PF₆)⁺



Eine Lösung von $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (388 mg, 1.10 mmol, 1.00 Äq.) und 2-Phenylpyridin (76.0 mg, 4.90 mmol, 4.50 Äq.) in 2-Ethoxyethanol/Wasser (3:1, 40.0 mL) wird für 24 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird innerhalb von 60 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt und der entstandene gelbe Feststoff mittels Filtration von der Lösung abgetrennt. Nach Waschen mit Ethanol (60.0 mL) und Aceton (60.0 mL) wird der Feststoff in DCM (60.0 mL) gelöst und nicht lösliche Anteile mittels Filtration entfernt und verworfen. Zu dem Filtrat werden Toluol (25.0 mL) und Hexan (10.0 mL) gegeben. Durch langsames Abdampfen des Lösemittelgemisches an Luft werden 272 mg, (46%) des Dichloro-verbrückten Ir(III)-Precursors als gelbe Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ (ppm) = 9.26 (d, $J = 5.8$ Hz, 4H), 7.93 – 7.85 (m, 4H), 7.78 – 7.73 (m, 4H), 7.50 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H), 6.84 – 6.70 (m, 8H), 6.61 – 6.55 (m, 4H), 5.95 (d, $J = 7.5$, 4H).

[Ir(bpy)(ppy)₂PF₆ – O3¹⁴³

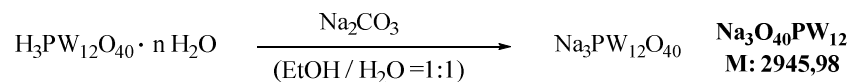
Zu einer Lösung von 2,2'-Bipyridin (28.1 mg, 0.18 mmol, 1.00 Äq.) in DCM (10.0 mL) wird unter Rühren eine Suspension von [(IrCl(ppy)₂)₂] (100 mg, 0.09 mmol, 0.50 Äq.) in MeOH (12.0 mL) zugegeben. Es wird zwei Stunden bei 50 °C zum Rückfluss erhitzt, wobei die gelbe Suspension zu einer klaren orangen Lösung wird. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 2.40 mL einer gesättigten NH₄PF₆-Lösung in MeOH hinzugefügt. Nach 30-minütigem Rühren wird die Lösung auf das halbe Volumen eingeeengt, der gelbe Feststoff abfiltriert, mit Et₂O (2 x 10.0 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 75.0 mg (52%) an **O3** erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN, 298 K) δ (ppm) = 8.52 (dt, *J* = 8.2, 1.0 Hz, 2H), 8.17 – 8.03 (m, 4H), 7.98 (ddd, *J* = 5.4, 1.7, 0.8 Hz, 2H), 7.89 – 7.77 (m, 4H), 7.60 (ddd, *J* = 5.8, 1.6, 0.8 Hz, 2H), 7.50 (ddd, *J* = 7.7, 5.5, 1.2 Hz, 2H), 7.09 – 6.98 (m, 4H), 6.92 (td, *J* = 7.4, 1.4 Hz, 2H), 6.28 (ddd, *J* = 7.5, 1.2, 0.5 Hz, 2H).

Elementaranalyse: ber.: C 47.94%, H 3.02%, N 6.99%
gef.: C 47.89%, H 3.12%, N 6.88%

ESI-MS (CH₃CN): *m/z* = 657 (M – PF₆)⁺

2.3 Polyoxometalat-Synthesen

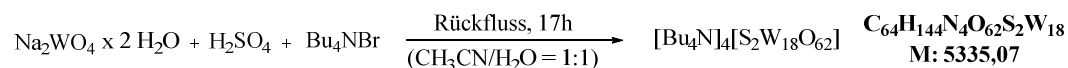
Na₃PW₁₂O₄₀ – O4¹⁴⁴

Zu einer Lösung von Phosphorwolframsäure (1.00 g, 0.35 mmol, 1.00 Äq.) in Ethanol (10.0 mL) wird tropfenweise eine Lösung von Na₂CO₃ in Ethanol/Wasser (5:1, 30.0 mL) gegeben. Der entstehende Feststoff wird über einen Zeitraum von 16 Stunden quantitativ gefällt, das Lösungsmittelgemisch im Hochvakuum entfernt und das Produkt getrocknet. Nach Kalzinierung ändert sich die Farbe zu grauschwarz und es ergibt sich ein Gewichtsverlust von 115 mg. Dieser entspricht dem Hydrationswasser. Es werden 768 mg (75%) des gewünschten Produktes Na₃PW₁₂O₄₀ (**O4**) erhalten.

Elementaranalyse: ber.: Na 2.34%, P 1.05%, W 74.88%
gef.: Na 2.30%, P 1.03%, W 71.58%

IR: ν (cm⁻¹) = 972 (W=O_t) s, 890 (W-O_c-W) s, 759 (W-O_b-W) s; O_t = terminaler Sauerstoff, O_b = verbrückender Sauerstoff über Ecke, O_c = verbrückender Sauerstoff über Kante.

[Bu₄N]₄[S₂W₁₈O₆₂] – O5¹⁰¹

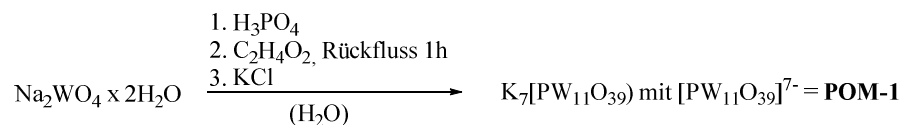


Eine Lösung von Natriumwolframat (25.0 g, 75.8 mmol, 5.00 Äq.) in CH₃CN/H₂O (1:1, 185 mL) wird zum Rückfluss erhitzt und über einen Zeitraum von zwei Stunden H₂SO₄ (37.5 mL, 9.00 M) zugetropft. Die schwach gelbliche Reaktionsmischung wird für weitere 17 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Es bilden sich zwei Phasen. Die obere Phase (gelb bis grün) wird separiert und unter starkem Rühren mit TBABr (4.88 g, 15.1 mmol, 1.00 Äq.) versetzt. Der ausfallende Feststoff wird im Gefrierschrank (48 h, -16 °C) quantitativ gefällt. Nach Filtration und Trocknen im Hochvakuum wird das grüne Rohprodukt (7.14 g) durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Acetonitril gereinigt. Es werden 2.42 g (3%) reines [Bu₄N]₄[S₂W₁₈O₆₂] (**O5**) erhalten (ab der zweiten Fraktion).

Elementaranalyse: ber.: C 14.41%, H 2.72%, N 1.05%, S 1.20%
 gef.: C 15.04%, H 2.58%, N 1.31%, S 1.08%

IR: ν (cm⁻¹) = 1069 (W-O-S) w, 967 (W=O) s, 802 (W-O-W) s.

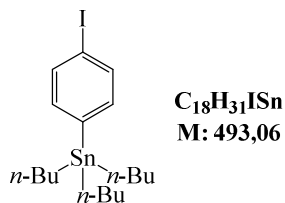
$K_7[PW_{11}O_{39}]^{145}$



Zu einer Lösung von Natriumwolframat (20.0 g, 60.9 mmol, 10.9 Äq.) in Wasser (33.0 mL) wird tropfenweise H_3PO_4 (5.60 mL, 1.00 M, 5.60 mmol, 1.00 Äq.) und CH_3COOH (9.80 mL, 171 mmol, 30.5 Äq.) zugegeben und die Reaktionsmischung für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Lösung auf 50 °C abgekühlt und Kaliumchlorid (6.60 g, 88.5 mmol, 15.8 Äq.) zugegeben. Der ausfallende weiße Feststoff wird mittels Filtration von der Lösung getrennt und an Luft getrocknet. Nach Kalzinierung werden 6.34 g (35%) des gewünschten Polyoxometalats erhalten.

Elementaranalyse: ber.: K 9.27%, P 1.05%, W 68.53%
 gef.: K 8.70%, P 1.01%, W 67.39%

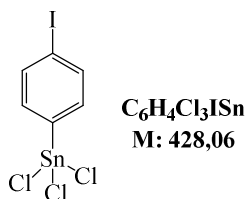
2.4 Synthese der Hybrid-Strukturen

1-Iod-4-(tributylzinn)benzol¹⁰⁴

Zu einer Lösung von 1,4-Diiodbenzol (7.53 g, 22.8 mmol, 1.00 Äq.) in frisch destilliertem, entgastem THF (45.0 mL) wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung von *i*PrMgCl in THF (13.7 mL, 2.00 M, 27.4 mmol, 1.20 Äq.) tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch fünf Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das entstandene Magnesiumreagenz über einen Zeitraum von zehn Minuten zu einer Lösung von Tributylzinnchlorid (6.80 mL, 25.1 mmol, 1.10 Äq.) in THF (28.0 mL) kanüliert. Die Reaktionslösung wird eine Stunde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird entfernt, der Rückstand in Et₂O (20.0 mL) aufgenommen, mit NH₄Cl (aq) (3 x 20.0 mL) und Wasser (2 x 15.0 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und mittels Destillation aufgereinigt. Es werden 10.8 g (96%) des gewünschten Produkts erhalten.

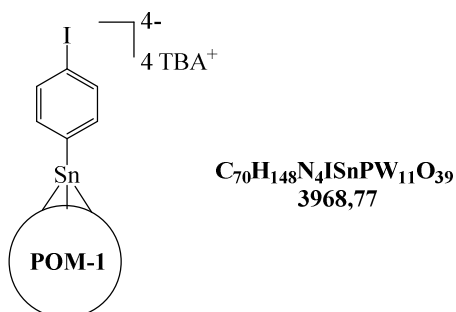
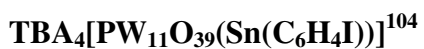
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 7.72 – 7.64 (m, 2H), 7.25 – 7.18 (m, 2H), 1.63 – 1.48 (m, 6H), 1.42 – 1.27 (m, 6H), 1.15 – 1.01 (m, 6H), 0.91 (td, $J = 7.2, 1.4\text{ Hz}$, 9H).

1-Iodo-4-(trichlorozinn)benzol¹⁰⁴



Eine Lösung von 1-Iod-4-(tributylzinn)benzol (5.00 g, 10.1 mmol, 1.00 Äq.) in Zinntetrachlorid (9.48 mL, 81.1 mmol, 8.00 Äq.) wird für 60 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und unerwünschte Nebenprodukte im Hochvakuum entfernt. Anschließend wird das Rohprodukt mittels fraktionierter Destillation (80 °C – 120 °C, HV) aufgereinigt und es werden 3.82 g (88%) des gewünschten Produkts erhalten.

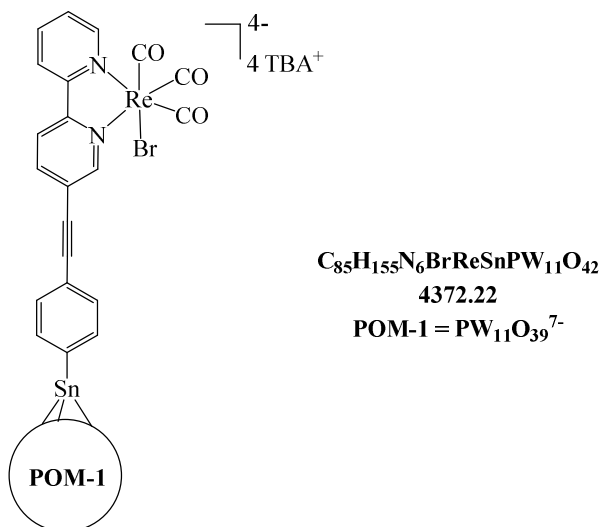
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ (ppm) = 8.04 – 7.86 (m, 2H), 7.45 – 7.36 (m, 2H).



Zu einer Suspension von $\text{K}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (1.00 g, 0.31 mmol, 1.00 Äq.) in Wasser (10.0 mL, $\text{pH} \approx 4.5$) wird 1-Iod-4-(trichlorozinn)benzol (300 mg, 0.70 mmol, 2.26 Äq.) gegeben ($\text{pH} \approx 3.0 - 3.2$). Die Reaktionsmischung wird für 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert, und die erhaltene klare Lösung mit TBABr (502 mg, 15.6 mmol, 50.3 Äq.) in Wasser (5.00 mL) versetzt. Der ausfallende weiße Feststoff wird mittels Zentrifugation von der Lösung getrennt, mit Wasser (2 x 5.00 mL), Ethanol (2 x 10.0 mL) und Et_2O (20.0 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 987 mg (80%) des gewünschten Produkts als weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN , 298 K) δ (ppm) = 7.87 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.48 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 3.20 – 3.10 (m, 32H), 1.72 – 1.57 (m, 32H), 1.48 – 1.33 (m, 32H), 0.95 – 1.05 (m, 48H).

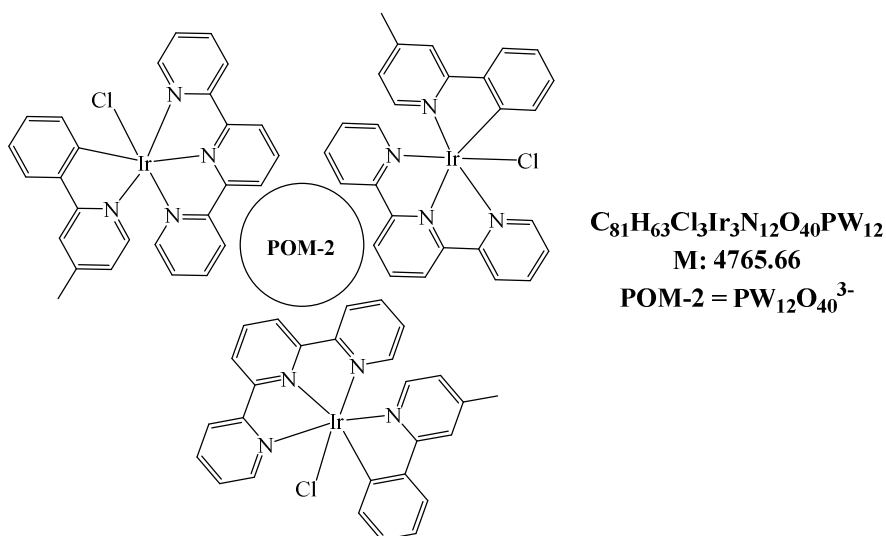
Elementaranalyse: ber.: C 21.18%, H 3.76%, N 1.41%
gef.: C 19.55%, H 3.71%, N 1.34%

[POM-1]-[ReBr(bpy)(CO)₃]-Hybrid-Struktur - OR1

Zu einer Lösung von $TBA_4[PW_{11}O_{39}(Sn(C_6H_4I))]$ (91.0 mg, 22.9 μ mol, 1.00 Äq.), Bromtricarbonyl-(5-ethynyl-2,2'-bipyridin)rhenium(I) (24.5 mg, 46.2 μ mol, 2.00 Äq.), $Pd(PPh_3)_4$ (1.86 mg, 1.62 μ mol, 0.07 Äq.) und CuI (0.31 mg, 1.62 mmol, 0.07 Äq.) in frisch destilliertem, entgastem DMF (5.00 mL) wird TEA (64.0 μ L, 0.46 mmol, 20.0 Äq.) zugegeben und die Reaktionsmischung 18 Stunden bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird $TBABr$ (148 mg, 0.46 mmol, 20.0 Äq.) zugegeben und das Rohprodukt durch Zugabe von Et_2O (400 mL) gefällt. Der Feststoff wird mittels Zentrifugation von der Lösung getrennt, in DCM (5.00 mL) aufgenommen und erneut durch tropfenweise Zugabe von Et_2O langsam ausgefällt. Das dunkelgrüne bis schwarze Produkt wird durch Zentrifugation von der Lösung getrennt und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 46.3 mg (46%) der Hybrid-Struktur **OR1** erhalten.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ (ppm) = 9.18 - 9.03 (m, 3H), 8.55 - 8.43 (m, 2H), 8.30 - 8.15 (m, 2H), 7.80 - 7.55 (m, 4H), 3.25 - 3.05 (m, 32H), 1.75 - 1.55 (m, 32H), 1.47 - 1.25 (m, 32H), 1.05 - 0.90 (m, 48H).

Elementaranalyse: ber.: C 23.35%, H 3.60%, N 1.92%
 gef.: C 23.45%, H 3.49%, N 2.09%

[POM-2]-[IrCl(mppy)(tpy)]-Hybrid-Struktur - OR2

Eine Lösung von [IrCl₃(tpy)] (100 mg, 0.19 mmol, 1.00 Äq.) und 4-Methyl-2-phenylpyridin (**L1**) (32.2 mg, 0.19 mmol, 1.00 Äq.) in entgastem Ethylenglykol (12.0 mL) wird für 20 Stunden auf 195 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von 90 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend eine gesättigte Lösung von H₃PW₁₂O₄₀/KCl (1:3) in Wasser (10.0 mL) zugegeben. Das gefällte Produkt wird mittels Zentrifugation von der Lösung getrennt, mit Wasser (20.0 mL), Aceton (4 °C, 5.00 mL) und Et₂O gewaschen, in Aceton (15.0 mL) aufgenommen und erneut in Et₂O (200 mL) gefällt. Nach Filtration wird der Feststoff aus Aceton/Ethanol (3:1) fraktioniert umkristallisiert und als orangegelber Feststoff erhalten (62.4 mg, 21%).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO, 298 K) δ (ppm) = 9.71 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 8.92 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.76 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.55 (t, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.37 (s, 1H), 8.20 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.92 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.74 – 7.61 (m, 3H), 7.58 – 7.47 (m, 2H), 6.93 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.74 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 5.95 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 2.75 (s, 3H).

Elementaranalyse: ber.: C 20.42%, H 1.33%, N 3.53%

gef.: C 20.80%, H 1.38%, N 3.43%

IR: ν (cm⁻¹) = 1624, 1479 – 1397 (ppy, tpy), 977 (W=O_t) s, 896 (W-O_b-W) s, 734 (W-O_c-W) s.

2.5 Photoexperimente

Photokatalytische Reduktion von CO₂

Das Standard-Photoexperiment zur Bestimmung der katalytischen Aktivität gegenüber der Reduktion von CO₂ erfolgt in einem 190 mL Schlenkrohr mit 5.00 mL Acetonitril als Lösemittel, 1.00 mL Triethanolamin (TEOA) als Elektronendonator und verschiedenen Konzentrationen an Katalysator. Die Reaktionslösung wird entgast und mit CO₂ gesättigt. Anschließend finden die Bestrahlung der Lösung bei 450 nm, sowie die Probenahme in definierten zeitlichen Intervallen statt. Gasförmige Produkte werden mittels GC-TCD detektiert, während die flüssige Phase mit GC und NMR-Spektroskopie untersucht wird.

Photokatalytische Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd

Das Standard-Photoexperiment zur Bestimmung der katalytischen Aktivität gegenüber der Oxidation von Benzylalkohol wird in einem 25 mL Schlenkrohr durchgeführt. Die Reaktionslösung beinhaltet Natriumpersulfat (392 mg, 1.66 mmol, 0.33 M), bzw. HClO₄ (109 µL, 0.20 M) als Elektronenakzeptor, Benzylalkohol (75.0 µL, 0.70 mmol, 0.14 M) als Substrat und den Katalysator (variierend) in deuteriertem Lösemittel (variierend, 5.00 mL). Die Bestrahlung findet in Abhängigkeit des verwendeten Katalysators entweder bei 450 nm, oder im UV-Bereich (300 - 400 nm) statt. Für die Produktanalyse werden in definierten zeitlichen Intervallen 0.40 mL Proben der Reaktionslösung mit einer Spritze entnommen und mittels ¹H-NMR untersucht.

Literaturverzeichnis

1. G. R. Dey, Green Carbon Dioxide - Advances In CO₂ Utilization, (Hrsg.: G. Centi), Wiley, New Jersey, 2014, 2025 - 2050.
2. G. R. Dey, K. Kishore, Carbon dioxide reduction: a brief review, Photo/Electrochemistry and Photobiology in the Environment, Energy and Fuel, (Hrsg.: S. Kaneco), Research Signpost, Kerala, India, 2005, 2357.
3. R. Paso, J. Kauppinen and R. Anttila, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1980, **79**, 236-253.
4. P. E. Martin and E. F. Barker, *Physical Review*, 1932, **41**, 291-303.
5. W. Roedel, Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre, (Hrsg.: W. Roedel), 2. Auflage, Springer, Berlin, 1994, 1916.
6. M. Aresta and A. Dibenedetto, *Dalton Transactions*, 2007, 2975-2992.
7. T. Sakakura, J.-C. Choi and H. Yasuda, *Chemical Reviews*, 2007, **107**, 2365-2387.
8. M. Aresta, Carbon Dioxide as Chemical Feedstock, (Hrsg.: M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
9. S. Chunshan, CO₂ Conversion and Utilization, American Chemical Society, 2002, **809**, 2-30.
10. R. A. Berner, *American Journal of Science*, 1991, **291**, 339-376.
11. J. E. Hansen and A. A. Lacis, *Nature*, 1990, **346**, 713-719.
12. U. Berner, H. Streif, 3. Aufl., Schweizerbart Verlag, Klimafakten - Der Rückblick, ein Schlüssel für die Zukunft, Stuttgart, 2001.
13. P. M. Grootes, M. Stuiver, J. W. C. White, S. J. Johnson, J. Jouzel, *Nature*, 1993, **1366**, 1552-1554.
14. W. Dansgaard, S. J. Johnson, H. B. Clausen, D. Dahl-Jensen, N. S. Gundestrup, C. U. Hammer, C. S. Hvidberg, J. P. Steffensen, A. E. Sveinbjörnsdottir, J. Jouzel, G. C. Bond, *Nature*, 1993, **1264**, 1218-1220.
15. <http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/CO2/contents.htm>.
16. M. Stuiver, T. F. Braziunas, P. M. Grootes, G. A. Zielinski, Is there evidence for solar forcing of climate in the GISP2 oxygen isotope record?, *Quaternary Research* 1997, **48**, 1259 - 1266.
17. J. Lean: Solar forcing of climate change in recent millenia, (Hrsg.: Wefer, G. et al.) *Climate development and history of the North Atlantic Realm*, Springer, 2002, 2075/2088.
18. J. Mascetti, CO₂ as Chemical Feedstock, (Hrsg.: M. Aresta), Wiley, Weinheim, 2010, 2055 - 2088.
19. D. Walther, M. Ruben and S. Rau, *Coordination Chemistry Reviews*, 1999, **182**, 67-100.
20. X. Yin and J. R. Moss, *Coordination Chemistry Reviews*, 1999, **181**, 27-59.
21. R. Nicholls, S. Kaufhold and B. N. Nguyen, *Catalysis Science & Technology*, 2014, **4**, 3458-3462.
22. M. Costa, G. Paolo Chiusoli, D. Taffurelli and G. Dalmonego, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1998, 1541-1546.
23. W. D. McGhee, D. P. Riley, M. E. Christ and K. M. Christ, *Organometallics*, 1993, **12**, 1429-1433.
24. F. Goettmann, A. Thomas and M. Antonietti, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**, 2717-2720.
25. D. Walther, *Nachrichten aus der Chemie*, 2007, **55**, 1188-1194.

26. B. M. Bhanage, M. Arai, (Hrsg.: B. M. Bhanage, M. Arai), *Transformation and Utilization of Carbon Dioxide*, Springer, Heidelberg/New York/Dordrecht/London, 2014.
27. B. Dick, *Chemical Photocatalysis*, (Hrsg.: B. König), De Gruyter, Berlin/Boston, 2013, 2019 - 2043.
28. H. G. O. Becker, H. Böttcher, F. Dietz, A. V. El'cov, D. Rehorek, G. Roewer, K. Schiller, O. P. Studzinskij, H.-J. Timpe, *Einführung in die Photochemie*, (Hrsg.: H. G. O. Becker), Georg Thieme, Stuttgart/New York, 1983.
29. D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, (Hrsg.: D. Wöhrle), *Photochemie, Konzepte, Methoden, Experimente*, Wiley, Weinheim, 1998
30. F. K. Kneubühl, M. W. Sigrist, (Hrsg.: F. K. Kneubühl), *Laser, Teubner-Studienbücher, Physik*, 1991.
31. F. Richter, *Die Photodegradation von Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen-ether) - Untersuchungen am Polymer und an Modellverbindungen*, Dissertation, 1998, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
32. K. Kalyanasundaram, *Coordination Chemistry Reviews*, 1982, **46**, 159-244.
33. M. Peters, B. Köhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz and T. E. Müller, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 1216-1240.
34. M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50**, 8510-8537.
35. M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Angewandte Chemie*, 2011, **123**, 8662-8690.
36. R. Reithmeier, C. Bruckmeier and B. Rieger, *Catalysts*, 2012, **2**, 544-571.
37. R. C. Young, T. J. Meyer and D. G. Whitten, *Journal of the American Chemical Society*, 1976, **98**, 286-287.
38. H. Takeda and O. Ishitani, *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, **254**, 346-354.
39. A. J. Morris, G. J. Meyer and E. Fujita, *Accounts of Chemical Research*, 2009, **42**, 1983-1994.
40. M. Aresta, *Activation of Small Molecules, Carbon Dioxide Reduction and Uses as a Chemical Feedstock* (Hrsg.: M. Aresta), Wiley, Weinheim, 2006.
41. D. J. Boston, C. Xu, D. W. Armstrong and F. M. MacDonnell, *Journal of the American Chemical Society*, 2013.
42. J.-M. Lehn and R. Ziessel, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1982, **79**, 701-704.
43. J. Hawecker, J.-M. Lehn and R. Ziessel, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1983, 536-538.
44. J. Grodkowski, T. Dhanasekaran, P. Neta, P. Hambright, B. S. Brunschwig, K. Shinozaki and E. Fujita, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, **104**, 11332-11339.
45. T. Ogata, S. Yanagida, B. S. Brunschwig and E. Fujita, *Journal of the American Chemical Society*, 1995, **117**, 6708-6716.
46. S. Matsuoka, K. Yamamoto, T. Ogata, M. Kusaba, N. Nakashima, E. Fujita and S. Yanagida, *Journal of the American Chemical Society*, 1993, **115**, 601-609.
47. B. J. Fisher and R. Eisenberg, *Journal of the American Chemical Society*, 1980, **102**, 7361-7363.

48. D. Behar, T. Dhanasekaran, P. Neta, C. M. Hosten, D. Ejeh, P. Hambright and E. Fujita, *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, **102**, 2870-2877.
49. J. L. Grant, K. Goswami, L. O. Spreer, J. W. Otvos and M. Calvin, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1987, 2105-2109.
50. C. A. Craig, L. O. Spreer, J. W. Otvos and M. Calvin, *The Journal of Physical Chemistry*, 1990, **94**, 7957-7960.
51. H. Ishida, K. Tanaka and T. Tanaka, *Organometallics*, 1987, **6**, 181-186.
52. C. Kutal, A. J. Corbin and G. Ferraudi, *Organometallics*, 1987, **6**, 553-557.
53. Y. Hayashi, S. Kita, B. S. Brunschwig and E. Fujita, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**, 11976-11987.
54. P. Kurz, B. Probst, B. Spingler and R. Alberto, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, **2006**, 2966-2974.
55. A. Inagaki and M. Akita, *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, **254**, 1220-1239.
56. B. P. Sullivan and T. J. Meyer, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1984, 1244-1245.
57. G. J. Stor, F. Hartl, J. W. M. van Outersterp and D. J. Stufkens, *Organometallics*, 1995, **14**, 1115-1131.
58. A. Klein, C. Vogler and W. Kaim, *Organometallics*, 1996, **15**, 236-244.
59. C. Kutal, M. A. Weber, G. Ferraudi and D. Geiger, *Organometallics*, 1985, **4**, 2161-2166.
60. H. Hori, F. P. A. Johnson, K. Koike, O. Ishitani and T. Ibusuki, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1996, **96**, 171-174.
61. Y. Kou, Y. Nabetani, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, H. Tachibana and H. Inoue, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**, 6021-6030.
62. K. Kalyanasundaram, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1986, **82**, 2401-2415.
63. C. Bruckmeier, M. W. Lehenmeier, R. Reithmeier, B. Rieger, J. Herranz and C. Kavakli, *Dalton Transactions*, 2012, **41**, 5026-5037.
64. H. Hori, J. Ishihara, K. Koike, K. Takeuchi, T. Ibusuki and O. Ishitani, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1999, **120**, 119-124.
65. J. Hawecker, J.-M. Lehn and R. Ziessel, *Helvetica Chimica Acta*, 1986, **69**, 1990-2012.
66. H. Takeda, K. Koike, H. Inoue and O. Ishitani, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 2023-2031.
67. B. Gholamkhash, H. Mametsuka, K. Koike, T. Tanabe, M. Furue and O. Ishitani, *Inorganic Chemistry*, 2005, **44**, 2326-2336.
68. S. Sato, K. Koike, H. Inoue and O. Ishitani, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2007, **6**, 454-461.
69. K. Koike, S. Naito, S. Sato, Y. Tamaki and O. Ishitani, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, **207**, 109-114.
70. C. Kaes, A. Katz and M. W. Hosseini, *Chemical Reviews*, 2000, **100**, 3553-3590.
71. E. C. Glazer, D. Magde and Y. Tor, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 4190-4192.
72. Z.-Y. Bian, S.-M. Chi, L. Li and W. Fu, *Dalton Transactions*, 2010, **39**, 7884-7887.

73. S. Sato, T. Morikawa, T. Kajino and O. Ishitani, *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**, 988-992.
74. E. Barton Cole, P. S. Lakkaraju, D. M. Rampulla, A. J. Morris, E. Abelev and A. B. Bocarsly, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 11539-11551.
75. H. Konno, A. Kobayashi, K. Sakamoto, F. Fagalde, N. E. Katz, H. Saitoh and O. Ishitani, *Inorganica Chimica Acta*, 2000, **299**, 155-163.
76. A. Dovletoglou, S. A. Adeyemi and T. J. Meyer, *Inorganic Chemistry*, 1996, **35**, 4120-4127.
77. R. Kroener, M. J. Heeg and E. Deutsch, *Inorganic Chemistry*, 1988, **27**, 558-566.
78. R. P. Thummel and Y. Jahng, *Inorganic Chemistry*, 1986, **25**, 2527-2534.
79. P. J. Hay, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, **106**, 1634-1641.
80. M. G. Colombo, A. Hauser and H. U. Gudel, *Inorganic Chemistry*, 1993, **32**, 3088-3092.
81. S. Van Wallendael, R. J. Shaver, D. P. Rillema, B. J. Yoblinski, M. Stathis and T. F. Guarr, *Inorganic Chemistry*, 1990, **29**, 1761-1767.
82. F. P. A. Johnson, M. W. George, F. Hartl and J. J. Turner, *Organometallics*, 1996, **15**, 3374-3387.
83. R. Sahai, D. P. Rillema, R. Shaver, S. Van Wallendael, D. C. Jackman and M. Boldaji, *Inorganic Chemistry*, 1989, **28**, 1022-1028.
84. J. H. Baxendale and N. K. Bridge, *The Journal of Physical Chemistry*, 1955, **59**, 783-788.
85. W. W. Wendlandt and E. L. Simmons, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, **28**, 2420-2422.
86. H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky and R. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, 2004, **76**, 2105-2146.
87. G. St-Pierre, S. Ladouceur, D. Fortin and E. Zysman-Colman, *Dalton Transactions*, 2011, **40**, 11726-11731.
88. M. Kirch, J.-M. Lehn and J.-P. Sauvage, *Helvetica Chimica Acta*, 1979, **62**, 1345-1384.
89. B. Probst, A. Rodenberg, M. Guttentag, P. Hamm and R. Alberto, *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**, 6453-6460.
90. S. Meister, R. O. Reithmeier, M. Tschurl, U. Heiz and B. Rieger, *ChemCatChem*, 2015, n/a-n/a.
91. R. A. Marcus, *The Journal of Chemical Physics*, 1956, **24**, 979-989.
92. R. A. Marcus, *The Journal of Chemical Physics*, 1956, **24**, 966-978.
93. R. A. Marcus, Electron Transfer Reactions in Chemistry: Theory and Experiment, Nobel Lecture, December 8, 1992.
94. M. Pagliaro, S. Campestrini and R. Ciriminna, *Chemical Society Reviews*, 2005, **34**, 837-845.
95. R. A. Krause, *Inorganica Chimica Acta*, 1977, **22**, 209-213.
96. J. J. Concepcion, M.-K. Tsai, J. T. Muckerman and T. J. Meyer, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 1545-1557.
97. J. J. Concepcion, J. W. Jurss, J. L. Templeton and T. J. Meyer, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 16462-16463.
98. W. Chen, F. N. Rein, B. L. Scott and R. C. Rocha, *Chemistry – A European Journal*, 2011, **17**, 5595-5604.
99. W. Chen, F. N. Rein and R. C. Rocha, *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**, 9672-9675.

100. Y. Xu, L. Duan, L. Tong, B. Akermark and L. Sun, *Chemical Communications*, 2010, **46**, 6506-6508.
101. T. Ruther, A. M. Bond and W. R. Jackson, *Green Chemistry*, 2003, **5**, 364-366.
102. S. Farhadi and M. Zaidi, *Applied Catalysis A: General*, 2009, **354**, 119-126.
103. W. M. Singh, D. Pegram, H. Duan, D. Kalita, P. Simone, G. L. Emmert and X. Zhao, *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**, 1653-1656.
104. B. Matt, J. Moussa, L.-M. Chamoreau, C. Afonso, A. Proust, H. Amouri and G. Izzet, *Organometallics*, 2011, **31**, 35-38.
105. A. M. Soliman, D. Fortin, P. D. Harvey and E. Zysman-Colman, *Chemical Communications*, 2012, **48**, 1120-1122.
106. R. Packheiser, P. Ecorchard, T. Ruffer, B. Walfort and H. Lang, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, **2008**, 4152-4165.
107. M. T. Pope and A. Müller, *Angewandte Chemie*, 1991, **103**, 56-70.
108. M. T. Pope and G. M. Varga, *Inorganic Chemistry*, 1966, **5**, 1249-1254.
109. E. Papaconstantinou and M. T. Pope, *Inorganic Chemistry*, 1967, **6**, 1152-1155.
110. R. Neumann, *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**, 3594-3601.
111. Y. V. Geletii, B. Botar, P. Kögerler, D. A. Hillesheim, D. G. Musaev and C. L. Hill, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**, 3896-3899.
112. C. L. Hill and D. A. Bouchard, *Journal of the American Chemical Society*, 1985, **107**, 5148-5157.
113. B. An, R.-M. Zhou, L. Sun, Y. Bai and D.-B. Dang, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, **128**, 319-326.
114. A. E. Kuznetsov, Y. V. Geletii, C. L. Hill, K. Morokuma and D. G. Musaev, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 6844-6854.
115. B. Matt, C. Coudret, C. Viala, D. Jouvenot, F. d. r. Loiseau, G. Izzet and A. Proust, *Inorganic Chemistry*, 2011, **50**, 7761-7768.
116. P. Mothé-Esteves, M. M. Pereira, J. Arichi and B. Louis, *Crystal Growth & Design*, 2009, **10**, 371-378.
117. C. Gu and C. Shannon, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, **262**, 185-189.
118. B. Matt, X. Xiang, A. L. Kaledin, N. Han, J. Moussa, H. Amouri, S. Alves, C. L. Hill, T. Lian, D. G. Musaev, G. Izzet and A. Proust, *Chemical Science*, 2013, **4**, 1737-1745.
119. Q. Gao, F. Li, Y. Wang, L. Xu, J. Bai and Y. Wang, *Dalton Transactions*, 2014, **43**, 941-944.
120. A. Hiskia and E. Papaconstantinou, *Inorganic Chemistry*, 1992, **31**, 163-167.
121. K. Brown, P. E. Car, A. Vega, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes-García, M. G. F. Vaz, R. A. Allao, J.-Y. Pivan, E. Le Fur and E. Spodine, *Inorganica Chimica Acta*, 2011, **367**, 21-28.
122. D. Long, E. Burkholder and L. Cronin, *Chem Soc Rev*, 2007, **36**, 105-121.
123. F. Xin and M. T. Pope, *Organometallics*, 1994, **13**, 4881-4886.
124. A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, R. D. Zorzi, S. Geremia, N. D. McDaniel, S. Bernhard and M. Bonchio, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 5006-5007.

125. P. Putaj and F. Lefebvre, *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, **255**, 1642-1685.
126. U. Kortz, A. Müller, J. van Slageren, J. Schnack, N. S. Dalal and M. Dressel, *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, **253**, 2315-2327.
127. B. Wang, Y. Ma, S. Wang, L. Zhang, J. Liang, H. Li, L. Wu and L. Bi, *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, **2**, 4423-4427.
128. M. Orlandi, R. Argazzi, A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, M. Bonchio and F. Scandola, *Chemical Communications*, 2010, **46**, 3152-3154.
129. V. Duffort, R. Thouvenot, C. Afonso, G. Izzet and A. Proust, *Chemical Communications*, 2009, 6062-6064.
130. M. N. Sokolov, S. A. Adonin, D. A. Mainichev, C. Vicent, N. F. Zakharchuk, A. M. Danilenko and V. P. Fedin, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 7833-7835.
131. C. Zhao, Z. Huang, W. Rodríguez-Córdoba, C. S. Kambara, K. P. O'Halloran, K. I. Hardcastle, D. G. Musaev, T. Lian and C. L. Hill, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 20134-20137.
132. P. J. S. Richardt, R. W. Gable, A. M. Bond and A. G. Wedd, *Inorganic Chemistry*, 2001, **40**, 703-709.
133. J. Ettetdgui, Y. Diskin-Posner, L. Weiner and R. Neumann, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **133**, 188-190.
134. H. Tsubaki, A. Sekine, Y. Ohashi, K. Koike, H. Takeda and O. Ishitani, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 15544-15555.
135. M. Lepeltier, T. K.-M. Lee, K. K.-W. Lo, L. Toupet, H. Le Bozec and V. Guerschais, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, **2007**, 2734-2747.
136. E. C. Constable and A. M. W. C. Thompson, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1992, 3467-3475.
137. M. Pandrala, F. Li, M. Feterl, Y. Mulyana, J. M. Warner, L. Wallace, F. R. Keene and J. G. Collins, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 4686-4694.
138. P. A. Adcock, F. R. Keene, R. S. Smythe and M. R. Snow, *Inorganic Chemistry*, 1984, **23**, 2336-2343.
139. I. P. Evans, A. Spencer and G. Wilkinson, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1973, 204-209.
140. M. Toyama, K.-i. Inoue, S. Iwamatsu and N. Nagao, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2006, **79**, 1525-1534.
141. R. Ziessel, V. Grosshenny, M. Hissler and C. Stroh, *Inorganic Chemistry*, 2004, **43**, 4262-4271.
142. S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane and R. J. Watts, *Journal of the American Chemical Society*, 1984, **106**, 6647-6653.
143. F. Neve, A. Crispini, S. Campagna and S. Serroni, *Inorganic Chemistry*, 1999, **38**, 2250-2258.
144. M. N. Timofeeva, A. B. Ayupov, A. M. Volodin, Y. R. Pak, G. G. Volkova and G. V. Echevskii, *Kinetics and Catalysis*, 2005, **46**, 123-127.
145. R. Contant, *Canadian Journal of Chemistry*, 1987, **65**, 568-573.