



Technische Universität München

Fakultät für Chemie

WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Photokatalytische Reduktion von CO₂ – Mechanistische Studien und die Entwicklung funktionaler Nanostrukturen

Markus Pschenitza

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

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Prof. Dr. Klaus Köhler

Prüfende der Dissertation: 1. Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger

2. Prof. Dr. Tom Nilges

Die Dissertation wurde am 26.11.2018 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 08.01.2019 angenommen.

Das Reh springt hoch,
das Reh springt weit.
Warum auch nicht,
es hat ja Zeit!

Heinz Erhardt

Die vorliegende Arbeit wurde zwischen September 2015 und Oktober 2018 am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Fakultät für Chemie an der Technischen Universität München unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger angefertigt.

Danksagung

Mein Dank gilt zunächst meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger für die Aufnahme an seinen Arbeitskreis, für die Unterstützung während der gesamten Arbeit und die Freiheiten, die ich zur Erforschung der Thematik wahrnehmen durfte.

Carsten Troll und Sergei Vagin danke ich für ihre Hilfe und ihr offenes Ohr bei sämtlichen Fragen und Problemen. Vielen Dank auch an Frau Bauer für ihre Unterstützung bei allen anfallenden organisatorischen Angelegenheiten.

Prof. Dr. Martin Stutzmann, Dr. Anna Cattani-Scholz, Johannes Bartl und Akhil Parameswaran Marar danke ich für die nette Zusammenarbeit im Rahmen des PCC2-Projekts.

Für die Bereitstellung der Lasersysteme und fachliche Unterstützung danke ich Dr. Martin Tschurl.

Prof. Dr. Jonathan Veinot und seinem gesamten Arbeitskreis danke ich für die freundschaftliche Aufnahme an ihrem Lehrstuhl und die fachliche Unterstützung während meiner Zeit in Kanada. Auch allen anderen kanadischen Studenten, mit denen ich eine wunderbare Zeit in Kanada verbringen durfte, möchte ich hier danken. Ganz besonders soll hierbei Alyx Thiessen erwähnt werden, die mir bei sämtlichen fachlichen und außerfachlichen Angelegenheiten immer mit Rat und Tat zur Seite stand.

Ich danke allen ATUMS-Mitgliedern für die immer interessanten und oft auch sehr lustigen ATUMS-Meetings. Allen voran Tobi, Arzu und Alina, vielen Dank für die wunderbaren Trips nach Kanada!

Danke auch an meine Studenten Manuel, Ramona, Melanie, Andreas, Christoph, Maximilian, Veronika, Marina und Christopher, die alle einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Einen großen Dank an Simon Meister für seine fortwährende Unterstützung während der letzten Jahre! Ohne dich wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Allen jetzigen und ehemaligen Doktoranden und Masteranden des WACKER-Lehrstuhls für Makromolekulare Chemie danke ich für die wunderbare gemeinsame Zeit sowohl im

Labor, als auch bei sämtlichen außeruniversitären Aktivitäten. Besonders möchte ich hierbei Basti K., Andi S., Martin M., Marina R., Daniel W., Philipp P., Rike, Christina S. Arzu A., Theresa L., Kathi K. und Michi W. erwähnen.

Vielen Dank an Felix, Helmi, Philipp, Pauline, Domi, Kathi und an all die Anderen für die unvergessliche gemeinsame Studien- und Promotionszeit.

Danke auch an all meine Freunde aus dem schönen Allgäu, mit denen man immer Spaß haben kann, und das ganz weit weg von jeglicher Chemie.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen wunderbaren Eltern und Geschwistern, die mich die letzten 29 Jahre in allen Lebenslagen immer bedingungslos unterstützten. Ihr seid die Besten!

Publikationsliste

Teile der vorliegenden Arbeit wurden in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht:

- M. Pschenitza, S. Meister, A. von Weber, A. Kartouzian, U. Heiz, B. Rieger, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2688. „*Suppression of Deactivation Processes in Photocatalytic Reduction of CO₂ Using Pulsed Light.*”
- M. Pschenitza, S. Meister, B. Rieger, *Chem. Comm.* **2018**, *54*, 3323. „*Positive Effect of 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) on Homogeneous Photocatalytic Reduction of CO₂.*”
- F. Adams,[†] M. Pschenitza,[†] B. Rieger, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4309. „*Yttrium-Catalyzed Synthesis of Bipyridine-Functionalized AB-Block Copolymers: Micellar Support for Photocatalytic Active Rhenium-Complexes.*”

Zudem wurden Teile der vorliegenden Arbeit auf verschiedenen Konferenzen präsentiert:

- M. Pschenitza, S. Meister, M. Tschurl, U. Heiz, B. Rieger, *99th Canadian Chemistry Conference and Exhibition* **2016**, Halifax. „*Deactivation Processes in the Homogeneous Photocatalytic Reduction of CO₂.*”
- M. Pschenitza, S. Meister, U. Heiz, B. Rieger, *GDCh-Wissenschaftsforum Chemie* **2017**, Berlin. „*Suppression of Deactivation Processes in Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide Using Pulsed Light.*”
- M. Pschenitza, S. Meister, B. Rieger, *256th ACS National Meeting & Exposition*, **2018**, Boston. „*Suppression of deactivation processes in homogeneous photocatalytic reduction of CO₂.*”

Abkürzungsverzeichnis

2VP	2-Vinylpyridin
5-dmb	5,5'-Dimethyl-2,2'-bipyridin
6-Me₂bpy	6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin
6-Mebpy	6-Methyl-2,2'-bipyridin
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
BIH	1,3-Dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]-imidazol
BNAH	1-Benzyl-1,4-dihydronicotinamid
bpy	2,2'-Bipyridin
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DEVP	Diethylvinylphosphonat
DMA	Dimethylamin
dmb	4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
GaNNWs	Galliumnitrid-Nanowires (GaN-Nanodrähte)
Φ	Quantenausbeute
IC	Internal Conversion
IL/CT	Intraligand-Charge-Transfer
IR	Infrarotspektroskopie
ISC	Intersystem Crossing
K_{sv}	Stern-Volmer-Konstante

LDA	Lithiumdiisopropylamid
MLCT	Metall-zu-Ligand-Charge-Transfer
Mrd	Milliarde
OER	One-Electron-Reduced
PL	Photolumineszenz
ppy	2-Phenylpyridin
qpy	2,2':6',2":6",2'''-Quaterpyridin
REM-GTP	Rare-Earth-Metal-Mediated Group-Transfer Polymerization
S₀	Elektronischer Singulett-Grundzustand
S₁	Erster elektronisch angeregter Singulett-Zustand
SEM	Rasterelektronenmikroskopie
SiNP	Silicium-Nanopartikel
τ	Mittlere Lebensdauer
T₁	Erster elektronisch angeregter Triplett-Zustand
T-BAG	Tethering by Aggregation and Growth
TEA	Triethylamin
TEOA	Triethanolamin
TMS	Trimethylsilyl
TMSBr	Bromotrimethylsilan
TMSCl	Chlorotrimethylsilan
TOF	Turnover Frequency
TON	Turnover Number

tpy	Terpyridin
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Inhaltsverzeichnis

I	Theoretischer Teil	1
1	Einleitung	1
2	Grundlagen photokatalytischer Prozesse	3
3	Photokatalytische Reduktion von CO₂	7
3.1	Allgemeines	7
3.2	Komponenten photokatalytischer CO ₂ -Reduktionssysteme	8
3.3	Mechanistische Aspekte	12
3.4	Deaktivierungsprozesse	15
3.5	Aktuelle Trends und Entwicklungen	16
3.5.1	<i>Hybrid-Systeme</i>	16
3.5.2	<i>Alternativen zu Rhenium- und Ruthenium-basierten Systemen</i>	19
4	Silicium-Nanopartikel	20
4.1	Eigenschaften.....	20
4.2	Synthese	21
4.3	Oberflächenfunktionalisierung	22
5	Aufgabenstellung	24
6	Mechanistische Studien als Basis zur Vermeidung von Deaktivierungsprozessen	25
6.1	Gepulstes Licht zur Vermeidung lichtinduzierter Deaktivierungsprozesse	25
6.1.1	<i>Bestimmung der Bestrahlungsparameter</i>	25
6.1.2	<i>Auswahl eines passenden Katalysators</i>	27

6.1.3	<i>Einsatz eines gepulsten LED-Setups</i>	30
6.1.4	<i>Einsatz von gepulstem Laserlicht</i>	34
6.2	Negativer Effekt von TEOA auf die Katalysatorstabilität.....	38
6.3	Fazit	46
7	Funktionale Nanostrukturen	47
7.1	Synthese von SiNP-Hybrid-Systemen	47
7.1.1	<i>Synthese verschiedener [Re(CO)₃(vinyl-bpy)Cl]-Derivate</i>	47
7.1.2	<i>Funktionalisierung von SiNP mit [Re(CO)₃(bpy)Cl]-Derivaten</i>	49
7.1.3	<i>Photokatalytische Reduktion von CO₂</i>	54
7.2	Herstellung funktionalisierter GaN-Wafer	56
7.2.1	<i>Synthese von [Re(CO)₃(bpy)Br]-Phosphonat-Derivaten</i>	58
7.2.2	<i>Funktionalisierung eines GaN-Wafers mit einem Rhenium-Komplex</i>	61
7.3	AB-Blockcopolymere als mizellare Trägersysteme für Rhenium-basierte Photokatalysatoren.....	63
7.3.1	<i>Synthese und Charakterisierung</i>	64
7.3.2	<i>Homopolymerisation von 2-Vinylpyridin</i>	65
7.3.3	<i>Herstellung von 2VP-DEVP-Blockcopolymeren</i>	66
7.3.4	<i>Synthese von Rhenium-Bipyridin-funktionalisierten Blockcopolymeren</i>	69
7.3.5	<i>Einsatz der Re-Blockcopolymere als Photokatalysatoren</i>	69
7.4	Fazit	73
8	Zusammenfassung und Ausblick	75
9	Summary and Outlook	79
II	Experimenteller Teil	82

1	Allgemeine Arbeitsweise und Analytik	82
2	Synthese der Liganden, Katalysatoren und Hybrid-Systeme.....	85
3	Bestrahlungsexperimente	108
III	Literaturverzeichnis	109

I Theoretischer Teil

1 Einleitung

Aktuell werden 85% der weltweit benötigten Energie von fossilen Brennstoffen wie Erdöl, Erdgas und Kohle bereitgestellt. Die restlichen 15% werden durch erneuerbare Energien, Wasserkraft und Nuklearenergie abgedeckt.^[1] Zwei der wohl größten Herausforderungen, der sich die Menschheit in den nächsten Jahren unausweichlich stellen muss, ist zum einen, dass der weltweit jährliche Bedarf an Primärenergie von derzeit 545 EJ auf schätzungsweise 754 EJ im Jahr 2040 ansteigen wird. Zum anderen muss dafür gesorgt werden, dass diese Energie klimaneutral erzeugt wird, um den Klimawandel nicht noch weiter zu verstärken. Der prognostizierte Anstieg des Energiebedarfs erfolgt sowohl aufgrund eines weltweiten Wohlstandanstiegs, als auch durch ein voraussichtliches Bevölkerungswachstum von derzeit etwa 7.6 Mrd. auf über 9 Mrd. Menschen im Jahr 2040.^[1,2] Für die nächsten Jahrzehnte müssen daher Wege gefunden werden, die zusätzlich prognostizierte Menge an Energie bereitzustellen.

Dies führt zu der Herausforderung, Energie auf eine klimaneutrale Art und Weise zu erzeugen. Denn schon heute produziert der Mensch jährlich etwa 7 Gt CO₂ mehr als im natürlichen Kohlenstoffzyklus durch die Natur wieder aufgenommen werden kann.^[3] Dieser Überschuss führt zu einem Anstieg der atmosphärischen CO₂-Konzentration. Vor der industriellen Revolution, also zu Beginn des 19. Jahrhunderts, betrug die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre etwa 280 ppm. Die exzessive Nutzung fossiler Energieträger ließ diesen Wert jedoch auf aktuell über 410 ppm ansteigen.^[4] Da CO₂ ein Treibhausgas ist, es von der Erde abstrahlende Wärmestrahlung also absorbieren und zur Erde zurückstrahlen kann, führt dieser durch Menschen verursachte Anstieg an atmosphärischem CO₂ zu einer Erhöhung der Durchschnittstemperatur auf der Erde. Dieser Effekt ist allgemein als Treibhauseffekt bekannt. Der vom Menschen verursachte Klimawandel wirkt sich unter anderem auf die Stärke, Häufigkeit, räumliche Ausdehnung und die Dauer von Extremwetterereignissen aus. Darüber hinaus sind ein Anstieg der Meeresspiegel, ein noch schnelleres Schmelzen der Gletscher und eine Übersäuerung der

Meere zu erwarten. Die Prognose der möglichen Folgen des Klimawandels ist eine sehr komplexe Angelegenheit, weshalb die hier genannten Punkte nur einen kleinen Ausschnitt der möglichen Auswirkungen darstellen.^[5]

Um die Effekte des Klimawandels so gering wie möglich zu halten und den Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur zu begrenzen, wird viel Geld und Arbeit in die Erforschung möglicher Wege zur klimaneutralen Energieerzeugung investiert. Neben Windkraft, Photovoltaik und einigen anderen Systemen zur direkten Umwandlung von Wind- bzw. Sonnenenergie zu Strom, besteht prinzipiell die Möglichkeit, CO₂ als Ausgangsstoff für die Erzeugung von Treibstoffen, Kunststoffen und verschiedenen Basischemikalien zu nutzen.^[3,6]

Eine Option hierfür ist die photokatalytische Umsetzung von CO₂, also die Verwendung eines Katalysators, um mit Hilfe von Licht eine Reaktion von CO₂ zu höherwertigen Stoffen zu erreichen. Vor mehr als dreißig Jahren begann die Forschung an Rhenium-basierten Photokatalysatoren, welche eine selektive Reduktion von CO₂ zu CO ermöglichen.^[7,8] Das produzierte CO könnte anschließend mit Hilfe des Fischer-Tropsch-Prozesses zu Treibstoffen umgesetzt werden.^[9] Bis heute ist die Produktivität und Stabilität dieser Photokatalysatoren jedoch zu gering, um in industriellem Maßstab eingesetzt zu werden. Deshalb ist zusätzliche Forschungsarbeit nötig, um grundsätzliche mechanistische Aspekte dieser Systeme aufzuklären, und somit deren katalytische Leistungsfähigkeit gezielt beeinflussen zu können. Auf diese Weise könnten derartige Systeme in Zukunft ein wichtiger Bestandteil im Bereich der klimaneutralen Energiegewinnung werden und damit die herausfordernde Loslösung von fossilen Brennstoffen unterstützen.

2 Grundlagen photokatalytischer Prozesse

Auf unserem Planeten kommen Photoreaktionen eine wichtige Bedeutung zu. Schon die Bildung organischer Moleküle in der präbiotischen Phase sowie die Evolution des Lebens, basierten auf photochemischen Prozessen. Darüber hinaus ist die Photosynthese bis heute der zentrale Prozess für Energie, Nahrung und Klima. Die Bereitstellung der Aktivierungsenergie für chemische Reaktionen erfolgt bei einer Photoreaktion durch Sonnenlicht bzw. künstliche Lichtquellen. Im Gegensatz zu rein thermischen Prozessen, die zumeist ausschließlich im elektronischen Grundzustand ablaufen, sind bei photochemischen Reaktionen auch eine oder mehrere elektronisch angeregte Zustände involviert.^[10]

Im Allgemeinen erfolgt zunächst die Anregung eines lichtabsorbierenden Moleküls. Dies führt zur Depopulation des elektronischen Grundzustands bei gleichzeitiger Population eines elektronisch angeregten Zustands, wodurch sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Moleküls ändern, wie beispielsweise die Geometrie oder die Bindungsstabilität. Die Erzeugung eines hoch liegenden Elektrons führt darüber hinaus zu einer Änderung der Redox Eigenschaften des Moleküls.^[10]

Der innere Zustand eines Moleküls kann generell durch seinen elektronischen Zustand, seinen Schwingungszustand (bzw. Vibrationszustand) und seinen Rotationszustand beschrieben werden. Dabei können laut Quantenmechanik nur diskrete Werte angenommen werden. Bei der Betrachtung eines elektronischen Übergangs, verursacht durch die Absorption von Licht, können die Rotationseigenschaften des Moleküls vernachlässigt werden. Die elektronischen Zustände sind unterteilt in verschiedene Schwingungszustände des Moleküls. Nach dem Franck-Condon-Prinzip, das häufig zur Beschreibung von Wahrscheinlichkeiten von Übergängen zwischen verschiedenen Zuständen herangezogen wird, findet der Übergang von Elektronen so schnell statt, dass dabei keine Änderung des Kernabstands auftritt. Daher können Voraussagen darüber getroffen werden, in welchen Schwingungszustand des elektronisch angeregten Zustands ein Elektron angeregt wird. Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs eines Elektrons von einem Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands in einen

Schwingungszustand eines angeregten elektronischen Zustands ist umso wahrscheinlicher, je kompatibler die Wellenfunktionen der Schwingungszustände zueinander sind. Übergänge zwischen Schwingungszuständen, bei denen sich der Kernabstand nicht ändert, sind somit wahrscheinlicher als andere. Wird bei der graphischen Darstellung die Energie des Systems gegen die Kern-Koordinate aufgetragen und dabei der Übergang eines Elektrons ausgehend vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands in den wahrscheinlichsten Schwingungszustand des angeregten elektronischen Zustands angenommen, kann dieser Übergang als Senkrechte dargestellt werden (Abbildung 1, blauer Pfeil). Analog lässt sich auch der Übergang eines Elektrons vom angeregten elektronischen Zustand in den elektronischen Grundzustand beschreiben (Abbildung 1, grüner Pfeil).^[10,11,12]

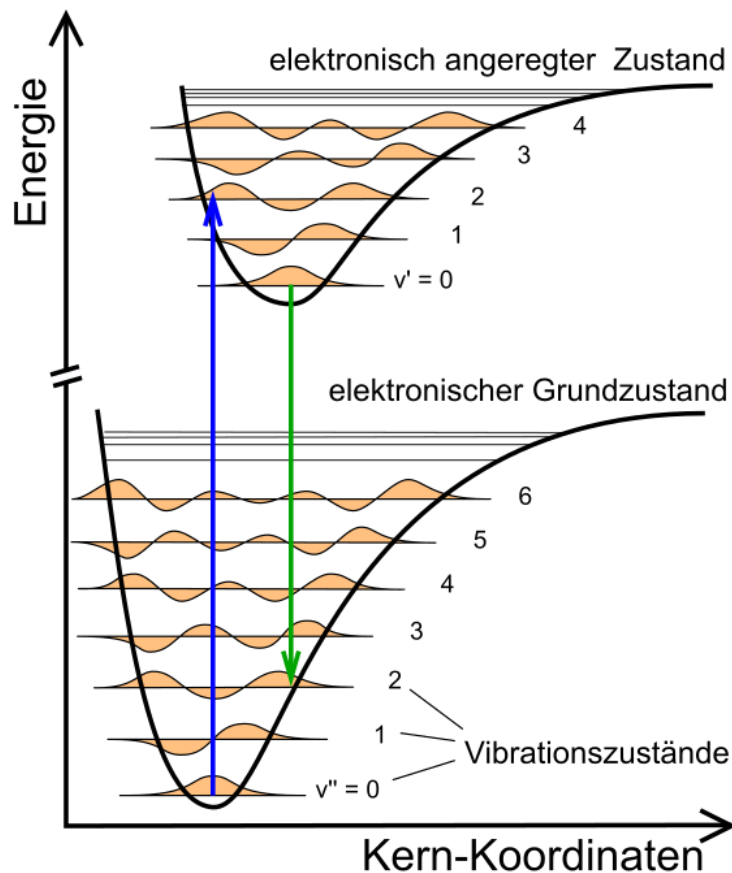


Abbildung 1: Darstellung des Franck-Condon-Prinzips anhand zweier Übergänge; blauer Pfeil: Anregung eines Elektrons; grüner Pfeil: Abregung eines Elektrons.^[13]

Der elektronische Singulett-Grundzustand wird im Folgenden als S_0 bezeichnet, der erste elektronisch angeregte Singulett-Zustand als S_1 . Erfolgt nun nach Absorption von Licht die Anregung eines Elektrons von S_0 aus dem vibratorischen Grundzustand in einen vibratorischen angeregten Zustand in S_1 , kommt es in der Regel durch Stöße mit anderen Molekülen zu nichtstrahlender Abregung in den Schwingungsgrundzustand von S_1 . Bei dieser sogenannten Schwingungsrelaxation wird die Energie in Schwingungs-, Rotations- und Translationsenergie der Umgebungsmoleküle umgewandelt. Ausgehend vom Schwingungsgrundzustand von S_1 kann durch spontane Emission von Licht ein Übergang von S_1 in S_0 stattfinden. Dieser Prozess wird Fluoreszenz genannt. Nach dem Franck-Condon-Prinzip findet die Abregung vertikal in einen angeregten Schwingungszustand von S_0 statt. Der Grundzustand des Systems wird durch Schwingungsrelaxation von einem angeregten Schwingungszustand in S_0 in den vibratorischen Grundzustand erreicht. Aufgrund der Schwingungsrelaxation tritt die Absorption bei energetisch höherer Strahlung als die Emission auf (Abbildung 2).^[11]

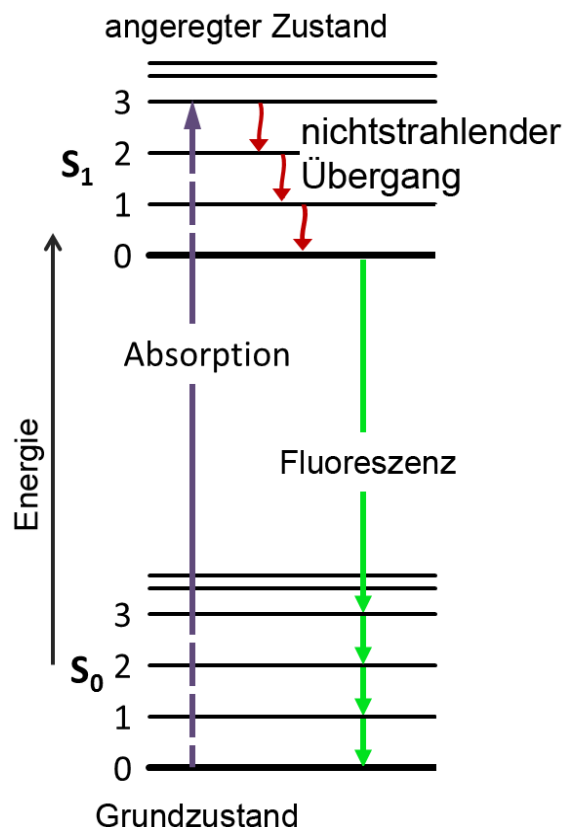


Abbildung 2: Darstellung von Absorption, Schwingungsrelaxation und Fluoreszenz. S_0 : Elektronischer Singulett-Grundzustand; S_1 : Elektronisch angeregter Singulett-Zustand.^[14]

Um die gängigsten strahlungslosen und lichtemittierenden Übergänge in Molekülen darzustellen, wird meist ein Jablonski-Diagramm verwendet (Abbildung 3). Nach der Absorption von Licht und der damit einhergehenden Anregung eines Elektrons von S_0 in S_1 und anschließender Schwingungsrelaxation sind neben der bereits beschriebenen Fluoreszenz noch weitere Prozesse möglich, beispielweise Phosphoreszenz, Intersystem Crossing (ISC) und Internal Conversion (IC). Durch IC können Elektronen eines angeregten elektronischen Zustands strahlungslos in einen angeregten vibratorischen Zustand eines tieferliegenden elektronischen Zustands gleicher Multiplizität wechseln. ISC beschreibt den strahlungslosen Übergang eines Elektrons eines angeregten elektronischen Singulett-Zustands in einen angeregten Triplet-Zustand, beispielsweise einen Übergang von S_1 zu T_1 (erster elektronisch angeregter Triplet-Zustand). Ausgehend von T_1 kann nun ein lichtemittierender Übergang zu S_0 stattfinden, die sogenannte Phosphoreszenz. Im Gegensatz zur Fluoreszenz, bei der ein Übergang von einem Singulett- in einen anderen Singulett-Zustand stattfindet und somit spin-erlaubt ist, ist der Übergang in den elektronischen Grundzustand nun spin-verboden. Deshalb ist die Fluoreszenz ein relativ schneller Prozess, er benötigt meist nur einige Nanosekunden, wohingegen die Phosphoreszenz ein langsamer Prozess ist, bei der die Emission noch lange anhalten kann, nachdem die anregende Strahlung abgeschaltet worden ist.^[11,15]

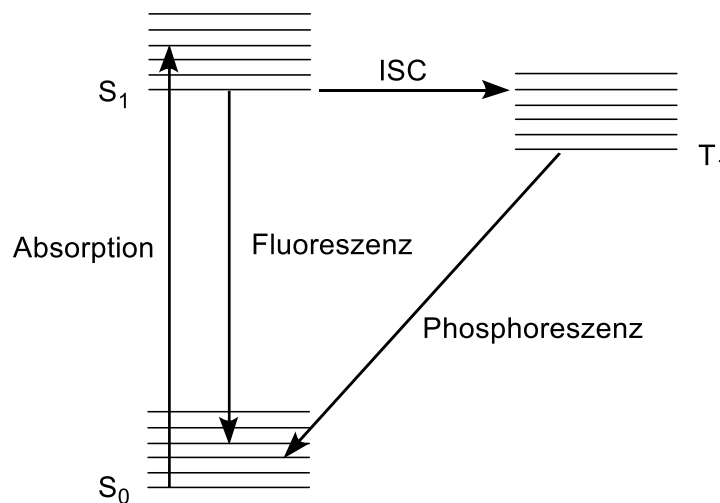


Abbildung 3: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm. S_0 : Elektronischer Singulett-Grundzustand; S_1 : Elektronisch angeregter Singulett-Zustand; T_1 : Elektronisch angeregter Triplet-Zustand.

3 Photokatalytische Reduktion von CO₂

3.1 Allgemeines

Die kostengünstige und umweltfreundliche Umsetzung von CO₂ wird durch die thermodynamische Stabilität und kinetische Inertheit von CO₂ erschwert. Innerhalb der letzten Jahrzehnte wurde an einer Vielzahl verschiedener Möglichkeiten zur CO₂-Nutzung geforscht. Neben Systemen, die sich mit der Reduktion von CO₂ zu CO, CH₂O, CH₃OH, HCOOH oder CH₄ beschäftigen,^[16-29] gibt es auch die Möglichkeit CO₂ als Baustein zur Synthese organischer Verbindungen, beispielsweise durch Carboxylierung, Amidierung und Hydrierung, zu verwenden sowie CO₂-basierte Polymere herzustellen.^[6,30,31]

Betrachtet man die Systeme zur Reduktion von CO₂, so kann man zwischen drei verschiedenen Möglichkeiten des Energieeintrags unterscheiden. Bei der Photokatalyse wird die benötigte Energie zur Umsetzung von CO₂ aus Licht erhalten. Die Photoelektrokatalyse nutzt neben Licht auch Strom und bei der Elektrokatalyse erfolgt die Umsetzung mit Hilfe einer angelegten Spannung. Die verwendeten Katalysatortypen für die genannten Möglichkeiten zur CO₂-Reduktion lassen sich wiederum in homogene und heterogene Katalysatoren einteilen. Als homogene Katalysatoren kommen zumeist metallorganische Verbindungen zum Einsatz. Neben Übergangsmetallkomplexen basierend auf Rhenium, Ruthenium und Iridium wird in den letzten Jahren auch vermehrt an Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Kupfer-Katalysatoren geforscht. Als heterogene Katalysatoren werden zumeist Halbleitermaterialien verwendet. Neuerdings wird auch mit sogenannten Hybrid-Systemen gearbeitet, bei denen ein homogener Katalysator auf einen heterogenen Katalysator aufgebracht wird, um die Vorteile beider Systeme zu vereinen.^[16-29]

Die Reduktion von CO₂ kann durch den Transfer von ein-, zwei-, vier-, sechs- oder acht Elektronen stattfinden. Die jeweiligen Redoxreaktionen und die dazugehörigen Redoxpotentiale sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Ein-Elektronen-Reduktion ist eine sehr endergone Reaktion und wurde photokatalytisch bisher nur in wenigen Systemen erreicht. Oft folgt direkt anschließend eine Rekombination mit anderen Radikalen.^[29,31] Die Reduktion mit Hilfe zweier Elektronen zu HCOOH oder CO ist die bei homogenen

photokatalytischen Systemen am häufigsten auftretende Form.^[29] Reduktionsprozesse mit vier und mehr Elektronen sind aufgrund der hohen Anzahl an nötigen Elektronen- sowie Protonentransfers meist nur mit heterogenen Katalysatoren elektrochemisch oder photoelektrochemisch zu erreichen.^[16] Die Redoxpotentiale der möglichen Reduktionsreaktionen liegen alle relativ nahe beieinander (mit Ausnahme der Ein-Elektronen-Reduktion), weshalb eine selektive Reduktion zu einem bestimmten Reaktionsprodukt vor allem auf elektrochemischem Weg anspruchsvoll ist. Da das Redoxpotential für die Reduktion von Wasser zu H₂ ebenfalls im gleichen Bereich wie die Redoxpotentiale der möglichen CO₂-Reduktionsreaktionen liegt, ist H₂ ein häufig beobachtetes Nebenprodukt bei der Reduktion von CO₂ in wässrigen Systemen.^[16] In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der photokatalytischen Reduktion von CO₂ zu CO.

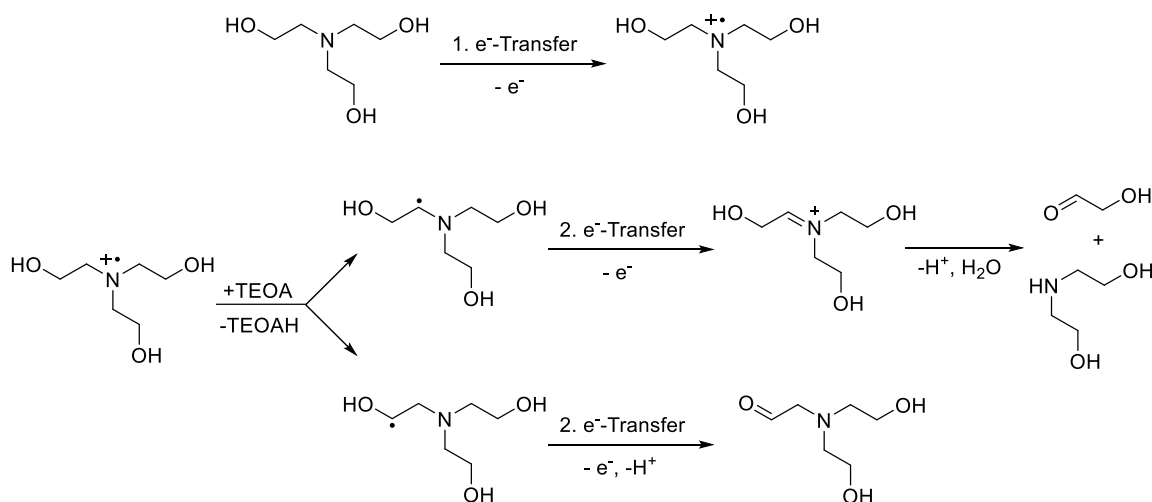
Tabelle 1: Elektrochemische Redoxpotentiale (pH 7) für die CO₂-Reduktion und Wasser-Oxidation in wässrigen Systemen.^[16]

Reaktion	E ⁰ vs. SHE [V]
$CO_2 + e^- \rightarrow CO_2^{\cdot-}$	-1.85
$CO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HCOO^- + OH^-$	-0.67
$CO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow CO + 2OH^-$	-0.52
$CO_2 + 3H_2O + 4e^- \rightarrow CH_2O + 4OH^-$	-0.49
$CO_2 + 5H_2O + 6e^- \rightarrow CH_3OH + 6OH^-$	-0.40
$CO_2 + 6H_2O + 8e^- \rightarrow CH_4 + 8OH^-$	-0.25
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.41

3.2 Komponenten photokatalytischer CO₂-Reduktionssysteme

Photokatalytische Systeme zur CO₂-Reduktion bestehen aus einem Photosensibilisator, einem Elektronendonator bzw. Opferdonor und einem Katalysator. Der Photosensibilisator absorbiert eintreffendes Licht und geht dadurch in einen angeregten Zustand über. Dieser kann nun gequenchet werden, der Elektronendonator überträgt also ein Elektron auf den angeregten Photosensibilisator. Der nun reduzierte Photosensibilisator wird durch die Übertragung eines Elektrons auf den Katalysator wieder in den Grundzustand überführt.

Die Auswahl eines passenden Elektronendonors kann großen Einfluss auf die katalytische Performance eines Systems haben. So ist es wichtig, dass das Redoxpotential des Opferdonors zum Potential des angeregten Photosensibilisators passt, damit ein Elektronentransfer stattfinden kann. Um eine Rückreaktion zu unterbinden, ist es nötig den oxidierten Elektronendonator weiter umzusetzen, beispielsweise durch Deprotonierung, um unreaktive Zersetzungsprodukte zu erzeugen, die mit keiner Komponente des photokatalytischen Systems interagieren. Die am häufigsten verwendeten Opferdonoren sind aliphatische Amine wie Triethanolamin (TEOA) und Triethylamin (TEA). Am Beispiel von TEOA ist in Schema 2 der Zerfallsprozess während einer photokatalytischen Reaktion dargestellt. Durch den Transfer eines Elektrons auf den Photosensibilisator entsteht ein Radikal am Stickstoffatom. Deprotonierung mit Hilfe eines weiteren TEOA-Moleküls erzeugt ein Radikal an einem der Kohlenstoffatome. Diese Spezies stellt ein starkes Reduktionsmittel dar, weshalb ein erneuter Transfer eines Elektrons möglich ist. Dies führt, je nach Lage des Kohlenstoffradikals, entweder zu 2,2'-azanediylbis(ethan-1-ol) und 2-hydroxyacetaldehyd oder zu 2-(bis(2-hydroxyethyl)amino)acetaldehyd als finale Zerfallsprodukte.^[33] Weitere häufig verwendete Elektronendonoren sind 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamid (BNAH), 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]-imidazol (BIH) und Ascorbat.^[29]



Schema 2: Zerfallsprozess von Triethanolamin nach dem Transfer eines Elektrons.^[33]

Der Katalysator für die photokatalytische Reduktion von CO₂ muss passende Redox Eigenschaften besitzen, um Elektronen vom Photosensibilisator erhalten zu können. Zudem sollte er mehrere Elektronen akkumulieren können, damit eine Mehr-Elektronen-Reduktion von CO₂ ermöglicht wird. Außerdem muss der Katalysator CO₂ aktivieren, also CO₂ binden können. Daneben sollte er möglichst selektiv CO₂ reduzieren und Nebenreaktionen, wie die Entstehung von H₂, unterdrücken. Für die homogene photokatalytische Reduktion von CO₂ wurden bis heute meist metallorganische Komplexe basierend auf Re(I), Ru(II), Co(II), Ni(II), Mn(I), Ir(III) und Fe(III) verwendet (Abbildung 4). Bereits 1983 nutzten Lehn *et al.* [Re(CO)₃(bpy)X] (X = Cl, Br) zur photokatalytischen Reduktion von CO₂ zu CO. Als Elektronendonator wurde TEOA verwendet, die Komponenten wurden in DMF gelöst und die Reaktionslösung mit Licht im sichtbaren Bereich bestrahlt.^[7,8] Diese Rhenium-basierten Katalysatoren und ihre Derivate wurden daraufhin in zahlreichen Studien untersucht und gelten heute als Standard-System zur Untersuchung mechanistischer Aspekte bei der photokatalytischen Reduktion von CO₂.^[29]

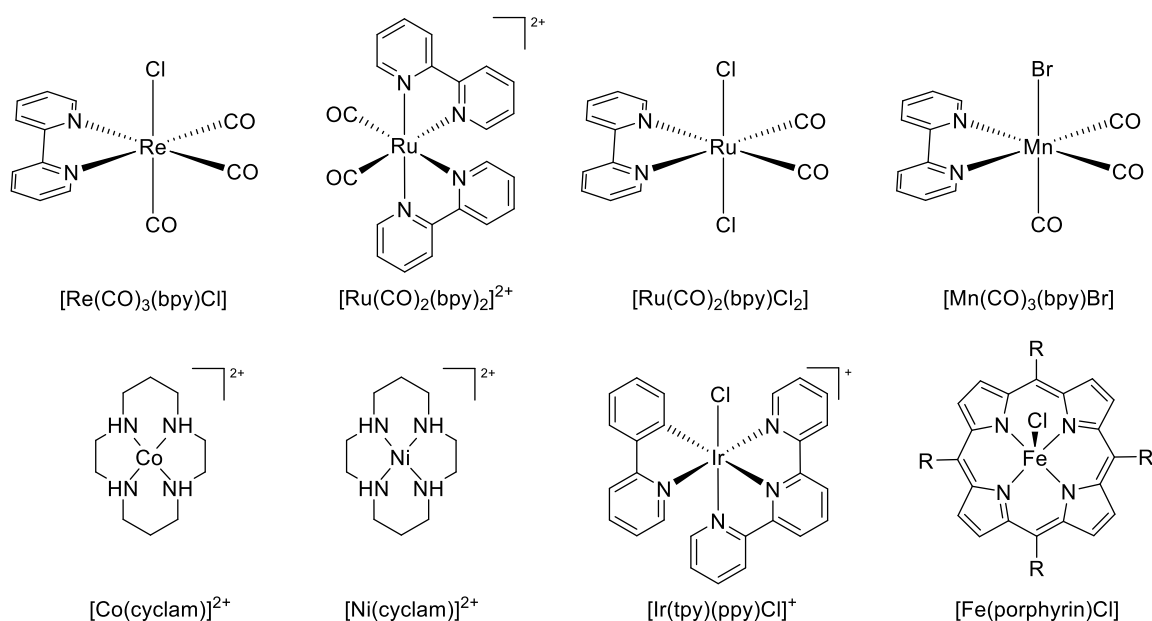


Abbildung 4: Strukturen verschiedener metallorganischer Komplexe, die bei der photokatalytischen Reduktion von CO₂ als Katalysatoren verwendet werden können.^[29]

3.3 Mechanistische Aspekte

Da im Rahmen dieser Arbeit vorwiegend mit Rhenium-basierten Systemen gearbeitet wurde, wird im Folgenden näher auf den Mechanismus der homogenen photokatalytischen Reduktion von CO₂ am Beispiel von [Re(CO)₃(bpy)Cl] eingegangen. Eine Besonderheit bei diesen Katalysatorsystemen ist es, dass sie zugleich als Photosensibilisator und als Katalysator dienen können. Es ist also nicht nötig, einen zusätzlichen Photosensibilisator zu verwenden.

Die elektronischen Übergänge der Rhenium-basierten Katalysatoren und Photosensibilisatoren direkt nach der Absorption von Licht sind weitestgehend bekannt. Es handelt sich um d-Metall-Komplexe und durch Absorption von Strahlung geht ein d-Elektron des Metalls in die antibindenden π -Orbitale des aromatischen Liganden über. Dieser Vorgang stellt einen Singulett-Metall-zu-Ligand-Charge-Transfer-Übergang (¹MLCT) dar. Ausgehend vom ¹MLCT-Zustand findet ISC im Femtosekundenbereich statt, welches zu zwei im Gleichgewicht stehenden Triplett-Zuständen führt. Dieses Gleichgewicht stellt sich in wenigen Pikosekunden ein. Der energetisch höher liegende Triplett-Zustand entspricht einem $\pi\pi^*$ -Übergang innerhalb eines Liganden, ein sogenannter Intraligand-Charge-Transfer (³IL/CT), der energetisch günstigere Triplett-Zustand (³MLCT) dem Elektronenübergang vom Metall zum Liganden. Beide Triplett-Zustände zeigen Phosphoreszenz (Abbildung 5).^[11,34]

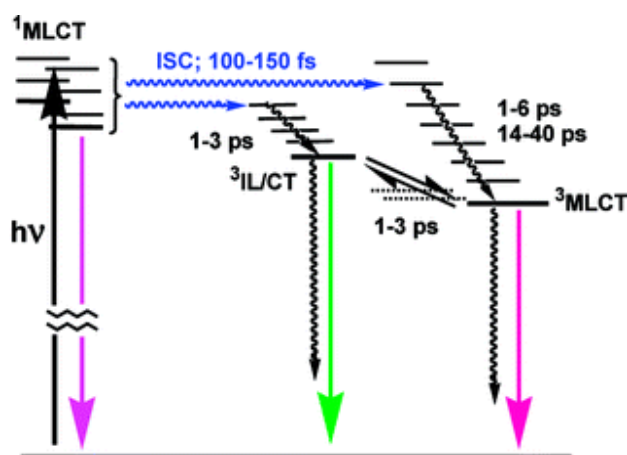
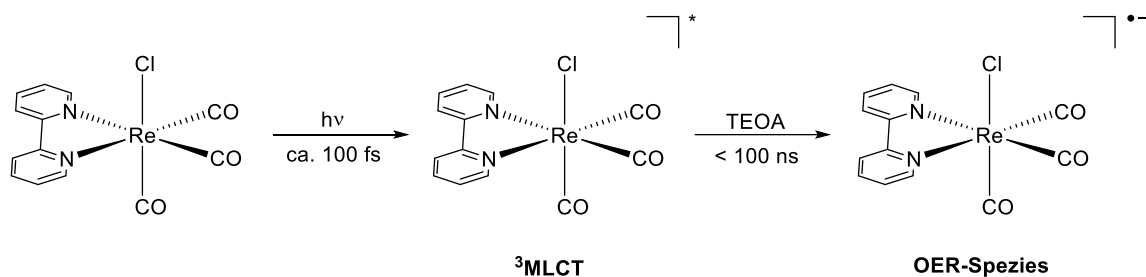


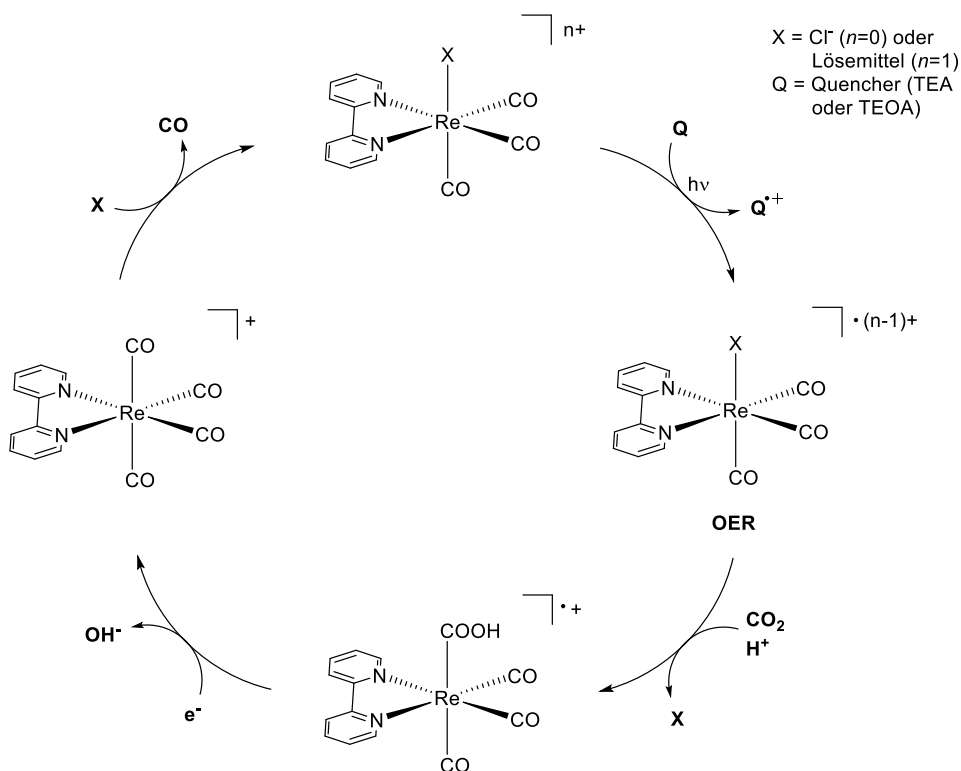
Abbildung 5: Elektronische Übergänge bei der lichtinduzierten Anregung von Rhenium-basierten Photokatalysatoren.^[35]

Der langlebige Triplett-Zustand ³MLCT verfügt über ein höheres Oxidationspotential als der Grundzustand. Mit Hilfe eines Elektronendonors kann somit der angeregte Zustand des Katalysators reduziert werden, wobei der Donor oxidiert wird. Dieser Vorgang findet im Bereich von Nanosekunden statt. Die reduzierte Katalysator-Spezies wird auch OER-Spezies (One-Electron-Reduced-Spezies) genannt (Schema 3).^[36]



Schema 3: Anregung von [Re(CO)₃(bpy)Cl] und Quenchen des ³MLCT-Zustands durch TEOA.^[36]

Die OER-Spezies besitzt 19 Valenzelektronen, weshalb das Chlorid-Ion abgeht und eine freie Koordinationsstelle hinterlässt, an die ein Molekül CO₂ koordinieren kann. Nachdem dieser Re-Katalysator-CO₂-Komplex protoniert wird, kann ein Elektron auf das System übertragen werden, wodurch dann zwei Elektronen für die Reduktion von CO₂ zu CO zur Verfügung stehen. Es wird CO und ein Hydroxid-Ion abgespalten und durch Koordination eines Chlorid-Ions oder eines Lösemittelmoleküls wird der Grundzustand des Katalysators wiederhergestellt (Schema 4).^[36]



Schema 4: Katalysezyklus der photokatalytischen Reduktion von CO₂ mittels [Re(CO)₃(bpy)Cl].^[36]

Das Elektron, das auf den protonierten Re-Katalysator-CO₂-Komplex übergeht, kann von einem TEOA-Molekül stammen. Alternativ ist auch eine Übertragung von einem TEOA-Radikal denkbar, die bei der Zersetzung von TEOA entstehen (Schema 2). Eine weitere Möglichkeit ist die Übertragung eines Elektrons von einer OER-Spezies. Hohe Katalysator-Konzentrationen oder die Nutzung binuklearer Systeme, bei denen die Rhenium-Zentren nahe beieinanderliegen, ermöglichen diesen Elektronentransfer.^[37]

Die Stabilität (Turnover Number; TON) und Aktivität (Turnover Frequency, TOF) der [Re(CO)₃(bpy)Cl]-basierten Systeme ist jedoch sehr gering. Eine Möglichkeit zur Leistungssteigerung ist die Nutzung von Re(I)/Ru(II)-Systemen. Bei diesen wird die Funktion des Photosensibilisators nicht vom Rhenium-Komplex, sondern von einem Ruthenium-Komplex übernommen. In einem System bestehend aus [Re(CO)₃(dmb)Cl] und [Ru(dmb)₃]²⁺ wird bei einer Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 520 nm und der Nutzung von BNAH als Opferdonor zuerst der Ruthenium-Komplex angeregt und reduziert, woraufhin er ein Elektron an den Rhenium-Komplex übertragen kann. Dieser übernimmt dann nur die Rolle des Katalysators für die Reduktion von CO₂ zu CO. Die

Verwendung der passenden Wellenlänge und des Opferdonors BNAH sind entscheidend, um eine Anregung bzw. direkte Reduktion des Rhenium-Komplexes auszuschließen. Durch die Verwendung eines trinuklearen Katalysators bestehend aus zwei Rhenium-Zentren und eines Ruthenium-Zentrums (Abbildung 6) konnte eine deutliche Steigerung der TON und TOF gegenüber eines [Re(CO)₃(dmb)Cl]-Systems erzielt werden.^[38]

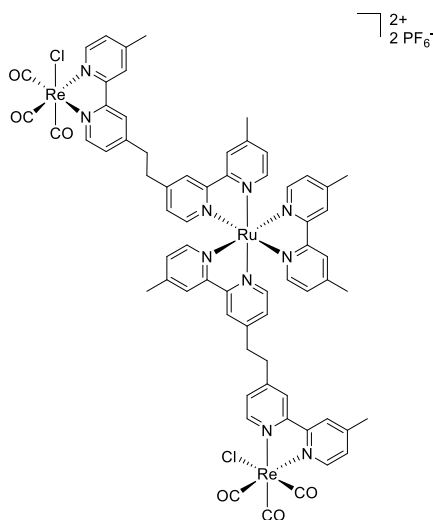
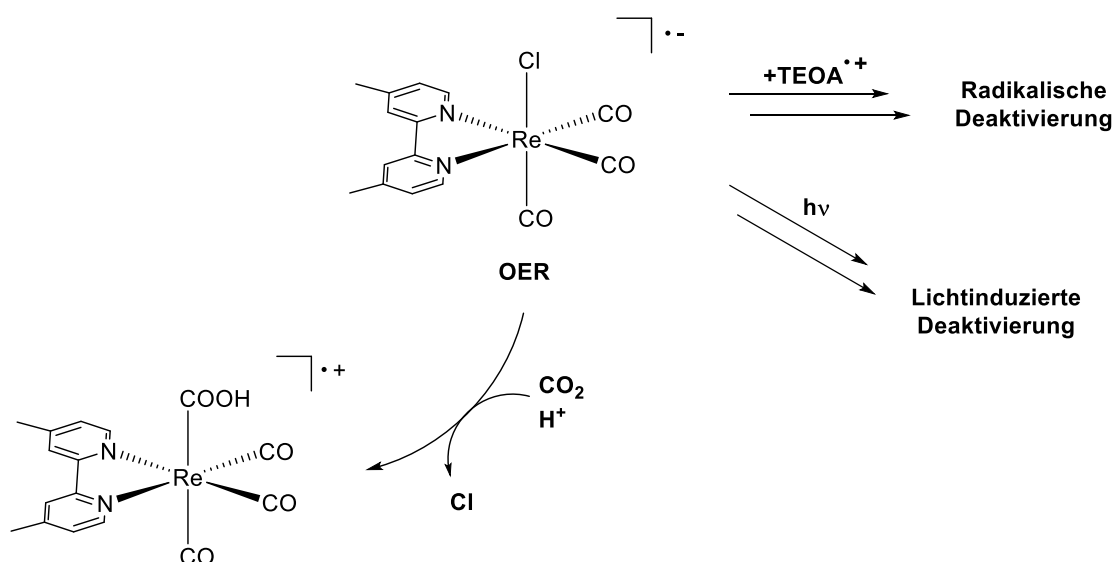


Abbildung 6: Trinuklearer Katalysator bestehend aus zwei Rhenium-Zentren und einem Ruthenium-Zentrum.^[38]

3.4 Deaktivierungsprozesse

Bis heute werden Systeme zur homogenen photokatalytischen Reduktion von CO₂ aufgrund ihrer geringen Stabilität nicht für industrielle Zwecke verwendet. Die möglichen Ursachen für die schnelle Deaktivierung dieser Systeme wurden von Rieger *et al.* untersucht. Dafür verwendeten sie [Re(CO)₃(dmb)Cl] als Katalysator, TEOA als Opferdonor, DMF als Lösemittel und bestrahlten die Reaktionslösung mit Licht einer Wellenlänge von 450 nm. Durch unterschiedliche Vorbehandlungen der Reaktionslösung, wie beispielsweise der Bestrahlung einer Katalyselösung ohne TEOA, anschließende Zugabe des Opferdonors und darauffolgende Durchführung der Photokatalyse, konnte darauf geschlossen werden, dass die OER-Spezies der Ausgangspunkt für mindestens zwei unterschiedliche Deaktivierungsprozesse ist. Zum einen ist eine Deaktivierung durch die reaktiven TEOA-Radikale möglich, die sich nach der Übertragung eines Elektrons auf den Katalysator bilden. Zum anderen absorbiert die OER-Spezies Licht im selben

Wellenlängenbereich wie der Grundzustand des Katalysators. Die Anregung der OER-Spezies kann zur Deaktivierung des Katalysators führen. Schema 5 zeigt die drei möglichen Optionen ausgehend von der OER-Spezies. Es kann eine Dissoziation des Chlorid-Ions mit anschließender Koordination von CO₂ erfolgen. Darüber hinaus können TEOA-Radikale die OER-Spezies abfangen und den Katalysator deaktivieren. Ebenso ist die Anregung der OER-Spezies möglich, was zur Zersetzung des Katalysators führt.^[36]



Schema 5: OER-Spezies als Startpunkt für radikalische und lichtinduzierte Deaktivierungsprozesse.^[36]

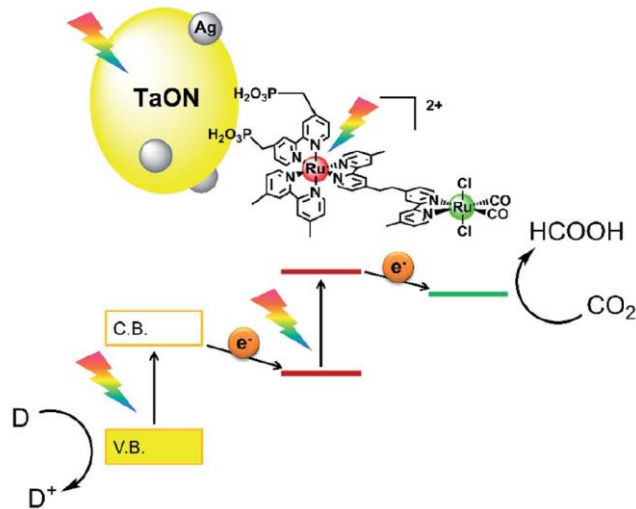
3.5 Aktuelle Trends und Entwicklungen

3.5.1 Hybrid-Systeme

Als Alternative zu homogenen Systemen für die photokatalytische CO₂-Reduktion wurden in den letzten Jahren vermehrt sogenannte Hybrid-Systeme entwickelt. Hierbei werden metallorganische Komplexe, bekannt aus der homogenen Photokatalyse, an Halbleitersysteme angebracht. Meist dient der Metallkomplex als Katalysator, der Halbleiter als Photosensibilisator. Somit werden die größten Vorteile der homogenen und heterogenen Systeme zusammengeführt. Zum einen die hoch selektive Reduktion von CO₂ und die vergleichsweise einfache Analyse mechanistischer Prozesse der homogenen Systeme. Zum anderen die einfache Abtrennung der Katalysatoren aus dem Reaktionsgemisch sowie die Justierbarkeit der Bandlücke mittels Doping bei den heterogenen Systemen. Eine der ersten Hybride dieser Art wurde 2010 von Sato *et al.*

veröffentlicht. Sie funktionalisierten Ta₂O₅-Partikel mit Ruthenium-basierten Katalysatoren. Durch Bestrahlung ($\lambda > 410$ nm) einer Suspension der funktionalisierten Partikel in einer MeCN/TEOA-Lösung fand die Umsetzung von CO₂ zu Ameisensäure mit einer Selektivität von 75% und Turnover Numbers (TONs) von 89 statt. Es liegt dabei vermutlich eine lichtinduzierte Anregung des Ta₂O₅ mit anschließender Elektronenübertragung auf den Ruthenium-Katalysator vor, der wiederum CO₂ reduziert. TEOA dient dabei als Elektronenquelle, das ein Elektron auf Ta₂O₅ übertragen kann.^[39] Das System mit der bisher höchsten Stabilität wurde von Maeda *et al.* entwickelt. Hierbei wurde ein Ruthenium-Katalysator auf eine C₃N₄-Oberfläche aufgebracht. Durch Bestrahlung einer DMA/TEOA-Suspension der Partikel konnte CO₂ zu Ameisensäure mit TONs von über 1000 erreicht werden.^[40] Die photokatalytische CO₂-Reduktion zu CO in wässriger Lösung gelang Reisner *et al.* mit ZnSe-Nanopartikeln, die mit einem Nickel-Cyclam Katalysator funktionalisiert wurden. Dabei konnten TONs von über 280 erreicht werden.^[41] Neben den hier genannten Beispielen existieren eine Reihe weiterer Veröffentlichungen auf diesem Gebiet.^[42]

Inspiziert von dem nach einem Z-Schema verlaufenden Prozess bei der Photosynthese wurden auch einige Systeme mit einem binuklearen Metallkomplex entwickelt, der auf einer Halbleiteroberfläche angebracht ist.^[43,44] Hierbei gewinnt ein Elektron stufenweise an Energie, bis es letztendlich zur Reduktion von CO₂ verwendet wird. Ishitani *et al.* entwickelten beispielsweise ein Hybrid-System bestehend aus einem binuklearen Ru(II)-Komplex, der auf die Oberfläche eines mit Silber-Partikeln modifizierten Tantaloxidnitrids (TaON) angebracht wurde (Schema 6). Mit diesem System erreichten sie eine Umsetzung von CO₂ zu CO mit einer TON von 750. Als Elektronendonator kam EDTA zum Einsatz.^[44]



Schema 6: Hybrid-System bestehend aus einem Ag-modifizierten TaON-Halbleiter und einem binuklearen Ruthenium-basierten Photokatalysator.^[45]

Darüber hinaus können Hybrid-Systeme in photoelektrochemischen Zellen verwendet werden. Der Vorteil dieser Zellen ist, dass Wasser sowohl als Lösemittel, als auch als Elektronendonator verwendet werden kann. Somit wird einerseits Wasser oxidiert und andererseits CO₂ reduziert, wobei lediglich Sauerstoff als Nebenprodukt entsteht (Abbildung 7). Dies ist ökologisch betrachtet ein großer Vorteil gegenüber Systemen mit Opferdonoren, die zu unreaktiven, nicht verwendbaren Produkten zerfallen. Bislang ist die katalytische Performance solcher Systeme jedoch noch sehr gering.^[46]

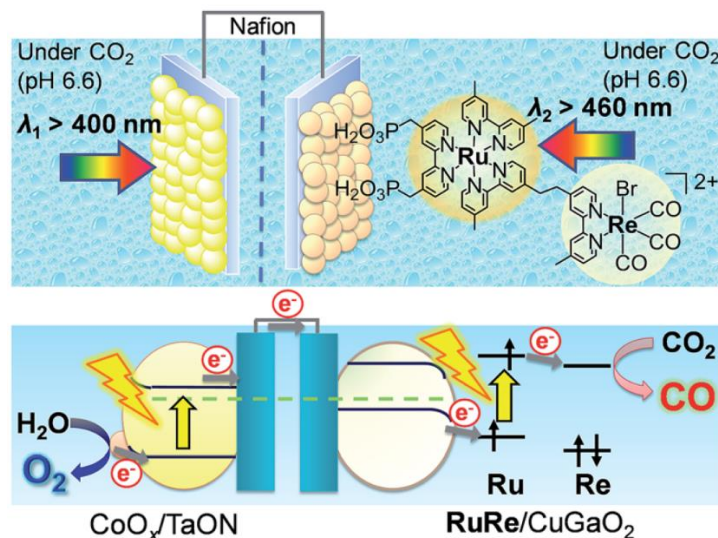


Abbildung 7: Photoelektrochemische Zelle zur Reduktion von CO₂ und Oxidation von H₂O.^[47]

3.5.2 Alternativen zu Rhenium- und Ruthenium-basierten Systemen

Die häufig auf Re(I)- und Ru(II)-basierten photokatalytischen Systeme haben den Nachteil, dass die Ausgangsstoffe für die Synthese dieser Metallkomplexe vergleichsweise teuer sind. Um industrielle Bedeutung zu erlangen, müssten diese Katalysatortypen also deutlich aktiver sein als Photokatalysatoren, die beispielsweise aus den relativ günstigen Metallen Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel oder Kupfer hergestellt werden. Daher wurde in den vergangenen Jahren vermehrt an derartigen Katalysator-Systemen geforscht. Einige Beispiele hierfür wurden bereits in Kapitel 3.2 in Abbildung 4 gezeigt. Die vielversprechendsten Systeme basieren hierbei auf Eisen oder Cobalt. So verwendeten Beller *et al.* einen Eisen-Cyclopentadienon-Komplex als Katalysator, einen Kupfer-basierten Komplex als Photosensibilisator und BIH als Elektronendonator in einer N-methyl-2-pyrrolidon/TEOA-Lösung und erhielten so einen Umsatz von CO₂ zu CO mit einer Selektivität von 99% und einer TON von 487.^[48] Lu *et al.* behaupten mit dem Katalysator [Co(Tris[2-(iso-propylamino)ethyl]amin)(MeCN)](ClO₄)₂, einem Ruthenium-basierten Photosensibilisator und TEA als Elektronendonator in einer MeCN/H₂O-Lösung eine photokatalytische Umsetzung von CO₂ zu CO mit TONs von 44800 bei einer Selektivität von 97% zu erhalten.^[49] Die Verwendung von 2,2':6',2":6",2'''-Quaterpyridin (qpy) als Ligand für Eisen- und Cobalt-basierte Katalysatoren mit Ru(bpy)₃²⁺ als Photosensibilisator und BIH als Elektronendonator in einer MeCN/TEOA-Lösung führt mit [Co(qpy)(OH₂)₂]²⁺ zur Erzeugung von CO aus CO₂ mit einer Selektivität von 98% bei TONs von 2660. Die Verwendung von [Fe(qpy)(OH₂)₂]²⁺ liefert TONs von über 3000 bei einer Selektivität von 95%.^[50] Robert *et al.* gelang die Entwicklung eines Systems, das CO₂ neben CO auch zu CH₄ zu reduzieren vermag. Dafür verwendeten sie als Katalysator einen Eisen-Tetraphenylporphyrin-Komplex, der mit Trimethylammonium-Gruppen funktionalisiert wurde. Ir(ppy)₃ diente als Photosensibilisator und TEA als Elektronendonator. Mit diesem System erhielten sie eine Reduktion von CO₂ mit einer TON(CO) von 367 und einer TON(CH₄) von 79.^[51]

4 Silicium-Nanopartikel

4.1 Eigenschaften

Innerhalb der letzten Jahre stieg das Interesse an Silicium-Nanopartikeln (SiNP) aufgrund ihrer interessanten elektronischen, optischen und chemischen Eigenschaften stetig an. Die Reduzierung der Größe von kristallinem Silicium auf wenige Nanometer ändert die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Silicium. Verringert man die Größe eines SiNP auf unter 5 nm, was dem Radius eines Exzitons (gebundenes Elektron-Loch-Paar) im Bulk-Material entspricht, vergrößert sich die Bandlücke und aus pseudo-kontinuierlichen Banden werden diskrete Energieniveaus. Dieser sogenannte Quantum-Confinement-Effekt ist der Grund für die unterschiedlichen elektronischen und optischen Eigenschaften von Bulk- und Nanomaterialien. Die Bandlücke bleibt bei SiNP jedoch indirekt.^[52]

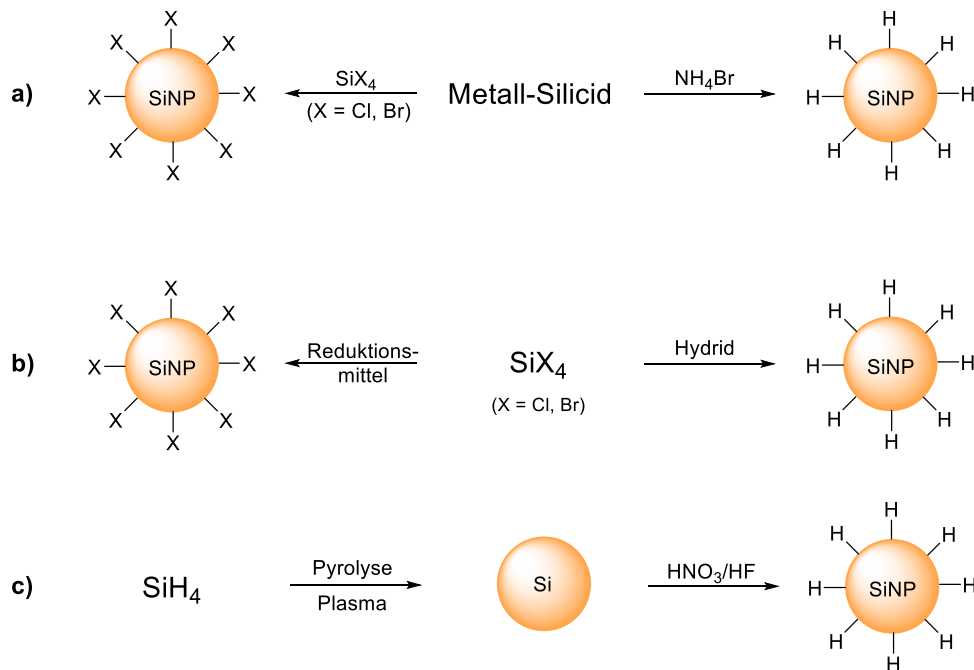
Durch die Aufweitung der Bandlücke zeigen SiNP, anders als Bulk-Silicium, Photolumineszenz im sichtbaren Bereich. Die Emissionswellenlänge wird sowohl durch die Partikelgröße, als auch durch die jeweilige Oberflächenfunktionalisierung beeinflusst. Bei einer Verringerung der Partikelgröße findet eine Vergrößerung der Bandlücke statt, was zu einer Blauverschiebung führt.^[53] Durch die Anbringung verschiedener Moleküle auf die Oberfläche der SiNP wird die Photolumineszenz ebenfalls beeinflusst und durch die Wahl der passenden Funktionalisierung kann ein weites Spektrum an Emissionswellenlängen abgedeckt werden (Abbildung 8).^[54-56] Die meisten Herstellungsverfahren von SiNP führen zu einer Hydrid-, Halogen- oder Oxidoberfläche. Hydrid- und Halogenoberflächen oxidieren leicht an Luft, weshalb eine Passivierung durch Anbringung einer funktionellen Gruppe an die Partikeloberfläche nötig ist. Andernfalls beeinflusst die Oxidation der Oberfläche nach und nach die Emissionswellenlänge.^[57] Aktuell wird an einer Vielzahl möglicher Anwendungen für SiNP geforscht, beispielsweise wird ihr Einsatz in Solarzellen, LEDs, Katalysatoren, Bioimaging, Magnetmaterialien, Sensoren, Bioassays, Lasern und Quanten-Computern untersucht.^[56] In dieser Arbeit soll die Verwendung von SiNP für die photokatalytische Reduktion von CO₂ näher untersucht werden.



Abbildung 8: In Toluol dispergierte 3-4 nm große SiNP mit unterschiedlichen Oberflächenfunktionalisierungen unter UV-Bestrahlung. Oberflächenfunktionalisierung von links nach rechts: Dodecylamin, Acetal, Diphenylamin, Trioctylphosphinoxid, Dodecan (an Luft), Dodecan (inert).^[54]

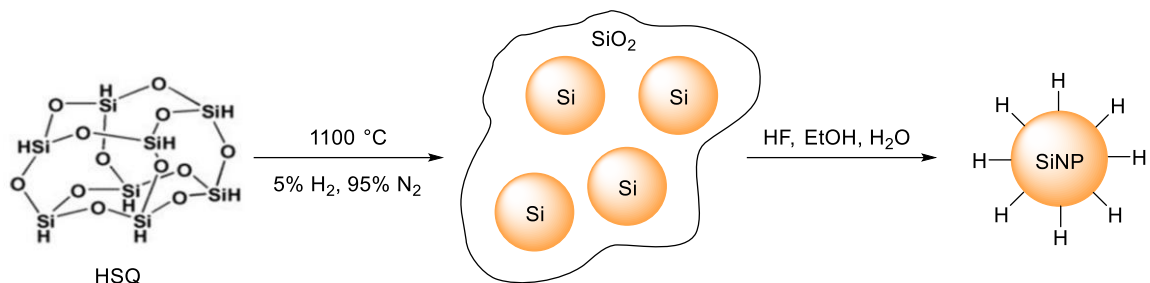
4.2 Synthese

Es existieren viele unterschiedliche Möglichkeiten SiNP herzustellen. Die gängigsten lassen sich jedoch in vier verschiedene Methoden einteilen: der Oxidation von Siliciden, der Reduktion von Siliciumhalogeniden, der thermischen Disproportionierung von Oxiden mit hohem Siliciumgehalt und der Zersetzung von Silanen oder Disilanen mit Hilfe von Plasma. Drei der erwähnten Methoden sind in Schema 7 dargestellt.^[56] Auf die Disproportionierung von Oxiden hohen Siliciumgehalts wird im Folgenden näher eingegangen.



Schema 7: Drei gängige Synthesemethoden für SiNP: a) Oxidation von Siliciden; b) Reduktion von Siliciumhalogeniden; c) Zersetzung von Silanen (oder Disilanen) mittels Plasma.^[56]

Generell können für die Herstellung von SiNP siliciumreiche Oxide der Form SiO_x ($x < 2$) verwendet werden. Jedoch sind die Ausbeuten bei diesem Prozess sehr gering.^[58] Neben der Möglichkeit siliciumreiche Oxide als Vorläufer für die Herstellung von SiNP zu verwenden, stellen Silsesquioxane eine interessante Alternative dar. Die generelle Zusammensetzung der Silsesquioxane ist $\text{RSiO}_{1.5}$ ($\text{R} = \text{H}$, Alkyl, u.a.). Hydrogensilsesquioxan (HSQ, $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$) wurde von Veinot *et al.* erstmals 2006 zur Herstellung von SiNP verwendet.^[52] Thermische Behandlung unter reduzierender Formiergasatmosphäre führt zur Zersetzung von HSQ, wobei das HSQ-Netzwerk vermutlich kollabiert und Silan freigesetzt wird. Die SiH_4 -Moleküle werden bei ausreichend schneller Heizrate in der sich ausbildenden amorphen SiO_2 -Matrix eingeschlossen, wobei es sich zu elementarem Silicium und Wasserstoff zersetzt, was zur Bildung von nanokristallinen Silicium-Domänen führt. Durch die Wahl der maximalen Temperatur kann die Größe der Partikel beeinflusst werden. Die Freisetzung Hydrid-terminierter SiNP aus dem SiNP/ SiO_2 -Nanokomposit erfolgt durch Ätzen mit Flußsäure (Schema 8). Diese Methode liefert nahezu monodisperse, im sichtbaren Bereich photolumineszierende, freistehende, Hydrid-terminierte SiNP. Es handelt sich um eine relativ einfach durchzuführende Methode, die darüber hinaus vergleichsweise hohe Ausbeuten an SiNP liefert, weshalb sie im Rahmen dieser Arbeit angewandt wurde.^[52,59]



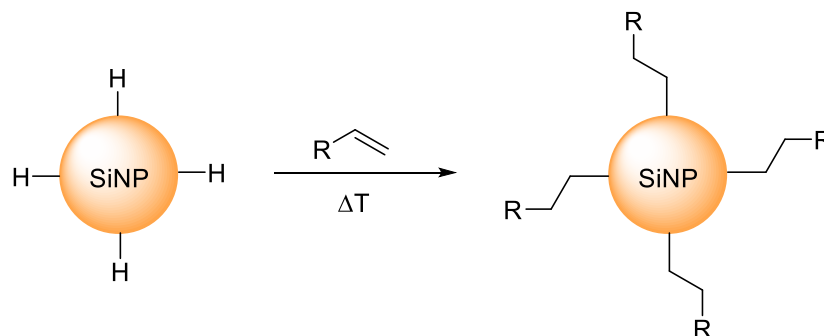
Schema 8: Synthese von SiNP aus Hydrogensilsesquioxan (HSQ) durch thermische Behandlung und anschließender Freisetzung der Partikel mit Hilfe von HF.

4.3 Oberflächenfunktionalisierung

Die Funktionalisierung von SiNP-Oberflächen bringt mehrere Vorteile mit sich. So wird eine Oxidation der Oberfläche durch Wasser oder Sauerstoff gehemmt, die ansonsten aufgrund der hohen Reaktivität von Hydrid- oder Halogenid-terminierten SiNP, sowie der

großen Oberfläche der Partikel, relativ schnell abläuft. Zudem ermöglicht es eine bessere Dispergierbarkeit in Lösemitteln und verhindert die Agglomeration der Partikel. Darüber hinaus können durch die Wahl der Funktionalisierung die optoelektronischen Eigenschaften der SiNP eingestellt werden.^[56]

Hydrosilylierung stellt eine der häufigsten Methoden zur Oberflächenfunktionalisierung von Hydrid-terminierten SiNP dar. Dabei wird eine Si-H-Bindung an eine C-C-Doppel- oder Dreifachbindung addiert. Ermöglicht wird die Reaktion entweder durch Hitze (Schema 9),^[60] UV-Licht,^[61] Radikalstarter,^[62] Diazoniumsalze,^[63] Übergangsmetall-Katalysatoren^[64] oder Lewis-Säuren^[65]. Die thermische, photochemische, radikalische und lichtinduzierte Funktionalisierung sind wohl die am häufigsten angewandten Methoden. Nachteil der thermischen Funktionalisierung ist jedoch, dass sich, je nach Art und Konzentration des Alkans (bzw. Alkens) und je nach Temperatur, eine Schicht aus Oligomeren an der Oberfläche bildet.^[66] Dieser Effekt wird bei den anderen Methoden nicht beobachtet.^[56]



Schema 9: Funktionalisierung eines SiNP mit einem endständigen Alken mittels thermisch induzierter Hydrosilylierung.

Neben der Hydrosilylierung stehen noch weitere Funktionalisierungsmethoden zur Verfügung, wie beispielsweise die Verwendung von Organolithium-Verbindungen^[67] oder der Reaktion von SiNP mit CO₂, Alkylaminen oder Alkylphosphinoxiden.^[54]

5 Aufgabenstellung

Um in Zukunft die Erzeugung von Primärenergie unabhängig von fossilen Brennstoffen zu ermöglichen, müssen verschiedene Konzepte zur klimaneutralen Energiegewinnung umgesetzt werden. Ein wichtiger Teil könnte die Erschließung von CO₂ als alternative, ungiftige und kostengünstige Rohstoffquelle sein. Die photokatalytische Umsetzung von CO₂ stellt dabei eine vielversprechende Möglichkeit dar. Bisherige homogene Photokatalysatoren liefern schon jetzt hohe Selektivitäten und Quantenausbeuten, sind jedoch aufgrund ihrer geringen Langzeitstabilitäten nicht für den industriellen Einsatz geeignet.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich daher mit verschiedenen Deaktivierungsprozessen bei homogenen Photokatalysatoren. Insbesondere wird untersucht, wie die Deaktivierung der Katalysatoren vermieden werden kann. Dazu wird zum einen der Effekt von gepulster Bestrahlung auf die Langzeitstabilität homogener Rhenium-basierter Systeme analysiert. Zum anderen wird überprüft, ob durch Zugabe der Base DBU die Konzentration des Elektronendonors TEOA verringert werden kann, da bekannt ist, dass TEOA einen negativen Einfluss auf die katalytische Leistungsfähigkeit hat.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird auf die Synthese von photokatalytisch aktiven Hybrid-Systemen eingegangen. Diese könnten, durch die Kombination der Vorteile aus heterogener und homogener Katalyse, die Langzeitstabilitäten der katalytischen Systeme erhöhen. Als Katalysatoren werden dabei Rhenium-basierte Komplexe verwendet, die sowohl mit SiNP, als auch mit GaN kombiniert werden. Auch erste photokatalytische Experimente mit den synthetisierten Hybrid-Systemen sollen durchgeführt werden. Darüber hinaus werden AB-Blockcopolymere hergestellt, an deren Enden photokatalytisch aktive Rhenium-Katalysatoren angebracht sind. Durch ihre Fähigkeit Mizellare Strukturen zu bilden soll untersucht werden, ob diese Art von Blockcopolymeren dazu geeignet sind Rhenium-basierte Katalysatoren in wässrigen Systemen zu verwenden.

6 Mechanistische Studien als Basis zur Vermeidung von Deaktivierungsprozessen

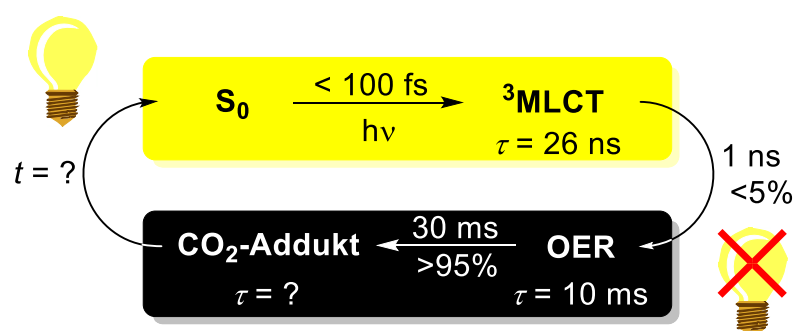
6.1 Gepulstes Licht zur Vermeidung lichtinduzierter Deaktivierungsprozesse

Die niedrige Stabilität bisher entwickelter photokatalytischer Systeme zur CO₂-Reduktion ist der Hauptgrund, warum sie nicht in industriellem Maßstab eingesetzt werden. Um ein besseres Verständnis von den Ursachen dieser geringen Langzeitstabilität zu erhalten, wurden, wie bereits in Kapitel 3.4 erwähnt, von Rieger *et al.* mechanistische Studien zur Ursache solcher Deaktivierungsprozesse durchgeführt.^[36] Die OER-Spezies, also die einfach reduzierte Katalysatorspezies, wurde als Ausgangspunkt für mindestens zwei unerwünschte Prozesse identifiziert. So kann sowohl eine radikalinduzierte Deaktivierung erfolgen, als auch eine lichtinduzierte Deaktivierung stattfinden (Schema 5). Die zugrundeliegenden Studien wurden mit [Re(CO)₃(dmb)Cl] durchgeführt. Diese Rhenium-basierten Katalysatorsysteme sind bereits seit über 30 Jahren bekannt. Ergebnisse, die man mit solchen Standard-Katalysatoren erhält, haben den Vorteil, dass sie für viele andere Katalysatorsysteme gültig sind. Da es sich hierbei nicht um optimierte Katalysatortypen handelt, sind die erhaltenen TONs natürlich sehr gering. Jedoch sind in diesem Fall Trends, die man aus den erzielten TONs bei unterschiedlichen Bedingungen ablesen kann, entscheidend. Im Folgenden wird näher auf die lichtinduzierten Deaktivierungsprozesse dieser Systeme eingegangen und gezeigt, wie eine Vermeidung dieser Prozesse möglich ist.

6.1.1 Bestimmung der Bestrahlungsparameter

Um eine Unterdrückung von lichtinduzierten Deaktivierungsprozessen erreichen zu können, muss die Bestrahlung der OER-Spezies vermieden werden. Dies könnte durch den Einsatz von gepulster Bestrahlung gelingen. Der Lichtpuls soll auf der einen Seite eine Anregung des Katalysators vom Grundzustand S₀ in den angeregten ³MLCT-Zustand ermöglichen. Auf der anderen Seite muss der Puls so kurz sein, dass eine Bestrahlung der OER-Spezies nicht stattfindet. Der darauffolgende Lichtpuls soll erst wieder die

Reaktionslösung erreichen, sobald der Katalysator wieder im Grundzustand vorliegt. Es müssen also sowohl passende Pulslängen, als auch Pulsfrequenzen gefunden werden. Die Tatsache, dass der einzige Schritt, bei dem Licht benötigt wird, die Anregung des Katalysators vom Grundzustand in den angeregten Zustand ist, und alle weiteren Prozesse des Katalysezyklus im Dunkeln stattfinden können, sollte den Einsatz von gepulster Bestrahlung generell ermöglichen. In Kapitel 3.3 sind die zugrundeliegenden mechanistischen Prozesse inklusive einiger zeitlicher Parameter aufgeführt. Daneben ist die mittlere Lebensdauer τ des $^3\text{MLCT}$ -Zustandes (26 ns) und der OER-Spezies (10 ms) bekannt.^[68] Durch die Anwendung der Formel $N(t) = N(t_0) \cdot e^{-t/\tau}$ lassen sich einige Bedingungen an die gepulste Bestrahlung ableiten. So ist bei einer Pulslänge von 1 ns weniger als 5% des $^3\text{MLCT}$ -Zustandes zur OER-Spezies umgewandelt worden. Da die mittleren Lebenszeiten der Zwischenstufen, die auf die OER-Spezies folgen, nicht bekannt sind, muss hier näherungsweise davon ausgegangen werden, dass diese Spezies eine deutlich geringere mittlere Lebensdauer als die OER-Spezies haben, da die Koordination von CO_2 an den Katalysator der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist. Damit mehr als 95% des Katalysators den kompletten Katalysezyklus durchlaufen haben, müssen etwa 30 ms vergangen sein, was einer Frequenz von 33 Hz entspricht. Die optimalen Bestrahlungsparameter sind daher Pulslängen, die kürzer sind als 1 ns, und Pulsfrequenzen von weniger als 33 Hz (Schema 10).^[69]



Schema 10: Generelles Konzept des Einsatzes von gepulster Bestrahlung zur Vermeidung der lichtinduzierten Anregung der OER-Spezies inklusive zeitlicher Parameter des Reaktionsablaufs.^[69]

6.1.2 Auswahl eines passenden Katalysators

Um für den Einsatz unter gepulster Bestrahlung einen möglichst aktiven Katalysator zu verwenden, werden im Folgenden sechs verschiedene Rhenium-basierte Photokatalysatoren verglichen, die im weitesten Sinne als Standardkatalysatoren in der homogenen photokatalytischen Reduktion von CO_2 gelten (Abbildung 9). Vier davon sind mononukleare Katalysatoren (**1** – **4**) mit der Struktur $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})\text{X}]$ (NN = bpy oder dmb; X = Cl oder Br). Zwei der Katalysatoren sind binuklear mit 1,2-Bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan als Brückenligand (**5**, **6**).

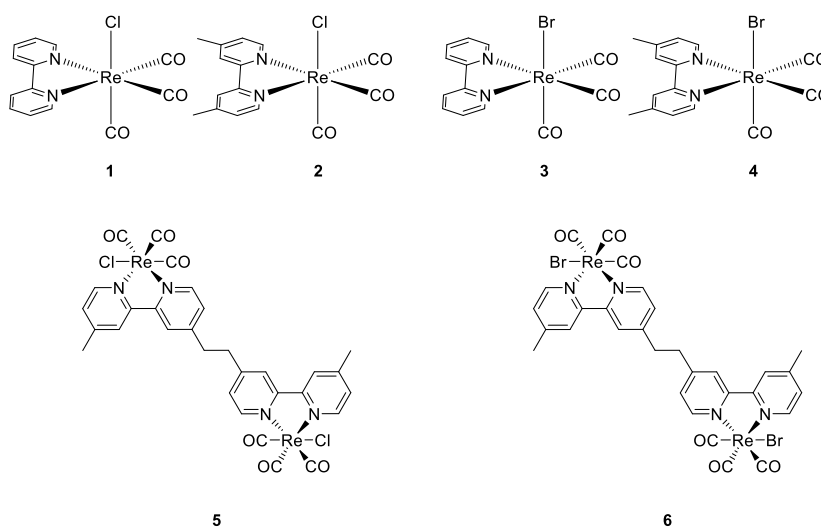


Abbildung 9: Sechs verschiedene Rhenium-basierte Standard-Katalysatoren für die photokatalytische Reduktion von CO_2 .^[69]

Die photokatalytische Performance der Katalysatoren **1** – **6** wurde unter kontinuierlicher Bestrahlung bei Wellenlängen (λ) von 450 nm und 365 nm verglichen. Die Resultate bei einer Bestrahlung mit 450 nm zeigen, dass bei der photokatalytischen Reduktion von CO_2 die Katalysatoren mit bpy-Liganden **1** und **3** die höchsten TONs, TOFs und auch Quantenausbeuten (Φ) erzielen. Die niedrigsten Werte werden mit den Katalysatoren erhalten, welche die dmb-Liganden tragen (**2**, **4**). Dazwischen liegen die binuklearen Katalysatoren **5** und **6** (Abbildung 10, Tabelle 2:). Beim Vergleich von **1** und **3** wird zudem deutlich, dass der Katalysator mit Bromid-Ligand deutlich höhere TONs, TOFs und Φ erzielt als der entsprechende Katalysator mit Chlorid-Ligand. Dieser Effekt ist jedoch

nur bei **1** und **3** sehr ausgeprägt, wohingegen bei den restlichen Katalysatoren keine konkrete Aussage in dieser Richtung gemacht werden kann.

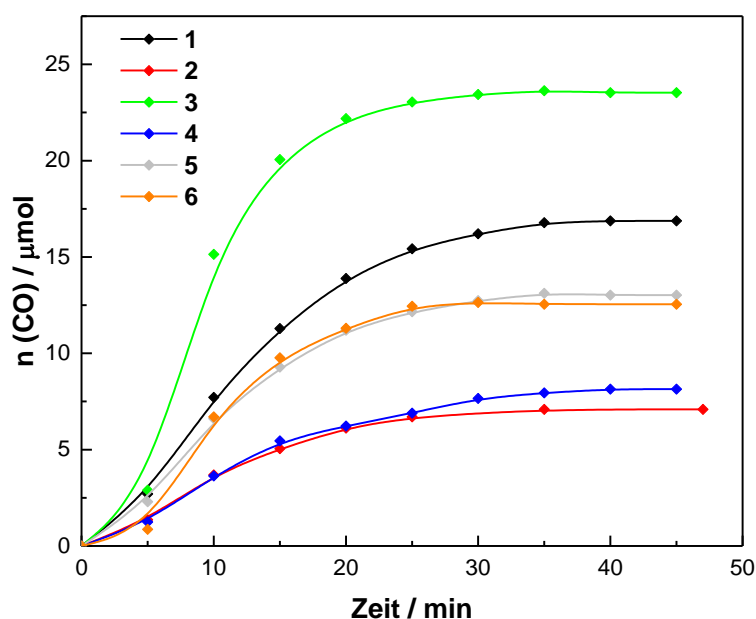


Abbildung 10: Entwicklung von CO bei der photokatalytischen Reduktion von CO₂ bei der Verwendung von Katalysator **1** – **6**. Reaktionsbedingungen: Bestrahlung einer CO₂-gesättigten DMF/TEOA-Lösung (3.4:1) mit 0.1 mM Katalysator (basierend auf der Anzahl an Rhenium-Zentren) mit einer LED-Lichtquelle ($\lambda = 450$ nm, Lichtintensität = $9.1 \cdot 10^{-6}$ Einstein/s).^[69]

Tabelle 2: Vergleich der katalytischen Performance der Katalysatoren **1** – **6** bei der photokatalytischen Reduktion von CO₂. Reaktionsbedingungen: Bestrahlung einer CO₂-gesättigten DMF/TEOA-Lösung (3.4:1) mit 0.1 mM Katalysator (basierend auf der Anzahl an Rhenium-Zentren) mit einer LED-Lichtquelle ($\lambda = 450$ nm, Lichtintensität = $9.1 \cdot 10^{-6}$ Einstein/s).^[69]

Katalysator	TON	TOF [h ⁻¹]	Φ [%]
1	7.7	21	0.14
2	3.3	10	0.06
3	10	40	0.27
4	3.7	9.0	0.06
5	5.9	18	0.12
6	5.7	19	0.13

Wird nun die Bestrahlungswellenlänge von 450 nm auf 365 nm geändert, sind die Katalysatoren mit einem bpy-Liganden (**1**, **3**) unverändert aktiver und produktiver als die binuklearen Katalysatoren **5** und **6**, die wiederum höhere TONs, TOFs und Quantenausbeuten als die Katalysatoren mit einem dmb-Liganden (**2**, **4**) erzielen

(Abbildung 11, Tabelle 3). Die höchste katalytische Performance wird jetzt jedoch mit Katalysator **1** erzielt und nicht mit **3**. Bei einer Wellenlänge von 365 nm liefert also der bpy-Katalysator mit dem Chlorid-Liganden höhere Werte als der bpy-Katalysator mit dem Bromid-Liganden.

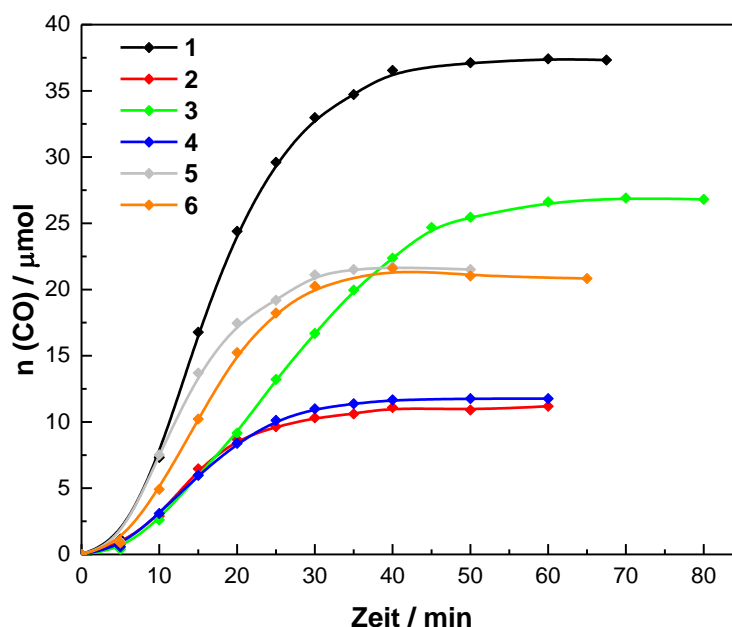


Abbildung 11: Entwicklung von CO bei der photokatalytischen Reduktion von CO₂ bei der Verwendung von Katalysator **1** – **6**. Reaktionsbedingungen: Bestrahlung einer CO₂-gesättigten DMF/TEOA-Lösung (3.4:1) mit 0.1 mM Katalysator (basierend auf der Anzahl an Rhenium-Zentren) mit einer LED-Lichtquelle ($\lambda = 365$ nm, Lichtintensität = $4.3 \cdot 10^{-7}$ Einstein/s).^[69]

Tabelle 3: Vergleich der katalytischen Performance der Katalysatoren **1** – **6** bei der photokatalytischen Reduktion von CO₂. Reaktionsbedingungen: Bestrahlung einer CO₂-gesättigten DMF/TEOA-Lösung (3.4:1) mit 0.1 mM Katalysator (basierend auf der Anzahl an Rhenium-Zentren) mit einer LED-Lichtquelle ($\lambda = 365$ nm, Lichtintensität = $4.3 \cdot 10^{-7}$ Einstein/s).^[69]

Katalysator	TON	TOF [h ⁻¹]	Φ [%]
1	17	35	4.94
2	5.1	13	1.77
3	12	19	2.72
4	5.4	12	1.70
5	9.8	26	3.65
6	9.8	22	3.06

Insgesamt kann also gesagt werden, dass, unabhängig von der verwendeten Wellenlänge, Rhenium-basierte Katalysatoren mit einem bpy-Liganden (**1**, **3**) eine höhere katalytische

Performance erzielen als Katalysatoren mit dmb-Liganden (**2**, **4**) und binukleare Katalysatoren (**5**, **6**). Die Methylgruppen am Bipyridin scheinen einen negativen elektronischen Einfluss auszuüben. Die binuklearen Katalysatoren profitieren, wie schon in der Literatur berichtet, von der Nähe ihrer Rhenium-Zentren, was zu einer Leistungssteigerung führen kann.^[37] Dieser positive Effekt kann jedoch den negativen Effekt der funktionalisierten Bipyridin-Liganden nicht kompensieren.

6.1.3 Einsatz eines gepulsten LED-Setups

Beim Vergleich von gepulster Bestrahlung mit kontinuierlicher Bestrahlung ist auf eine möglichst identische Reaktionsführung zu achten, um verlässliche Schlüsse über die Auswirkung von gepulster Bestrahlung auf die Katalysatorstabilität treffen zu können. Insbesondere die Katalysatorkonzentration und Lichtintensität sollten übereinstimmen, da bekannt ist, dass höhere Katalysatorkonzentrationen zu höheren TONs und der Einsatz höherer Lichtintensitäten zu niedrigeren TONs führen.^[36] Daher wurden für die kontinuierliche und für die gepulste Bestrahlung baugleiche LEDs mit einer Wellenlänge von 450 nm verwendet. Beide Systeme bestehen aus acht einzeln ansteuerbaren LEDs. Der Vorteil von LEDs gegenüber Lasersystemen ist die einfache Handhabbarkeit solcher Systeme.

Beim Vergleich verschiedener Lichtquellen, insbesondere von gepulster und kontinuierlicher Bestrahlung, werden häufig die Begriffe Lichtintensität und Photonenfluss verwendet. Lichtintensität entspricht der Anzahl an Photonen, die etwa zeitgleich in der Reaktionslösung ankommen. Der Photonenfluss beschreibt die über einen bestimmten Zeitrahmen gemittelte Menge an Photonen, die die Reaktionslösung erreichen. Dazu ein Beispiel: Vergleicht man ein gepulstes Setup, welches Lichtpulse mit einer Länge von 1 ns mit einer Frequenz von 10 Hz abgibt und das 10 Photonen pro Nanosekunde aussendet, mit einem kontinuierlichen Setup, welches ebenfalls 10 Photonen pro Nanosekunde abgibt, so besitzen beide Systeme identische Lichtintensitäten, da pro Nanosekunde nahezu zeitgleich 10 Photonen emittiert werden. Der Photonenfluss des gepulsten Setups entspräche 100 Photonen/s, da zehnmal pro Sekunde ein Puls mit 10 Photonen ausgestrahlt wird. Der Photonenfluss des kontinuierlichen Systems ist jedoch mit 10^{10} Photonen/s (10^9 ns/s · 10 Photonen/ns) um ein Vielfaches höher. Bei kontinuierlichen

Bestrahlungssystemen entspricht die Lichtintensität immer auch dem Photonenfluss. Beide Parameter werden mit derselben Einheit, nämlich Einstein/s, angegeben.

Da Katalysator **3** bei einer Wellenlänge von 450 nm die höchste Stabilität aufweist (siehe Kapitel 6.2), wurde dieser für die folgenden Experimente verwendet. Die kürzesten Wellenlängen, die technisch mit dem verwendeten LED-Setup erzeugt werden können, sind 14 ns lang. Die niedrigste erreichbare Frequenz beträgt 10 Hz. Experimente unter Verwendung dieser Parameter führten jedoch zu keinem CO₂-Umsatz. Vermutlich ist die Menge an Photonen, die das System erreichen, deutlich zu gering. Um höhere Photonenmengen bei gleichbleibender Pulslänge zu erhalten, wurde schrittweise die Frequenz erhöht. Dies führt zu höheren Photonenflüssen bei gleichbleibender Lichtintensität. Erst ab einer Frequenz von 750 Hz können minimale Mengen CO detektiert werden (TON = 0.2), und auch mit einer Frequenz von 1000 Hz wird nur eine TON von 0.3 erreicht (Abbildung 12, Tabelle 4). Beide Frequenzen liegen deutlich über den berechneten 33 Hz, die zur Vermeidung der Bestrahlung der OER-Spezies nötig wären. Um zu überprüfen, ob eine vollständige Deaktivierung des Katalysators während dieser beiden Experimente stattfand, erfolgte eine kontinuierliche Bestrahlung (Photonenfluss = $8.8 \cdot 10^{-6}$ Einstein/s), sobald kein weiterer Anstieg der CO-Menge bei der gepulsten Bestrahlung detektiert werden konnte. Dies führte in beiden Fällen zu einer Gesamt-TON von 14. Es fand also keine vollständige Deaktivierung des Katalysators während der gepulsten Bestrahlung statt. Dies legt die Vermutung nahe, dass ein gewisser Mindest-Photonenfluss bei gleichzeitig ausreichender Katalysatorkonzentration vorhanden sein muss, um einen photokatalytischen CO₂-Umsatz zu ermöglichen. Je höher der Photonenfluss ist, desto geringere Katalysatorkonzentrationen werden benötigt.^[69]

Eine Referenzmessung unter Verwendung des kontinuierlichen LED-Setups (Photonenfluss = $8.8 \cdot 10^{-6}$ Einstein/s) liefert eine TON von 18, also deutlich mehr als mit gepulster Bestrahlung, auch mit anschließender kontinuierlicher Bestrahlung, erreicht wurde. Falls die Anregung der OER-Spezies nicht vermieden wird, so wird eine Deaktivierung des Katalysators auch während der gepulsten Bestrahlung erwartet. Bei einer Pulslänge von 14 ns werden etwa 42% der OER-Spezies während des Lichtpulses gebildet, was zu einer Deaktivierung des Katalysators führt. Darüber hinaus sind die verwendeten Frequenzen deutlich zu hoch, um die Katalysatordeaktivierung zu

unterdrücken. Dies führt zu einer Reduktion der zur Verfügung stehenden Katalysatormenge, bis die Katalysatorkonzentration nicht mehr hoch genug ist, um bei dem jeweils verwendeten Photonenfluss eine CO₂-Reduktion zu ermöglichen. Beim darauffolgenden kontinuierlichen Bestrahlen waren also schon Teile des Katalysators deaktiviert, was einer niedrigeren Katalysatorkonzentration im Vergleich zur Referenzmessung mit kontinuierlicher Bestrahlung entspricht. Eine geringere Katalysatorkonzentration führt bei ansonsten identischen Bedingungen zu niedrigeren TONS.^[36,69]

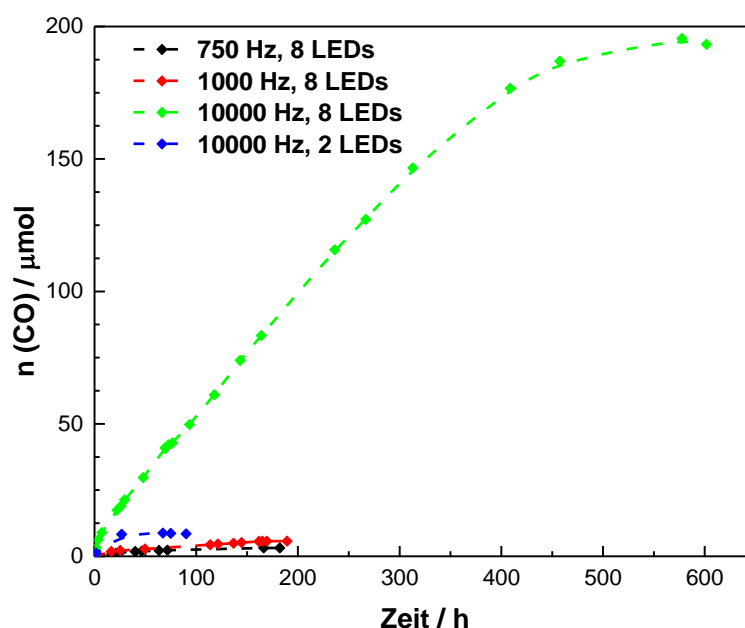


Abbildung 12: Erzeugung von CO während der photokatalytischen Reduktion von CO₂ bei der Verwendung einer 1.0 mM Lösung von **3** in DMF/TEOA (3.4:1). Bestrahlung mit gepulsten LEDs: $\lambda = 450$ nm, Pulslänge = 14 ns. Lichtintensität mit acht LEDs: $3.2 \cdot 10^{-5}$ Einstein/s, Lichtintensität mit zwei LEDs: $6.8 \cdot 10^{-6}$ Einstein/s.^[69]

Tabelle 4: Einsatz unterschiedlicher Lichtintensitäten und Photonenflüsse (Pulslänge = 14 ns, $\lambda = 450$ nm) bei der photokatalytischen Reduktion von CO₂. Reaktionsbedingungen: Bestrahlung einer 1.0 mM Lösung von **3** in DMF/TEOA (3.4:1). ^[a] Bestrahlung mit kontinuierlichem Lichtfluss ($\lambda = 450$ nm) unter ansonsten identischen Bedingungen.^[69]

Frequenz [Hz]	Anzahl an LEDs	Lichtintensität [Einstein/s]	Photonenfluss [Einstein/s]	TON
500	8	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-10}$	0.0
750	8	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-10}$	0.2
1000	8	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-10}$	0.3
10000	8	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-9}$	8.8
10000	2	$6.8 \cdot 10^{-6}$	$9.2 \cdot 10^{-10}$	0.4
Referenz ^[a]		$8.8 \cdot 10^{-6}$	$8.8 \cdot 10^{-6}$	18

Um zu zeigen, dass auch bei gepulster Bestrahlung eine vollständige Deaktivierung des Katalysators stattfindet, wurde ein Experiment mit einer Frequenz von 10000 Hz durchgeführt. Dies führt zu einer TON von 8.8 (Abbildung 12, Tabelle 4). Auch eine anschließende Bestrahlung mit dem kontinuierlichen LED-Setup ermöglicht keine Erhöhung der TON, was belegt, dass eine vollständige Katalysatordeaktivierung stattfindet. Unter den verwendeten Bedingungen ist die Lichtintensität mit $3.2 \cdot 10^{-5}$ Einstein/s höher als die der Referenzmessung mit kontinuierlicher Bestrahlung ($8.8 \cdot 10^{-6}$ Einstein/s). Generell führt die Verwendung höherer Lichtintensitäten zu einer geringeren TON,^[36,69] was die in diesem Fall geringere TON bei gepulster Bestrahlung verglichen mit der Referenzmessung erklärt.

Um vergleichbare Lichtintensitäten bei der gepulsten und kontinuierlichen Bestrahlung zu erhalten, ist es nötig die Anzahl der verwendeten LEDs beim gepulsten Setup von acht auf zwei zu reduzieren. Dies führt auch zu einem geringeren Photonenfluss von $9.2 \cdot 10^{-10}$ Einstein/s. Die Bestrahlung der Reaktionslösung unter diesen Bedingungen führt zu einer TON von 0.4, die durch anschließende kontinuierliche Bestrahlung weiter auf 18 erhöht werden kann (Abbildung 12, Tabelle 4). Der limitierende Parameter für die CO₂-Umsetzung scheint der Photonenfluss zu sein und nicht die Frequenz oder Lichtintensität. Für eine photokatalytische CO₂-Reduktion muss also ein bestimmter Minimal-Photonenfluss vorliegen. Bei der gepulsten Bestrahlung mit acht LEDs bei hohen Frequenzen liegt daher eine Art kontinuierliche Bestrahlung vor, bei der Lichtintensität und Photonenfluss entkoppelt sind. Die Lichtintensität kann so als Ursache für die Katalysatordeaktivierung ermittelt werden, wohingegen der Photonenfluss als limitierender Parameter für die Reaktionsrate verantwortlich ist. Bei niedrigen Frequenzen ist der Photonenfluss zu gering, um eine Reduktion von CO₂ zu erreichen. Bei hohen Frequenzen, die bei dem verwendeten System nötig sind, um generell die Umsetzung von CO₂ zu ermöglichen, liegt jedoch nahezu kein Unterschied zur kontinuierlichen Bestrahlung vor, insbesondere im Hinblick auf die Vermeidung der Anregung der OER-Spezies. Auch eine Verlängerung der Pulslänge bei niedrigen Frequenzen würde den Photonenfluss erhöhen, jedoch ebenso zur Anregung der OER-Spezies führen, und somit keinen Unterschied zur kontinuierlichen Bestrahlung darstellen. Für optimale Bedingungen werden hohe Lichtintensitäten und Photonenflüsse bei gleichzeitig geringen Frequenzen

und Pulslängen benötigt. Dies ist jedoch mit dem zur Verfügung stehenden gepulsten LED-Setup nicht möglich, weshalb weitere Experimente zur Vermeidung lichtinduzierter Deaktivierungsprozesse mit gepulsten Lasersystemen durchgeführt wurden.^[69]

6.1.4 Einsatz von gepulstem Laserlicht

Der Einsatz von Lasern ermöglicht die Nutzung hoher Lichtintensitäten und Photonenflüsse bei gleichzeitig kurzen Pulslängen und niedrigen Frequenzen. Da im Folgenden die kontinuierliche Bestrahlung weiterhin mit einem LED-Setup durchgeführt, die gepulste Bestrahlung aber mit Hilfe zweier Lasersysteme erzeugt wird, werden die verwendeten Lichtquellen kurz verglichen. Im Gegensatz zu dem LED-System, das ein Emissionsspektrum von $\lambda = 365 \pm 20$ nm besitzt, emittieren die eingesetzten Lasersysteme monochromatisches Licht bei 355 nm. Da die Absorption des Lichts der Katalysatoren über einen breiten Wellenlängenbereich stattfinden kann, sollte dieser kleine Unterschied der Anregungswellenlänge vernachlässigbar sein. Die Photonenflüsse und Lichtintensitäten unterscheiden sich jedoch sehr stark, was bei der Beurteilung der Daten beachtet werden muss.

Da Katalysator **1** bei der Anregungswellenlänge von 365 nm die höchste Stabilität erreicht (siehe Kapitel 6.2), kommt dieser in den folgenden Experimenten zum Einsatz. Zunächst erfolgte die Bestrahlung der Reaktionslösung mit einem Nd:YAG-Laser mit Pulslängen von 10 ns und Frequenzen von 20 Hz, was zu einem Photonenfluss von $4.3 \cdot 10^{-7}$ Einstein/s bei einer Lichtintensität von 2.1 Einstein/s führt. Während der ersten Stunde der Bestrahlung steigt die Menge an erzeugtem CO linear an (Abbildung 13, Tabelle 5). Anschließend steigt die Menge an CO weiterhin an, jedoch mit deutlich geringerer Steigung. Bemerkenswert ist, dass nach zehn Tagen noch immer keine vollständige Deaktivierung des Katalysators vorliegt, sondern das System immer noch aktiv ist. Aus experimentellen Gründen musste der Versuch jedoch bei einer erreichten TON von 31 beendet werden. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die lichtinduzierte Deaktivierung des Katalysators zumindest teilweise vermieden werden konnte. Bei einer Pulslänge von 10 ns werden immer noch 32% des ³MLCT-Zustands zur OER-Spezies umgewandelt, was zu einer Deaktivierung eines Teils des Katalysators führt. Dies erklärt das Abflachen der Steigung der entstehenden CO-Menge. Darüber hinaus können die

gebildeten Deaktivierungsprodukte vermutlich ebenfalls Licht absorbieren, was zu einer Art Abschirmeffekt führen könnte, wodurch die Aktivität abnimmt.^[69]

Um die Ergebnisse des 10 ns-Lasers mit den Resultaten der kontinuierlichen Bestrahlung mittels LEDs vergleichen zu können, müssen zunächst die Bestrahlungsparameter gegenübergestellt werden. Die Lichtintensität des LED-Setups ist mit $3.7 \cdot 10^{-6}$ Einstein/s sechs Größenordnungen kleiner als die Intensität des Lasers mit 2.1 Einstein/s. Der Photonenfluss des LED-Setups ist jedoch mit $3.7 \cdot 10^{-6}$ Einstein/s höher als der des Lasers ($4.3 \cdot 10^{-7}$ Einstein/s, Tabelle 5). Höhere Lichtintensitäten führen generell zu geringeren TONs, da auch eine stärkere Bestrahlung der OER-Spezies stattfindet.^[36] Mit einer TON von 31 wird bei Verwendung des gepulsten Lasers eine deutlich höhere Stabilität erreicht als durch die kontinuierliche Bestrahlung mit einer TON von 4.8, obwohl eine signifikant höhere Lichtintensität verwendet wird. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Bestrahlung der OER-Spezies beim Einsatz des gepulsten Lasers teilweise vermieden wird. Darüber hinaus ist auch die TOF und Quantenausbeute des gepulsten Setups höher als die Werte, die durch kontinuierliche Bestrahlung erreicht wurden. Dieser Vergleich belegt, dass eine Unterdrückung lichtinduzierter Deaktivierungsprozesse durch gepulste Bestrahlung möglich ist.^[69]

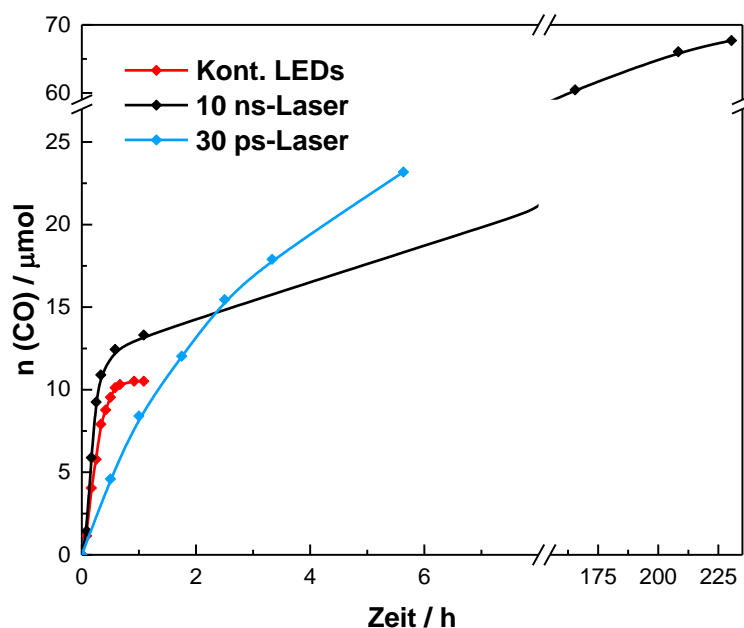


Abbildung 13: Erzeugung von CO während der photokatalytischen Reduktion von CO₂ bei der Verwendung einer 0.1 mM Lösung von **1** in DMF/TEOA (3.4:1). Vergleich von kontinuierlicher Bestrahlung ($\lambda = 365$ nm, Lichtintensität = $3.7 \cdot 10^{-6}$ Einstein/s) mit gepulster Bestrahlung. 10 ns Laser: $\lambda = 355$ nm, Pulslänge = 10 ns, Frequenz = 20 Hz, Lichtintensität = 2.1 Einstein/s, Photonenfluss = $4.3 \cdot 10^{-7}$ Einstein/s. 30 ps Laser: $\lambda = 355$ nm, Pulslänge = 30 ps, Frequenz = 20 Hz, Lichtintensität = 45 Einstein/s, Photonenfluss = $2.8 \cdot 10^{-8}$ Einstein/s.^[69]

Tabelle 5: Vergleich der katalytischen Performance bei der photokatalytischen Reduktion von CO₂ unter der Verwendung verschiedener Lichtquellen. Reaktionsbedingungen: Bestrahlung einer 0.1 mM Lösung von **1** in DMF/TEOA (3.4:1).^[69]

Lichtquelle	Lichtintensität [Einstein/s]	Photonenfluss [Einstein/s]	TON _{6h}	TON _{max}	TOF [h ⁻¹]	Φ [%]
Kont. LEDs	$3.7 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-6}$	4.8	4.8	11	0.2
10 ns-Laser	2.1	$4.3 \cdot 10^{-7}$	6.8	31	18	2.5
30 ps-Laser	45	$2.8 \cdot 10^{-8}$	11	11	3.1	6.8

Da durch die Verwendung von 10 ns noch immer etwa 32% der OER-Spezies bestrahlt werden, wurde ein Nd:YAG-Laser mit Pulslängen von 30 ps und Frequenzen von 20 Hz getestet. Die Lichtintensität ist mit 45 Einstein/s sogar noch höher als die Intensität des 10 ns-Lasersystems und der Photonenfluss mit $2.8 \cdot 10^{-8}$ Einstein/s geringer (Tabelle 5). Während der sechsstündigen Bestrahlung der Reaktionslösung mit dem 30 ps-Laser wird ein nahezu linearer CO-Anstieg beobachtet und eine TON von 11 erreicht (Abbildung 13, Tabelle 5). Mit diesem System kann nach sechs Stunden also eine höhere TON erzielt werden, als bei der Bestrahlung mit 10 ns Pulsen oder mit kontinuierlicher Bestrahlung,

obwohl die höchste Lichtintensität zum Einsatz kam. Diese Resultate führen zu dem Schluss, dass die Deaktivierung des Katalysators erfolgreich unterdrückt werden konnte, indem eine Bestrahlung der OER-Spezies vermieden wurde.^[69]

Durch den Einsatz von gepulster Bestrahlung kann, neben der TON, auch die TOF und Quantenausbeute gesteigert werden (Tabelle 5). So erhöht sich die Quantenausbeute von 0.2% bei kontinuierlicher Bestrahlung auf 2.5% bei der Verwendung von 10 ns-Lichtpulsen und sogar auf 6.8% bei dem Einsatz von 30 ps-Laserpulsen. Bei der gepulsten Bestrahlung wird das eingestrahlte Licht also effizienter verwendet. Die TOF ist beim Einsatz des 30 ps-Lasers zwar geringer als bei den beiden anderen Systemen, dies lässt sich jedoch durch den sehr geringen Photonenfluss des 30 ps-Lasers erklären. Eine Verringerung des Photonenflusses führt auch bei kontinuierlicher Bestrahlung zu einer Abnahme der TOF.^[36,69]

Die Tatsache, dass selbst bei der Verwendung von 30 ps-Lichtpulsen keine vollständig lineare Zunahme der CO-Menge zu beobachten ist, liegt an weiteren Deaktivierungsprozessen, die neben der lichtinduzierten Deaktivierung stattfinden können. Nichtsdestotrotz war es möglich durch eine zeitabhängige Strukturierung des Photonenflusses eine höhere Katalysatorstabilität zu erhalten, was zum einen die Existenz lichtinduzierter Deaktivierungsprozesse belegt und zum anderen eine Möglichkeit zur Vermeidung dieser Prozesse aufzeigt.

6.2 Negativer Effekt von TEOA auf die Katalysatorstabilität

Neben der lichtinduzierten Deaktivierung von Rhenium-basierten Katalysatoren bei der photokatalytischen Reduktion von CO₂ gibt es noch andere Prozesse, wie beispielsweise die von Rieger *et al.* gezeigte radikalinduzierte Deaktivierung (siehe Kapitel 3.4).^[36] Hierbei haben TEOA-Radikale, die sich durch den Transfer eines Elektrons von TEOA auf einen angeregten Rhenium-Photokatalysator bilden, einen negativen Einfluss auf die Stabilität der Katalysatoren. Dennoch werden aliphatische Amine wie TEOA und TEA standardmäßig als Elektronendonoren bei der photokatalytischen Reduktion von CO₂ eingesetzt.^[70] Daher soll im Folgenden ein Weg gefunden werden, um den negativen Einfluss von aliphatischen Aminen auf die Langzeitstabilität Rhenium-basierter Photokatalysatoren abzumildern.

Die homogene photokatalytische Reduktion von CO₂ wird mit Rhenium-basierten Katalysatoren in der Regel in DMF/TEOA-Lösungen mit 1.3 – 1.7 M TEOA durchgeführt.^[29] Solch hohe Amin-Konzentrationen sind nötig, um eine möglichst gute katalytische Performance zu erreichen. Stellt man diesen hohen Amin-Konzentrationen jedoch die relativ geringen TONs dieser Systeme gegenüber, wird deutlich, dass die TEOA-Konzentration deutlich höher ist als für die Rolle des Elektronendonors nötig wäre. Aus ökonomischer und ökologischer Sicht ist ein derartiger Überschuss an Amin nicht erstrebenswert. Bedenkt man dazu noch die negativen Auswirkungen auf die Katalysatorstabilität, ist eine Reduzierung der Amin-Konzentration in solchen Systemen nötig.^[71]

Zunächst wird deshalb der Einfluss der TEOA-Konzentration auf die erzielten TONs und TOFs untersucht. Dafür wurden Amin-Konzentrationen zwischen 0.1 und 2.5 M getestet. Als Katalysator wurde [Re(CO)₃(dmb)Cl] (**2**) verwendet (Abbildung 16), da dieser Katalysator auch bei den Untersuchungen zu radikalinduzierten Deaktivierungsprozessen zum Einsatz kam.^[36] Darüber hinaus gilt **2** als einer der Standard-Katalysatoren auf dem Gebiet der photokatalytischen CO₂-Reduktion. Resultate, die mit diesem System erzielt werden, sollten auf eine Vielzahl anderer Systeme übertragbar sein. Die Ergebnisse der durchgeführten Messreihe sind in Abbildung 14 dargestellt. Die höchste Aktivität und Stabilität des Systems liegt im Bereich zwischen 1.0 und 2.0 M TEOA. Bei höheren TEOA-

Konzentrationen ist die Lösung vermutlich zu basisch, was bestimmte Schritte des Katalysezyklus, wie beispielsweise die Protonierung des CO₂-Rhenium-Kat.-Addukts, erschwert (siehe Kapitel 3.3). Zu geringe TEOA-Konzentrationen führen dazu, dass Amin-Radikale, die bereits ein Elektron auf den Katalysator übertragen haben, nicht deprotoniert werden können, und dadurch nicht zu unreaktiven Nebenprodukten reagieren können (Schema 2). Dadurch oxidieren die Amin-Radikale die OER-Spezies und der Katalysator liegt somit wieder im Grundzustand vor. TEOA dient daher sowohl als Elektronendonator, als auch als Base. Die durchgeführte Messreihe zeigt eine maximale TON von 4.6 bei einer Amin-Konzentration von 1.7 M. Geht man davon aus, dass pro TEOA-Molekül ein Elektron übertragen werden kann, haben nur 0.03% des eingesetzten Amins die Aufgabe eines Elektronendonors; das restliche TEOA ist für die Einstellung eines optimalen pH-Bereichs nötig.^[71]

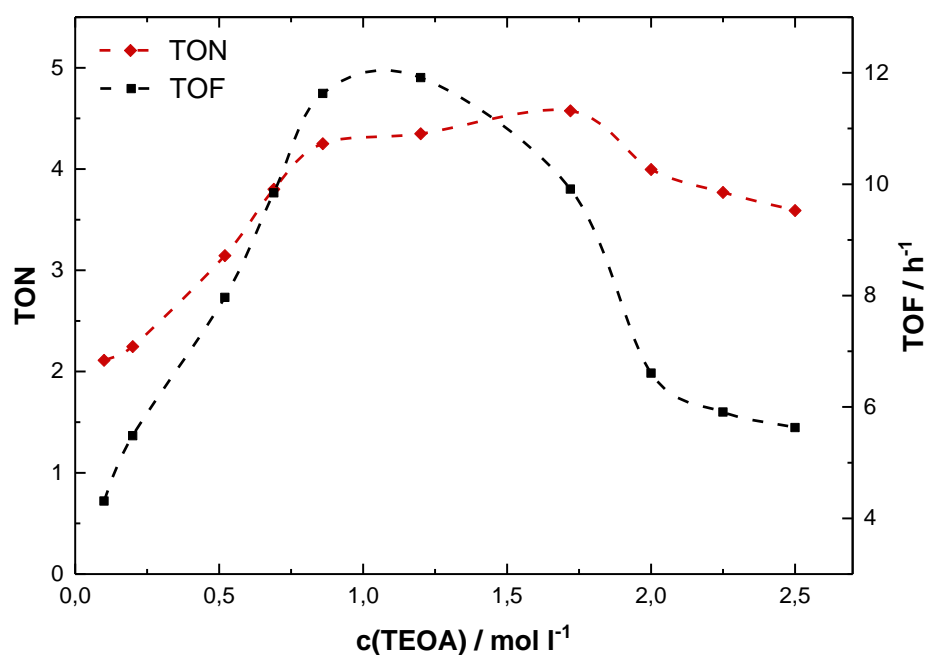


Abbildung 14: Messung von TON und TOF bei verschiedenen TEOA-Konzentrationen. Reaktionsbedingungen: Bestrahlung ($\lambda = 450$ nm) einer CO₂-gesättigten DMF/TEOA-Lösung mit 0.1 mM Katalysator 2.^[72]

Um die katalytische Performance auch bei einer Reduktion der TEOA-Konzentration aufrecht zu erhalten, könnte eine alternative Base zugesetzt werden, die sicherstellt, dass der pH-Wert der Reaktionslösung in dem benötigten Bereich liegt.

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU, Abbildung 16) ist eine starke organische Base, die transparent und nur schwach nukleophil ist, eine Koordination an einen Rhenium-basierten Katalysator also nicht stattfindet. Diese Eigenschaften scheinen perfekt für die Anwendung als Base in der photokatalytischen CO₂-Reduktion. Um sicherzustellen, dass DBU tatsächlich nur als Base und nicht etwa als Elektronendonator in diesem Zusammenhang agiert, wurden Stern-Volmer-Messungen durchgeführt (Abbildung 15). Diese belegen, dass TEOA den angeregten Zustand des Rhenium-Katalysators quenchen kann ($K_{SV} = 2.7 \text{ M}^{-1}$), DBU jedoch nicht ($K_{SV} = 0.0 \text{ M}^{-1}$).^[71]

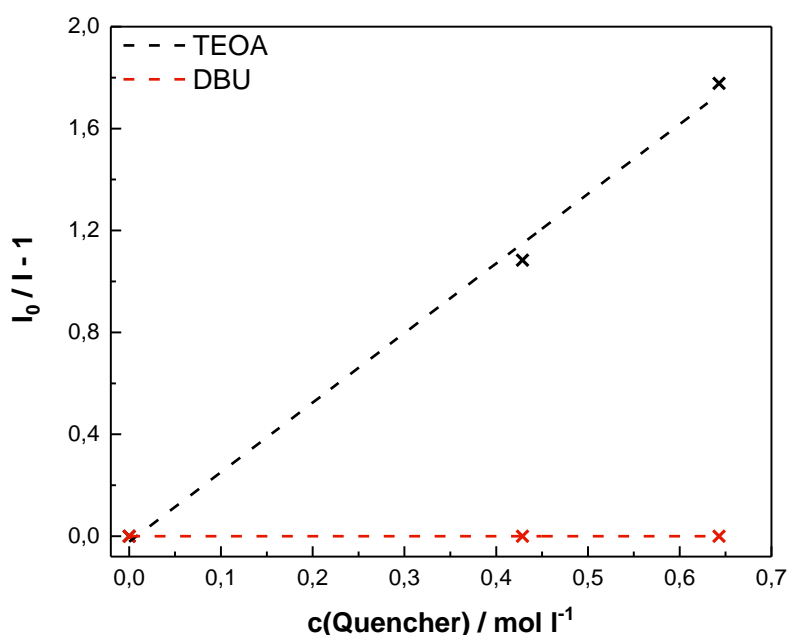


Abbildung 15: Stern-Volmer-Plots einer 1.0 mM Lösung von Katalysator **2** in entgastem DMF. TEOA (schwarz, $K_{SV} = 2.7 \text{ M}^{-1}$) und DBU ($K_{SV} = 0.0 \text{ M}^{-1}$) wurden als Quencher verwendet.^[72]

Da pH-Messungen in nicht-wässrigen Systemen wie DMF sehr aufwendig und die Werte mit anderen Systemen nicht vergleichbar sind,^[73] wurden verschiedene DBU Konzentrationen getestet, um den Einfluss von DBU auf die photokatalytische Reduktion von CO₂ mittels Rhenium-basierter Katalysatoren in einer DMF/TEOA-Lösung zu untersuchen. Als Katalysatoren kamen [Re(CO)₃(bpy)Cl] (**1**), [Re(CO)₃(dmb)Cl] (**2**) und der binukleare Katalysator **5** zum Einsatz (Abbildung 16), um sicherzustellen, dass die erhaltenen Resultate für verschiedene Rhenium-basierte Systeme gültig sind. Dabei wurden DBU-Konzentrationen zwischen 0 und 500 mM in einer 0.1 mM (bezogen auf Re-

Zentren) Lösung des Katalysators in DMF/TEOA getestet. Die TEOA-Konzentration war dabei stets 0.1 M, was einem Verhältnis von Amin zu Rhenium-Zentrum von 1000:1 entspricht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 17 dargestellt.^[71]

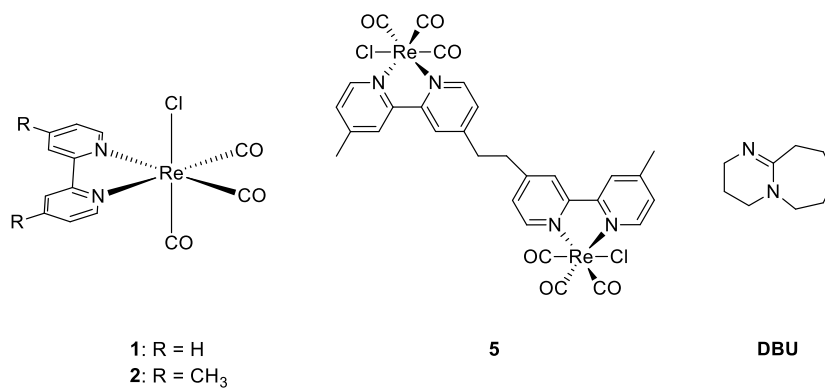


Abbildung 16: Struktur der zwei verwendeten mononuklearen Katalysatoren **1** und **2**, sowie des binuklearen Katalysators **5**, und von DBU.^[72]

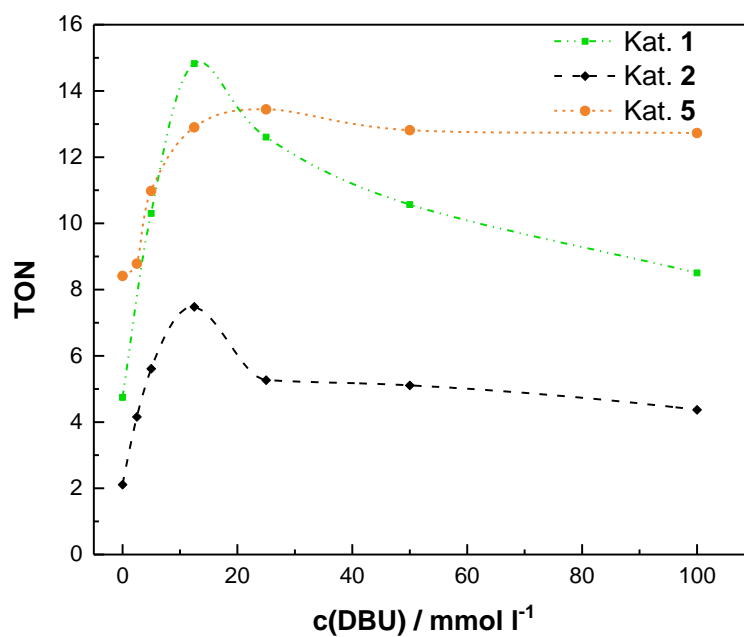


Abbildung 17: TONs der drei Katalysatoren **1**, **2**, und **5** bei verschiedenen DBU-Konzentrationen. Reaktionsbedingungen: Bestrahlung ($\lambda = 450 \text{ nm}$) einer CO₂-gesättigten DMF/TEOA-Lösung ([TEOA] = 0.1 M, [Katalysator] = 0.1 mM, bezogen auf die Rhenium-Zentren).^[72]

Alle drei verwendeten Katalysatoren verhalten sich bei der Zugabe von DBU analog. Schon geringe Mengen DBU führen zu einem Anstieg der TON, bis hin zu einem Maximum bei 12.5 mM DBU für **1** und **2** und 25 mM für **5**. Eine weitere Erhöhung der DBU-Konzentration führt zu einer Abnahme der erzielten TONs. Bei 500 mM DBU kommt die CO₂-Reduktion vollständig zum Erliegen (Daten in Abbildung 17 nicht mehr abgebildet). Vergleicht man die TONs der Systeme ohne DBU mit den höchsten erzielten TONs bei DBU-Zugabe, so steigt diese bei Katalysator **1** von 4.8 auf 15, bei **2** von 2.1 auf 7.5 und bei **5** von 8.4 auf 13 (Tabelle 6). Dies demonstriert eindeutig, dass die Zugabe einer passenden Menge DBU einen positiven Effekt auf die Stabilität der Katalysatoren hat. Die erzielten maximalen TONs sind sogar höher, als die TONs, die unter identischen Bedingungen, jedoch mit einer hohen TEOA-Konzentration von 1.7 M, erhalten werden. Die Zugabe von DBU zu einer 1.7 M TEOA-Reaktionslösung verringert die katalytische Performance jedoch. Die erzielten TOFs dieser Experimente zeigen den gleichen Trend wie die erhaltenen TONs (Tabelle 6). Neben CO wurden keine weiteren möglichen Reduktionsprodukte von CO₂, wie beispielsweise Ameisensäure, Methanol, Formaldehyd oder Methan, detektiert. Blindproben, bei denen entweder ohne CO₂, Licht, Katalysator oder TEOA gearbeitet wurde, zeigten keinen CO₂-Umsatz.^[71]

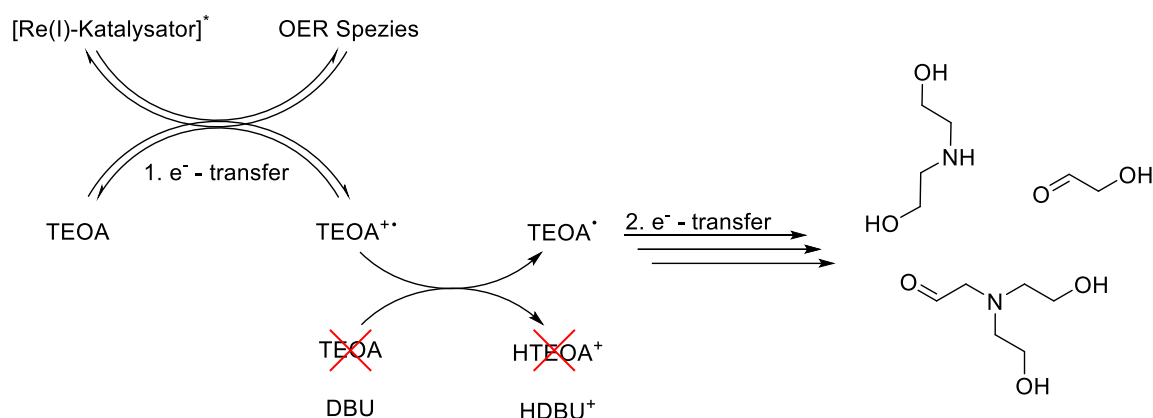
Tabelle 6: Vergleich der TONs und TOFs bei hoch- und niedrig-konzentrierten TEOA-Reaktionslösungen mit niedrig-konzentrierter TEOA-Reaktionslösungen inkl. DBU. Reaktionsbedingungen: Bestrahlung ($\lambda = 450$ nm) einer CO₂-gesättigten DMF/TEOA-Lösung ([Katalysator] = 0.1 mM, bezogen auf die Rhenium-Zentren).^[72]

Katalysator	TEOA [M]	DBU [mM]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	1.7	-	9.7	19
1	1.7	12.5	8.5	14
1	0.1	-	4.8	7.0
1	0.1	12.5	15	20
2	1.7	-	5.0	9.3
2	1.7	12.5	4.4	7.9
2	0.1	-	2.1	4.3
2	0.1	12.5	7.5	14
5	1.7	-	8.8	18
5	1.7	25	6.2	11
5	0.1	-	8.4	13
5	0.1	25	13	24

Um die Ursache des Effekts von DBU auf die katalytische Performance erklären zu können, müssen einige mechanistische Details näher betrachtet werden. Bei dem verwendeten Standard-System erfüllt TEOA zwei Aufgaben: Zum einen überträgt es ein oder zwei Elektronen auf den Katalysator, zum anderen sorgt es dafür, dass das daraus entstehende positiv geladene Radikal deprotoniert wird. Diese Deprotonierung ist entscheidend, um eine Rückreaktion zu unterbinden (Schema 11). Bei geringen TEOA-Konzentrationen, wie beispielsweise 0.1 M, ist es zwar möglich den angeregten Zustand des Katalysators zu quenchen, da das Verhältnis von TEOA zu Katalysator immer noch 1000:1 ist, jedoch ist die Lösung nicht basisch genug, um eine Deprotonierung der positiv geladenen TEOA-Radikale zu ermöglichen. Dies führt zu einer Abnahme der katalytischen Stabilität und Aktivität des Systems. Die Zugabe geringer Mengen an DBU sorgt für eine Verschiebung des pH-Wertes und somit für eine effiziente Deprotonierung der TEOA-Radikale. Dies verhindert eine Rückreaktion des Quenchingprozesses, wodurch höhere TONs und TOFs erhalten werden. Die Zugabe von zu viel DBU führt jedoch, wie auch bei der Zugabe zu großer Mengen an TEOA, zu einer stark basischen Reaktionslösung, wodurch wichtige Prozesse, wie die Protonierung des Re-CO₂-Addukts, nicht mehr stattfinden können. Dies führt letztendlich zu einer Abnahme der TONs und TOFs.^[71]

Die Tatsache, dass 0.1 M TEOA-Reaktionslösungen mit DBU höhere TONs erzielen, als 1.7 M Lösungen ohne DBU, zeigt jedoch, dass der positive Effekt des DBU nicht allein auf die Änderung des pH-Wertes zurückzuführen ist. Für die Reduktion eines CO₂-Moleküls müssen zuvor zwei Elektronen auf den Katalysator übertragen werden. Diese können entweder von einem TEOA-Molekül oder aber von einem TEOA-Radikal stammen. In Lösungen mit hoher TEOA-Konzentration ist die Wahrscheinlichkeit eines Elektronentransfers von einem TEOA-Molekül höher als der Transfer von einem TEOA-Radikal, da TEOA in großem Überschuss vorliegt. Daher ist die TEOA-Radikalkonzentration in solchen Systemen höher als in Reaktionslösungen mit geringerer TEOA-Konzentration. Hier ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron von einem Radikal übertragen wird, höher, was zu einer Reduktion der Radikalkonzentration führt. Da jedoch bekannt ist, dass Photokatalysatoren durch Radikale deaktiviert werden können,^[36] führt eine erhöhte Radikalkonzentration in der Reaktionslösung vermutlich zu einer schnelleren Katalysatordeaktivierung und somit zu geringeren TONs und TOFs. Dies

könnte den Vorteil der Systeme mit DBU erklären, denn die Zugabe von DBU ermöglicht eine deutliche Reduktion der benötigten TEOA-Konzentration.^[71]



Schema 11: Das Quenchen des angeregten Zustands des Rhenium-basierten Katalysators durch TEOA führt zur Bildung der OER-Spezies und eines positiv geladenen TEOA-Radikals. Dieser Prozess ist reversibel, wenn das TEOA-Radikal nicht deprotoniert und dadurch zu einem neutralen Radikal wird, welches ein Elektron auf einen Katalysator übertragen kann.^[72]

Neben Systemen zur photokatalytischen Reduktion von CO₂, bei denen Rhenium-basierte Komplexe sowohl die Rolle des Photosensibilisators, als auch des Katalysators übernehmen, wird häufig auch die Aufgabe des Photosensibilisators von einem Ruthenium-Komplex übernommen. Derartige Systeme weisen in der Regel eine etwas höhere katalytische Aktivität und Stabilität auf als Lösungen, die ausschließlich Rhenium-Komplexe enthalten. So kann beispielsweise [Ru(dmb)₃](PF₆)₂ als Photosensibilisator eingesetzt werden. Jedoch muss darauf geachtet werden, dass der Rhenium-basierte Komplex auch wirklich nur als Katalysator wirkt. Da TEOA aufgrund seiner Redox-Eigenschaften nicht in der Lage ist, den angeregten Zustand des Ruthenium-Photosensibilisators zu reduzieren, kommt in der Regel BNAH als Elektronendonator zum Einsatz. Dennoch werden bei Re(I)/Ru(II)-Systemen DMF/TEOA-Lösungen verwendet. TEOA dient hierbei nur als Base, da auch BNAH nach Transfer eines Elektrons deprotoniert werden muss, um eine Rückreaktion zu unterdrücken. Die Anwesenheit von TEOA macht es nötig eine Anregung des Rhenium-Katalysators zu vermeiden, da das Amin ansonsten den angeregten Zustand quenchen könnte. Daher werden Re(I)/Ru(II)-Systemen in der Regel bei Wellenlängen über 500 nm bestrahlt, da so der Ruthenium-Komplex angeregt werden kann, der Rhenium-Katalysator jedoch nicht. Da sich in den vorangegangenen Experimenten DBU als gut geeignete Base in photokatalytischen

Systemen bewährt hat, wurden Experimente durchgeführt, um zu untersuchen, welchen Einfluss das Ersetzen von TEOA durch DBU in Re(I)/Ru(II)-Systemen zur Folge hat. Dafür wurden je 0.05 mM **2** und $[\text{Ru}(\text{dmb})_3](\text{PF}_6)_2$ in einer DMF/BNAH-Lösung mit einer Wellenlänge von 520 nm bestrahlt. Dabei waren entweder 1.7 M TEOA oder 12.5 mM DBU anwesend. Durch die Verwendung von DBU anstelle von TEOA findet nahezu eine Verdopplung der erzielten TON von 22 auf 38 und der TOF von 10 auf 24 h^{-1} statt (Tabelle 7). Wie durch die Stern-Volmer-Experimente gezeigt werden konnte, kann DBU nicht als Elektronendonator fungieren und den angeregten Zustand des Rhenium-Katalysators quenchen (Abbildung 15). Daher ist es bei der Verwendung von DBU als Base auch möglich mit Wellenlängen unterhalb von 500 nm zu arbeiten. Nutzt man ein 450 nm LED-Setup zur Bestrahlung, kann eine Zunahme der TON von 11 auf 24 und der TOF von 19 auf 54 h^{-1} beobachtet werden, falls TEOA durch DBU ersetzt wird (Tabelle 7).^[71]

Tabelle 7: TONs und TOFs die mit einem Re(I)/Ru(II) System erzielt wurden. Reaktionsbedingungen: Bestrahlung einer mit CO_2 gesättigten DMF/BNAH-Lösung ($[\text{BNAH}] = 0.1 \text{ M}$) mit 0.05 mM **2** und 0.05 mM $[\text{Ru}(\text{dmb})_3](\text{PF}_6)_2$.^[72]

Wellenlänge [nm]	TEOA [M]	DBU [mM]	TON	TOF [h^{-1}]
520	1.7	-	22	10
520	-	12.5	38	24
450	1.7	-	11	19
450	-	12.5	24	54

Bei Re(I)/Ru(II)-Systemen ist also eine deutliche Verbesserung der katalytischen Performance zu beobachten, sobald die Base TEOA durch DBU ersetzt wird. Anders als bei den reinen Rhenium-basierten Systemen, bei denen durch die Reduktion des Elektronendonors TEOA bei gleichzeitiger Zugabe von DBU eine Leistungssteigerung erreicht werden kann, bleibt die Konzentration des Elektronendonors BNAH hier immer gleich. Es muss also eine andere Erklärung für den positiven Effekt von DBU vorliegen. DBU könnte hierbei helfen CO_2 zu fixieren und einen reaktiven CO_2 -DBU Komplex bilden. Dies konnte bereits bei Carboxylierungsreaktionen^[74] und der Hydrierung von CO_2 ^[75] bei Anwesenheit von DBU beobachtet werden.^[71]

6.3 Fazit

Die Untersuchung mechanistischer Vorgänge bei der homogenen photokatalytischen Reduktion von CO₂, insbesondere der auftretenden Deaktivierungsprozesse, ist ein wichtiges Forschungsgebiet, um in Zukunft die erforderlichen Langzeitstabilitäten der Katalysatorsysteme zu erreichen.

Eine entscheidende Erkenntnis aus dieser Arbeit ist es, dass es möglich ist lichtinduzierte Deaktivierungsprozesse durch die Vermeidung der Bestrahlung der OER-Spezies zu unterdrücken. Dafür ist eine Lichtquelle nötig, die Lichtpulse mit einer Pulslänge aussendet, die idealerweise unter 1 ns sind, die Frequenz der Pulse 33 Hz nicht überschreitet und die es ermöglicht, dabei einen hohen Photonenfluss zu erreichen. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit mit dem Einsatz zweier Lasersysteme erreicht.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass es durch die Zugabe von geringen Mengen DBU ermöglicht wird, die Konzentration des Elektronendonors TEOA bei Rhenium-basierten Systemen deutlich zu verringern, und dabei die katalytische Performance zu verbessern. Auch Re(I)/Ru(II)-Systeme zeigen eine Leistungssteigerung für den Fall, dass TEOA durch DBU ersetzt wird. Dem aliphatischen Amin TEOA konnte so ein negativer Effekt auf die katalytische Leistungsfähigkeit nachgewiesen werden, und mit DBU wird zugleich eine Möglichkeit bereitgestellt, diesen Nachteil zumindest teilweise zu vermeiden.

Die gewonnenen Erkenntnisse bestätigen also, dass es möglich ist Deaktivierungsprozesse bei der homogenen photokatalytischen Reduktion zu unterdrücken. Die hier verwendeten Standard-Systeme scheinen jedoch auch bei optimaler Reaktionsführung weit von hohen Langzeitstabilitäten entfernt zu sein. Die Entwicklung neuartiger Systeme, wie beispielsweise verschiedener Hybrid-Systeme, bei denen die hier gewonnenen Erkenntnisse ebenfalls gültig sein sollten, scheint deshalb nötig, um eine deutliche Erhöhung der katalytischen Leistung erreichen zu können.

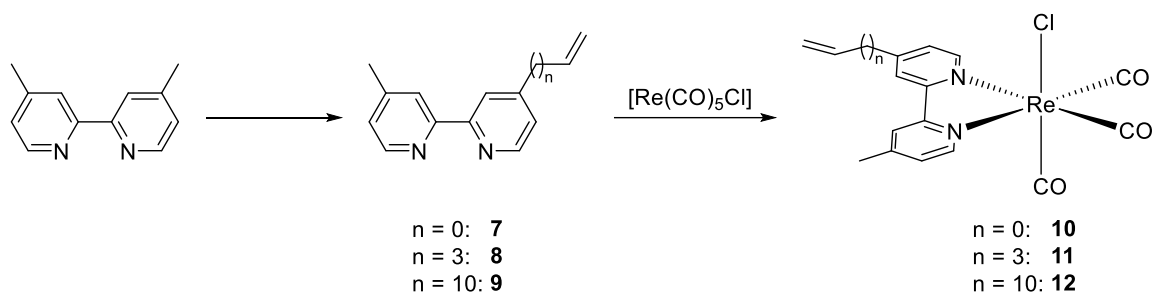
7 Funktionale Nanostrukturen

7.1 Synthese von SiNP-Hybrid-Systemen

Durch die kovalente Verknüpfung von Rhenium-basierten Photokatalysatoren mit SiNP wird eine neue Klasse an Hybrid-Systemen zur photokatalytischen Reduktion von CO₂ geschaffen. Generell sind verschiedene Vorteile dieses Hybrid-Systems verglichen mit dem mononuklearen Rhenium-Katalysator denkbar. So könnte eine Anregung des SiNP stattfinden, der ein Elektron auf den Rhenium-Katalysator überträgt, welcher wiederum CO₂ zu CO reduzieren könnte. Dabei würde die Aufgabe des Photosensibilisators nicht vom Rhenium-Komplex, sondern von dem SiNP übernommen. Diese Aufgabenteilung führt beispielsweise bei Re(I)/Ru(II)-Systemen zu höheren Langzeitstabilitäten bei der photokatalytischen Reduktion von CO₂ (siehe Kapitel 6.2). SiNP haben andere Redox-Eigenschaften als Rhenium-basierte Katalysatoren. Dadurch könnten andere Elektronendonoren als aliphatische Amine verwendet werden, die, wie in Kapitel 6.2 gezeigt wurde, einen negativen Einfluss auf die Stabilität der Katalysesysteme haben. Durch die Immobilisierung der ansonsten homogenen Photokatalysatoren auf SiNP entsteht ein heterogener Katalysator, welcher leicht wieder aus dem System abzutrennen ist. Zudem zeigte die Verankerung von Rhenium-Katalysatoren auf porösem Silicium eine positive Auswirkung auf die katalytische Performance.^[76] Dieser Effekt könnte auch bei der Immobilisierung auf SiNP auftreten. Daher werden im Folgenden über die Synthese verschiedener Hybrid-Systeme aus Rhenium-Katalysatoren und SiNP berichtet und erste photokatalytische Experimente der Systeme vorgestellt.

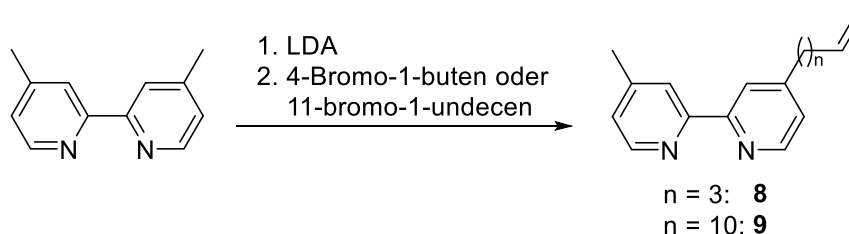
7.1.1 Synthese verschiedener [Re(CO)₃(vinyl-bpy)Cl]-Derivate

Für die kovalente Verknüpfung von [Re(CO)₃(bpy)Cl] auf der Oberfläche von SiNP ist es nötig die Bipyridine mit einer Vinylgruppe auszustatten, um so eine Hydrosilylierungsreaktion mit der Hydrid-terminierten SiNP-Oberfläche zu ermöglichen (siehe Kapitel 4.3). Dafür werden zunächst drei Bipyridine mit verschiedenen langen aliphatischen Ketten zwischen Bipyridin und Vinyl-Gruppe synthetisiert, die im Anschluss mit [Re(CO)₃Cl] umgesetzt werden, um die entsprechenden Photokatalysatoren zu erhalten (Schema 12).



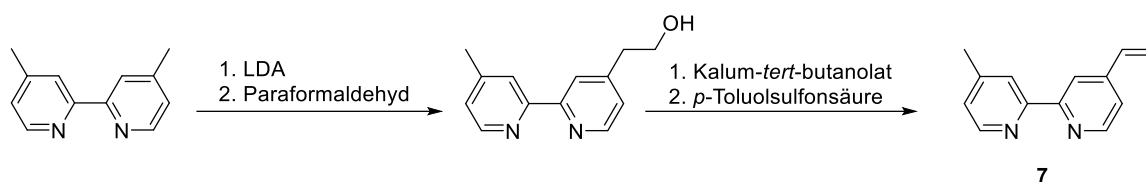
Schema 12: Synthesepfad für die Herstellung von Vinyl-funktionalisierten Bipyridin-Derivaten mit anschließender Umsetzung zu $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{vinyl-bpy})\text{Cl}]$.

Die Synthese von **8** und **9** wird nach Jones *et al.* durchgeführt.^[77] Dafür wird dmb zunächst einseitig an der Methylgruppe mit Hilfe von Lithiumdiisopropylamid (LDA) deprotoniert und anschließend mit 4-Bromo-1-buten bzw. 11-Bromo-1-undecen zu **8** bzw. **9** umgesetzt (Schema 13).



Schema 13: Synthese von **8** und **9** aus dmb.

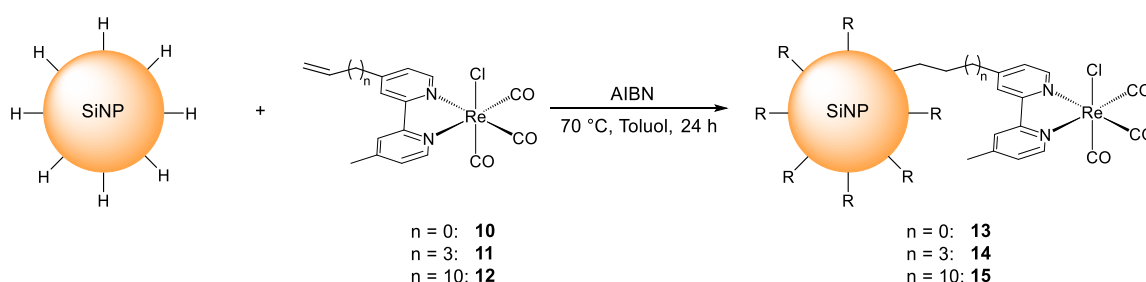
Für die Synthese von **7** ist im Gegensatz zur Synthese von **8** und **9** eine Zwischenstufe erforderlich. So wird dmb zunächst einseitig an der Methylgruppe mit LDA deprotoniert und anschließend mit Paraformaldehyd zu 4-Methyl-4'-hydroxyethyl-2,2'-bipyridin umgesetzt.^[78] Aus dieser Zwischenstufe entsteht im Anschluss durch Eliminierung der Hydroxygruppe mit Kalium-*tert*-butanolat und *p*-Toluolsulfonsäure das Vinyl-Bipyridin **7** (Schema 14). Die Komplexierung der drei Vinyl-Bipyridine **7**, **8** und **9** mit $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ führt in allen drei Fällen zum entsprechenden $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{vinyl-bpy})\text{Cl}]$ (Schema 12).



Schema 14: Zweistufige Synthese von **7** aus dmb.

7.1.2 Funktionalisierung von SiNP mit $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Cl}]$ -Derivaten

Die kovalente Verknüpfung Rhenium-basierter Komplexe mit SiNP kann über die Hydrosilylierung H-terminierter SiNP mit $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{vinyl-bpy})\text{Cl}]$ -Derivaten erfolgen. Die Herstellung der dafür benötigten SiNP erfolgte über die literaturbekannte Synthese von 3 nm großen SiNP mittels thermischer Behandlung von HSQ und der darauf folgenden Freisetzung H-terminierter SiNP durch Ätzen mit Flusssäure in einer Ethanol/Wasser-Lösung (Schema 8).^[52] Die Reaktion der Nanopartikel mit **10**, **11** und **12** wird mit dem Radikalstarter Azobis(isobutyronitril) (AIBN) initiiert und die Reaktionslösung für 24 h bei 70 °C in Toluol gerührt (Schema 15). Die erhaltenen Hybrid-Systeme **13**, **14** und **15** werden durch mehrmaliges Waschen mit Toluol mit anschließendem Abzentrifugieren aufgereinigt. Es wurden ebenfalls andere Initiationsmethoden wie die Verwendung von XeF_2 oder die temperaturinduzierte Hydrosilylierung getestet, die vielversprechendsten Ergebnisse lieferte jedoch die Verwendung von AIBN.



Schema 15: Hydrosilylierungsreaktion der Hydrid-terminierten Oberfläche der SiNP mit **10**, **11** oder **12**.

Eine Analysemethode, welche die Struktur der synthetisierten Hybrid-Systeme direkt widerspiegeln, ähnlich einer Kristallstrukturanalyse, steht für funktionalisierte SiNP nicht zur Verfügung. Um zu belegen, dass der Rhenium-Komplex wie gewünscht kovalent mit der Oberfläche der SiNP verknüpft wurde, werden daher verschiedene

Charakterisierungsmethoden eingesetzt, um die Eigenschaften und Strukturen von **13**, **14** und **15** bestmöglich zu analysieren.

Mit Hilfe von Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) ist es möglich einen ersten Einblick auf die Strukturen der Hybrid-Systeme zu erlangen. Die charakteristischsten Banden der Katalysatoren **10**, **11** und **12** sind bei einer Wellenzahl von etwa 1900 und 2200 cm^{-1} zu erkennen (Abbildung 18). Diese sind auf die Streckschwingung der C-O-Bindung zurückzuführen. Die Anwesenheit dieser Bande ist also ein starkes Indiz für die Anwesenheit des Rhenium-Komplexes. Daneben sind noch Banden der C-H-Streckschwingung aromatischer C-Atome (ca. 3020 cm^{-1}), C-H-Streckschwingungen nicht-aromatischer C-Atome (im Bereich von 2850 cm^{-1}), sowie C-C-Streckschwingungen und C-H-Deformationsschwingungen (beide im Bereich zwischen 1250 und 1700 cm^{-1}) zu erkennen. Diese Banden sind bei allen drei verwendeten Katalysatoren zu beobachten. Je länger der aliphatische Linker zwischen Bipyridin und endständiger Doppelbindung ist, desto intensiver sind die Banden der C-H-Schwingungen. Es wäre zu erwarten, dass die synthetisierten Hybrid-Systeme **13**, **14** und **15** die gleichen Banden wie die Katalysatoren **10**, **11** und **12** aufweisen. Für die intensiven Banden, wie beispielsweise die C-O-Streckschwingungen bei 1900 und 2200 cm^{-1} , trifft dies auch zu. Die anderen Schwingungen sind jedoch nur noch schwach erkennbar oder werden nicht mehr detektiert. Grund hierfür ist, dass der Anteil des Katalysators in der gemessenen Probe gering ist, da neben dem Katalysator große Mengen an SiNP vorliegen, wodurch die Intensität der zum Katalysator gehörenden Banden abnimmt. Die immer noch deutlich erkennbaren C-O-Schwingungen deuten jedoch auf die Anwesenheit der Katalysatormoleküle bei allen Hybrid-Systemen hin. Die IR-Spektren von **13**, **14** und **15** zeigen zudem noch ein starkes Signal bei etwa 1050 cm^{-1} . Dies ist charakteristisch für eine Si-O-Streckschwingung. Dieses Signal lässt also auf die Anwesenheit der SiNP schließen und wird durch Oberflächenoxidation verursacht. Die Detektion der C-O-Schwingung und der Si-O-Schwingung deuten auf das Vorhandensein des Katalysators und der SiNP in den Produkten hin. Bei einem Vergleichsexperiment ohne Anwesenheit eines Initiators wie AIBN oder XeF_2 wurde nach dem Waschprozess keine charakteristische C-O-Bande mehr detektiert. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine erfolgreiche Hydrosilylierung und damit auf eine kovalente Verknüpfung der Katalysatoren auf der SiNP-Oberfläche.

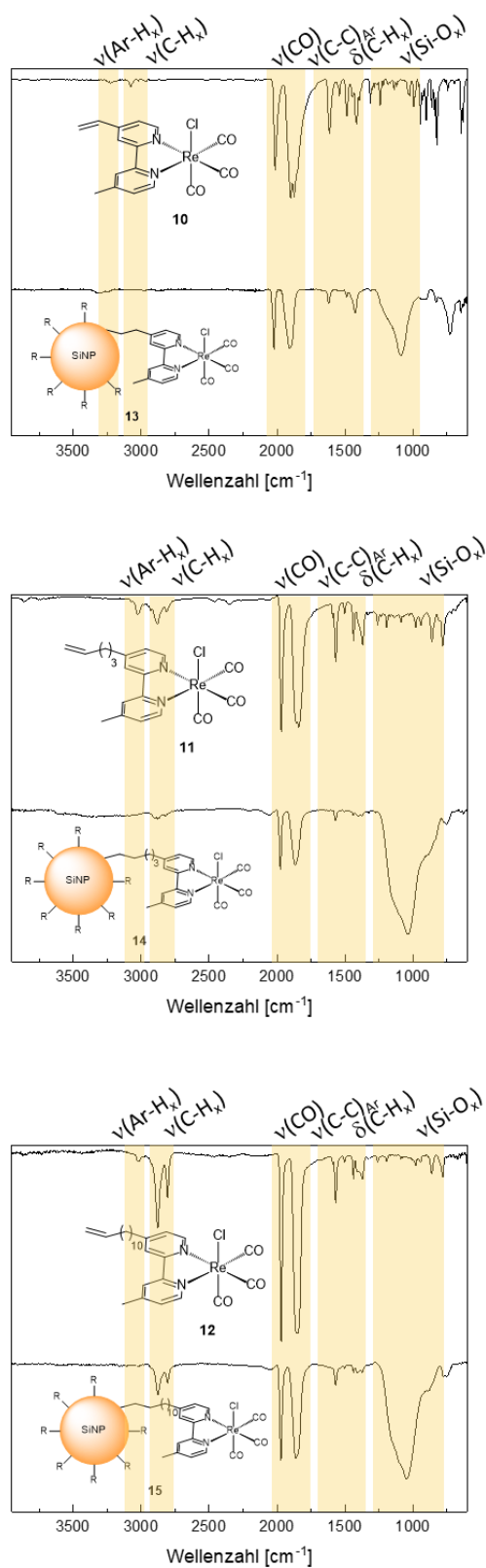


Abbildung 18: Gegenüberstellung der IR-Daten der Katalysatoren **10**, **11** und **12** mit den entsprechenden Hybrid-Systemen **13**, **14** und **15**. Oben: **10** und **13**. Mitte: **11** und **14**. Unten: **12** und **15**.

Durch den Einsatz eines Rasterelektronenmikroskops (Engl.: Scanning Electron Microscope, SEM) und Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (Engl.: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX) konnte gezeigt werden, dass sich sowohl Silicium-Atome (die von den SiNP stammen), als auch Sauerstoff-Atome (Oberflächenoxidation und Carbonylgruppen des Katalysators), Rhenium-Atome (Katalysator) und Kohlenstoff-Atome (CO-Gruppen, Bipyridin, und aliphatischer Linker des Katalysators) an demselben Ort befinden. In Abbildung 19 sind die Daten von **14** abgebildet, sowohl **13** als auch **15** zeigen analoge Resultate. Dies deutet ebenfalls auf eine erfolgreiche Funktionalisierung der SiNP-Oberfläche mit Rhenium-Katalysatoren hin, da bei einer nicht erfolgreichen kovalenten Verknüpfung die Katalysatormoleküle und SiNP örtlich getrennt voneinander vorliegen könnten. Die Bilder zeigen ebenfalls recht große Agglomerate (ca. 5 μm) der Probe. Die Probe wurde vor der Messung wohl nicht lange genug im Ultraschallbad behandelt, wodurch die Agglomeration der Partikel nicht aufgehoben wurde. Es wurden ebenfalls Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Messungen (Engl.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) durchgeführt, die für die drei Hybrid-Systeme **13**, **14** und **15** einen Massenanteil des Rhenium-Komplexes an dem jeweiligen Produkt von etwa 40% nachweisen konnten.

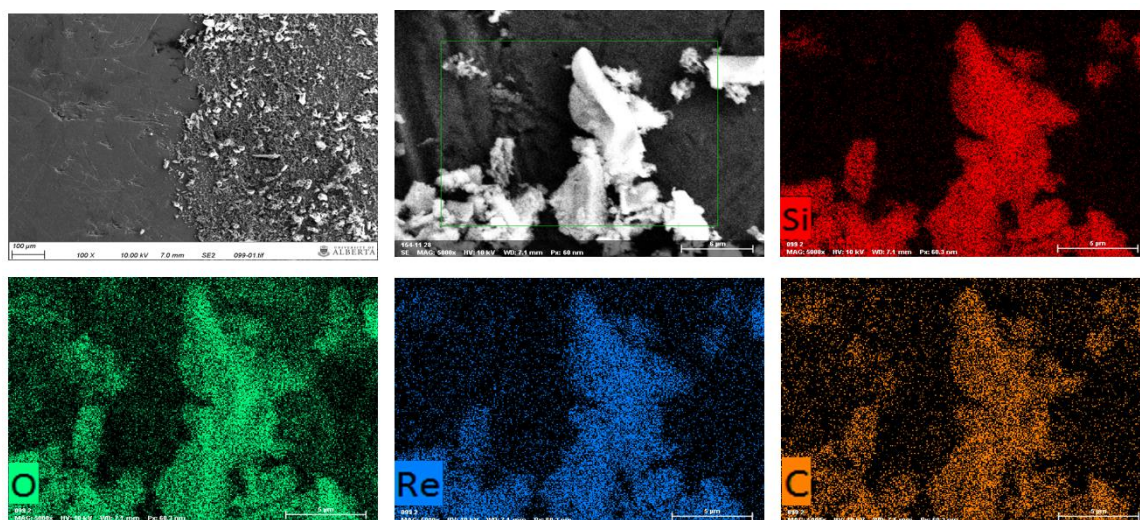


Abbildung 19: SEM- und EDX-Messungen von **14**. **13** und **15** liefern identische Ergebnisse und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angegeben.

Da sowohl SiNP, also auch Rhenium-basierte Photokatalysatoren photolumineszent sind, wurden sowohl Hybrid-terminierte SiNP, als auch **10** – **15** mittels Photolumineszenz-Spektroskopie (PL-Spektroskopie) vermessen (Abbildung 20). Die Katalysatoren **10** – **12** emittieren dabei Licht im Wellenlängenbereich zwischen 600 und 650 nm, die Hybrid-terminierten Nanopartikel bei etwa 700 nm. Für die Hybrid-Systeme würde man nun zwei Signale erwarten, eines aufgrund des Rhenium-Komplexes und das Andere verursacht durch die SiNP. Dies ist jedoch nur für **14** der Fall (Maxima bei etwa 570 und 680 nm), wohingegen **13** und **15** nur Maxima bei etwa 570 nm aufweisen. Das bedeutet, dass für **13** und **15** nur eine Emission ausgehend vom Katalysator stattfindet. Denkbar wäre hier ein Elektronentransfer des angeregten Elektrons des SiNP auf den Katalysator, wodurch keine Emission im zu erwartenden Bereich des Nanopartikels zu beobachten ist. Der Linker bei **13** scheint kurz genug zu sein, um einen derartigen Prozess zu ermöglichen, wohingegen der Linker von **15** derart lang und flexibel ist, dass der Komplex sich nahe der Oberfläche befinden kann. Bei **14** könnte die Linkerlänge dafür verantwortlich sein, dass der Komplex zu weit von der Oberfläche der SiNP entfernt ist, um einen Transfer zu ermöglichen, aber auch zu unflexibel, damit sich der Linker „biegt“ und der Komplex somit wieder nahe an der Oberfläche ist. Dies ist jedoch nur ein erster Erklärungsversuch, weitere Analysen zu elektronischen Prozessen müssten in diesem Bereich durchgeführt werden, um einen tieferen Einblick in die stattfindenden Elektronentransfers zu erhalten. Verglichen mit den homogenen Systemen **10**, **11** und **12** sind die Signale von **13**, **14** und **15**, die vom Rhenium-Komplex verursacht werden, etwas in den niedrigeren Wellenlängenbereich verschoben, was ebenso auf eine Veränderung der Katalysatorumgebung hindeutet. Die unterschiedlichen Intensitäten der Messungen sind auf unterschiedliche Konzentrationen der Lösungen zurückzuführen und geben daher keine Auskunft über die tatsächliche Emissionsstärke der einzelnen Proben.

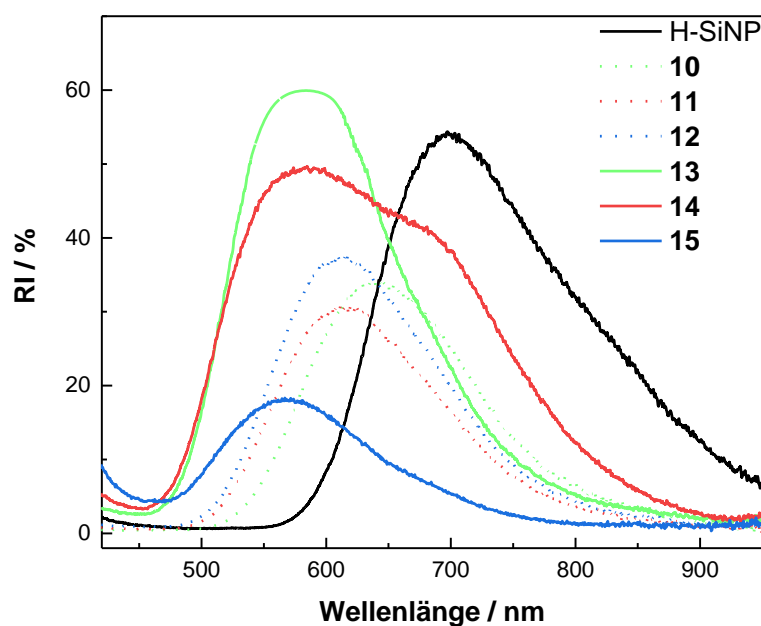


Abbildung 20: PL-Messungen von Hydrid-terminierten SiNP (H-SiNP) und **10-15**.

Betrachtet man die Ergebnisse aller durchgeführten Charakterisierungsmethoden, kann davon ausgegangen werden, dass die kovalente Verknüpfung der Katalysatoren **10 – 12** auf der Oberfläche Hydrid-terminierter SiNP mittels Hydrosilylierung erfolgreich durchgeführt worden ist. Die Hydrosilylierung mittels AIBN ist eine weit verbreitete Methode für die Funktionalisierung von SiNP und alle Hinweise deuten auf eine erfolgreiche Funktionalisierung hin. Dies ermöglicht erste Tests im Hinblick auf die photokatalytische CO₂-Reduktion.

7.1.3 Photokatalytische Reduktion von CO₂

Um zu testen, ob die synthetisierten Hybrid-Systeme **13 – 15** photokatalytisch aktiv sind, wurde ausgehend von dem per XPS ermittelten Massenanteil des Rhenium-Komplexes je eine 0.1 mM Katalysatorlösung (basierend auf der Anzahl an Rheniumzentren) in DMF/TEOA (3.4:1) hergestellt und mit 450 nm bestrahlt. Bei allen verwendeten Hybrid-Systemen findet eine Umsetzung von CO₂ zu CO statt. Vergleicht man die erhaltenen TONs und TOFs jedoch mit den homogenen Analogen **10 – 12**, wird deutlich, dass nur für den kürzesten Linker bei **13** eine Zunahme der TON und TOF zu beobachten ist. Bei **14**

und **15** nehmen die Katalysatorstabilität und Aktivität deutlich ab (Abbildung 21, Tabelle 8). Eine Verknüpfung des Rhenium-Katalysators auf SiNP mittels einer Ethylgruppe scheint also einen positiven Einfluss auf die katalytische Performance zu haben, während eine Zunahme der Linkerlänge einen gegenteiligen Effekt hervorruft. Eventuell ermöglicht die kurze Verknüpfung bei **13** einen Elektronentransfer vom SiNP zum Rhenium-Komplex, der wiederum die Reduktion von CO₂ vornimmt. Schon die Ergebnisse der PL-spektroskopischen Messungen deuten darauf hin (Abbildung 20), da nur die Emission des Rhenium-Komplexes, nicht jedoch die des Partikels detektiert werden kann. Wie für Re(I)/Ru(II)-Systeme könnte die Trennung von Photosensibilisator (hier die SiNP) und Photokatalysator (Rhenium-Komplex) einen positiven Effekt auf die katalytische Stabilität haben. TEOA würde somit ein Elektron auf ein photochemisch angeregtes SiNP übertragen, welches ein Elektron auf den Rhenium-Komplex überträgt. Nachdem dieser Prozess zweimal stattgefunden hat oder ein weiteres Elektron direkt von der Lösung (beispielsweise von TEOA-Radikalen) auf den Rhenium-Komplex übertragen wurde, könnte eine Umsetzung eines CO₂-Moleküls zu CO stattfinden. Die PL-spektroskopischen Messungen für **15** zeigen ebenfalls nur die Emission des Rhenium-Komplexes, jedoch sind hier keine positiven Effekte auf die katalytische Performance zu beobachten. Gibt man zu den homogenen Katalysatoren **10** – **12** Dodecen-funktionalisierte Partikel kann keine Beeinflussung der katalytischen Performance festgestellt werden. Die Verknüpfung der Komplexe auf der SiNP-Oberfläche scheint daher maßgeblich für die beobachteten Effekte zu sein. Es muss jedoch angemerkt werden, dass die präsentierten photokatalytischen Experimente jeweils nur einmalig durchgeführt wurden. Daher müssen in diesem Bereich weitere Messungen gemacht werden, um die erhaltenen Resultate zu verifizieren und die Ursache für die beobachtete Leistungssteigerung bei Verwendung des Hybrid-Systems **13** zu ermitteln.

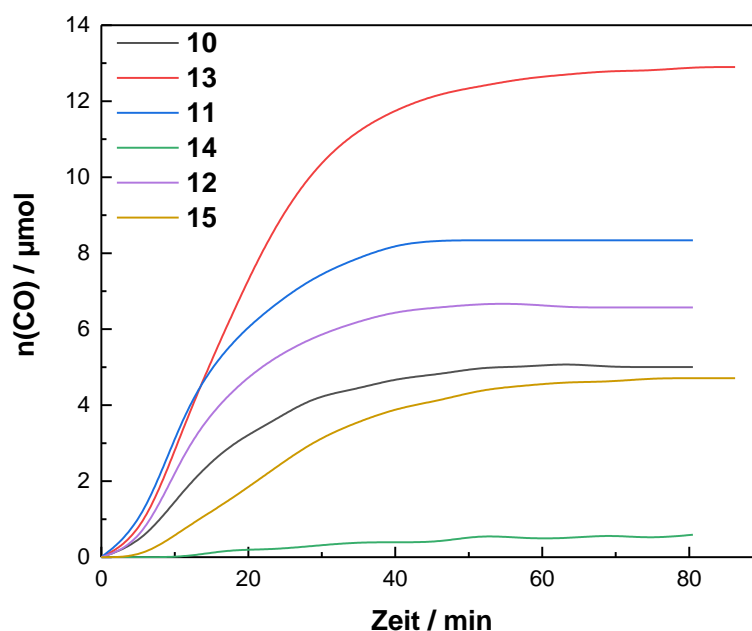


Abbildung 21: CO-Entwicklung bei der photokatalytischen Reduktion von CO₂ mit Hilfe der Katalysatoren **10** – **15**. Reaktionsbedingungen: Bestrahlung ($\lambda = 450$ nm) einer CO₂-gesättigten DMF/TEOA-Lösung (3.4:1) mit 0.1 mM Katalysator (auf Re-Zentren bezogen).

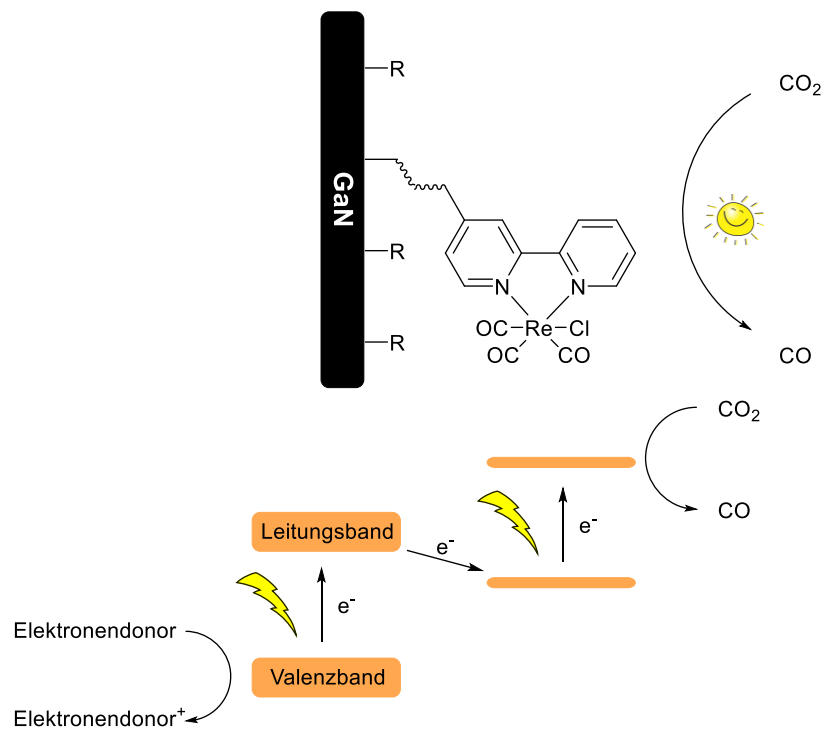
Tabelle 8: TONs und TOFs der Katalysatoren **10** – **15**. Reaktionsbedingungen: Bestrahlung ($\lambda = 450$ nm) einer CO₂-gesättigten DMF/TEOA-Lösung (3.4:1) mit 0.1 mM Katalysator (auf Re-Zentren bezogen).

Katalysator	10	13	11	14	12	15
TON	2.3	5.7	3.8	0.6	3.0	2.1
TOF [h ⁻¹]	4.6	11	8.5	0.7	6.8	2.8

7.2 Herstellung funktionalisierter GaN-Wafer

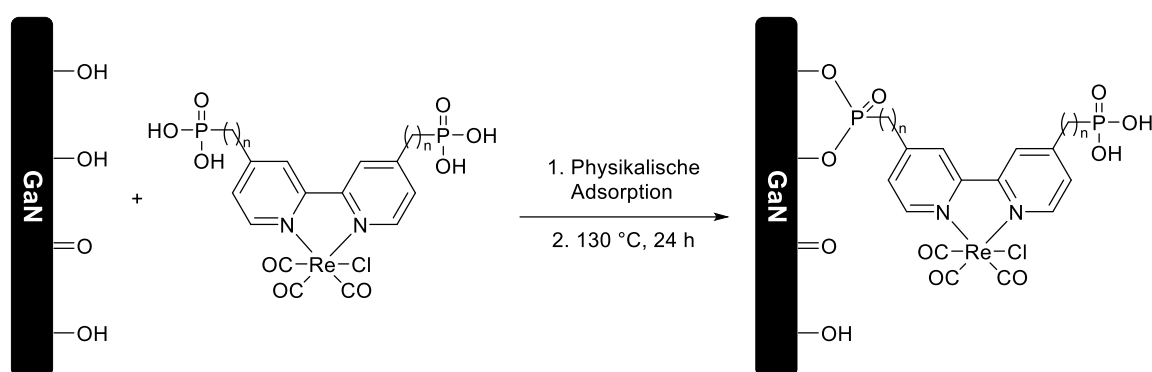
Neben SiNP sind auch Galliumnitrid-Nanowires (Galliumnitrid-Nanodrähte, GaNNWs) gut geeignet, um als Halbleiter in photokatalytisch aktiven Hybrid-Systemen eingesetzt zu werden. Eine interessante Eigenschaft dieser Materialien ist es, Licht entlang der Drahtstruktur zu leiten. Eine Anbringung Rhenium-basierter Katalysatoren zur CO₂-Reduktion auf der Oberfläche der GaNNWs und eine gleichzeitige Fixierung dieses Hybrid-Systems auf einer LED könnte also die direkte Leitung des Lichts von der LED durch die Nanowires zum Rhenium-Katalysator ermöglichen. Unter Kapitel 6.1.3 wurde

erwähnt, dass bei der gepulsten Bestrahlung zur Vermeidung lichtinduzierter Deaktivierungsprozesse der Photonenfluss des LED-Systems zu gering ist, um bei kurzen Pulslängen und niedrigen Frequenzen genug Photonen in die Reaktionslösung zu bekommen, um eine Reduktion von CO_2 zu erzielen. Bei einem LED-GaNNWs-[$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Cl}$]-System könnte der direkte, gerichtete Verlauf der Photonen entlang der Nanowires zu dem Katalysator, ohne ein Reaktionsgefäß und das Lösemittel passieren zu müssen, eine erfolgreiche Reduktion von CO_2 unter gepulster Bestrahlung und somit unter Vermeidung lichtinduzierter Deaktivierungsprozesse ermöglichen. Darüber hinaus sind die gleichen Vorteile denkbar, die schon für die Hybrid-Systeme der SiNP genannt wurden, wie beispielsweise die Erhöhung der Stabilität durch Immobilisierung auf einer Oberfläche. Die Eigenschaft des Halbleiters, durch Dotierung die Bandlücke zu beeinflussen, könnte dazu genutzt werden, den Einsatz verschiedener Elektronendonoren, wie beispielsweise Wasser, zu ermöglichen. Ein schematischer Aufbau inklusive eines denkbaren Elektronentransfers nach lichtinduzierter Anregung eines Hybrid-Systems ist in Schema 16 dargestellt.



Schema 16: Aufbau und möglicher Elektronentransfer nach photoinduzierter Anregung eines GaNNWs-[$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Cl}$] Hybrid-System.

Eine Möglichkeit, um Rhenium-basierte Katalysatoren auf der Halbleiteroberfläche anzubringen, ist die Funktionalisierung des Bipyridin-Liganden mit Phosphonat-Gruppen, die dann mit Hilfe der T-BAG-Methode (Tethering by Aggregation and Growth) kovalent auf einer GaN-Oberfläche verankert werden können (Schema 17).^[79] Hierbei wird das GaN-Substrat, dessen Oberfläche stets teilweise oxidiert vorliegt, in eine Lösung des anzubringenden Moleküls gehalten und gewartet, bis das Lösemittel verdampft. Dies führt zu einer langsamen und geordneten Physisorption der Moleküle aufgrund der Phosphonatgruppen. Anschließendes Erhitzen auf 120 – 140 °C für mehrere Stunden führt dann zu einer kovalenten Verknüpfung der zuvor adsorbierten Moleküle.



Schema 17: T-BAG-Methode zur Funktionalisierung einer GaN-Oberfläche mit einem Rhenium-Katalysator über Phosphonat-Gruppen.

7.2.1 Synthese von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Br}]$ -Phosphonat-Derivaten

Um zu überprüfen, ob die Linkerlänge zwischen Phosphonat und Bipyridin sowie die Anzahl der Phosphonatgruppen einen Einfluss auf die Qualität der Funktionalisierung und auf etwaige Elektronentransferprozesse hat, sollen verschiedene $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Cl}]$ -Derivate synthetisiert werden (Abbildung 22).

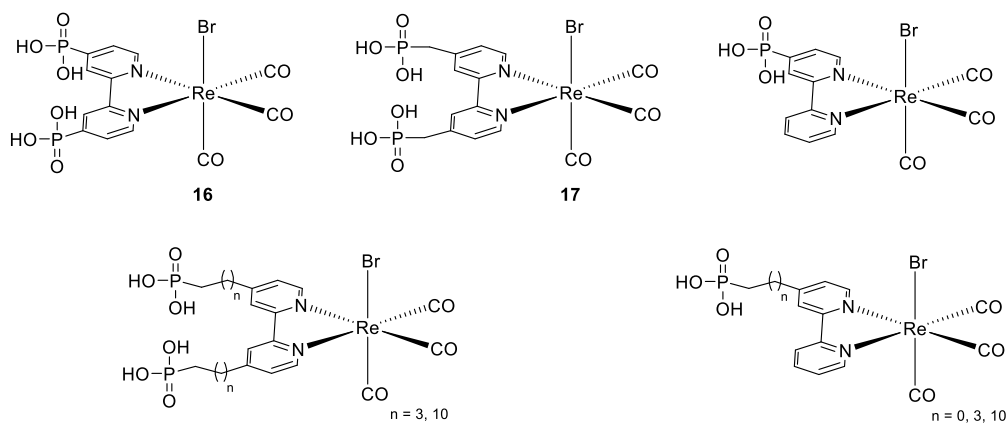
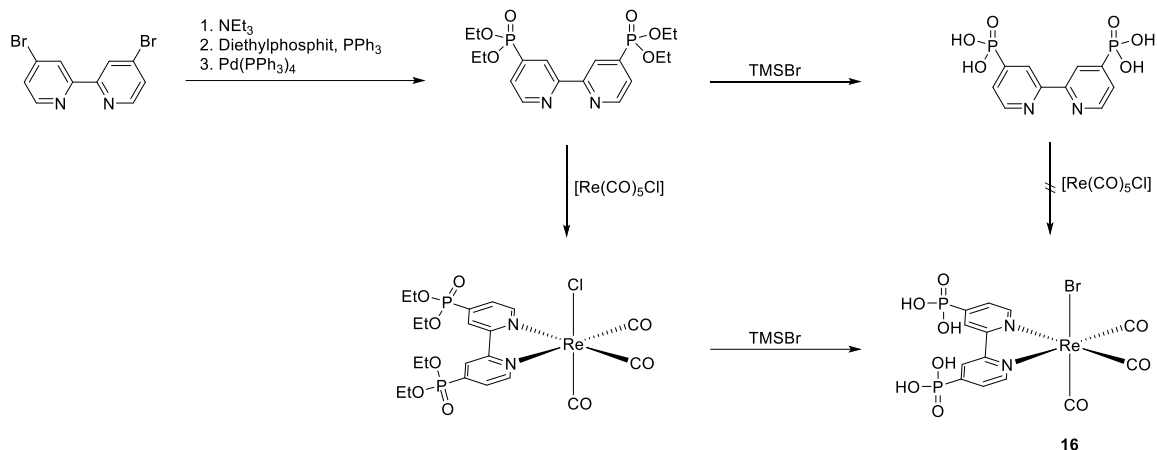


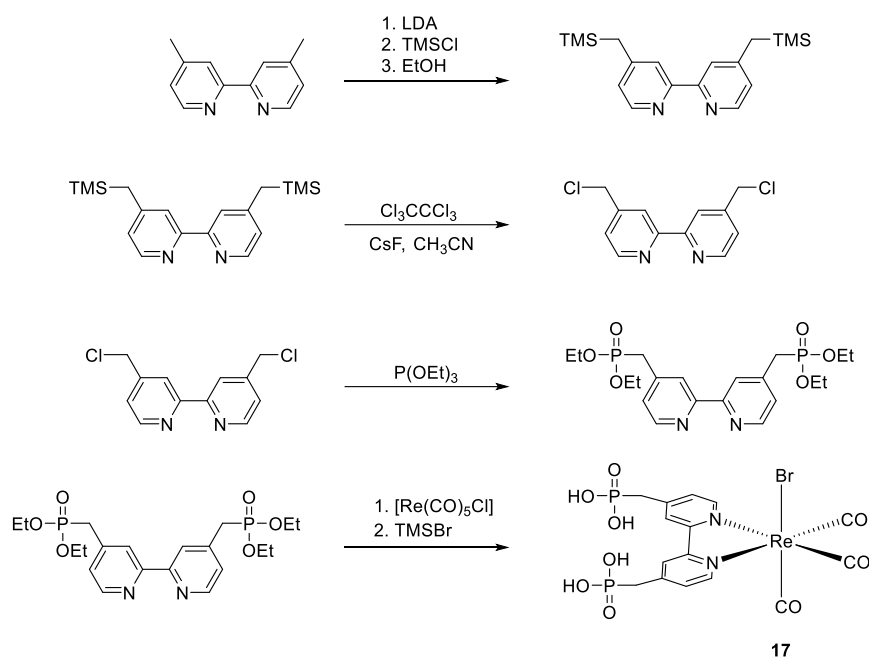
Abbildung 22: Übersicht über die geplante Bibliothek an Molekülen zur Funktionalisierung von GaN-Oberflächen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die zwei Rhenium-Komplexe **16** und **17** synthetisiert, die anschließend für die Funktionalisierung von GaN verwendet werden können. Die Synthese von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy}-(\text{PO}_3\text{H}_2)_2)\text{Br}]$ (**16**) erfolgt ausgehend von 4,4'-Dibromo-2,2'-bipyridin (Schema 18). Die erste Stufe ist die literaturbekannte Umsetzung zu Bipyridin-(PO_3Et_2)₂.^[80] Zunächst war die Synthese des Rhenium-Chloro-Komplexes geplant, indem der Phosphodiester mit Bromotrimethylsilan (TMSBr) zur entsprechenden Säure entschützt wird, mit anschließender Komplexierung von $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$. Dies war nicht erfolgreich, da die Komplexierung des Rhenium-Komplexes mit Bipyridin-(PO_3H_2)₂ nicht stattfand. Daher wurde die Reaktion des Bipyridin-Phosphodiester mit $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ durchgeführt, wodurch $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy}-(\text{PO}_3\text{Et}_2)_2)\text{Cl}]$ gebildet wird. Bei der anschließenden Entschützung mit TMSBr erfolgt jedoch, neben der gewünschten Bildung der Säuren, ein Austausch des Chloro- mit einem Bromo-Liganden. Auf diesem Weg wurde Komplex **16** erhalten (Schema 18).



Schema 18: Syntheseweg [Re(CO)₃(bpy-(PO₃H₂)₂)Br] (**16**) ausgehend von 4,4'-Dibromo-2,2'-bipyridin.^[80]

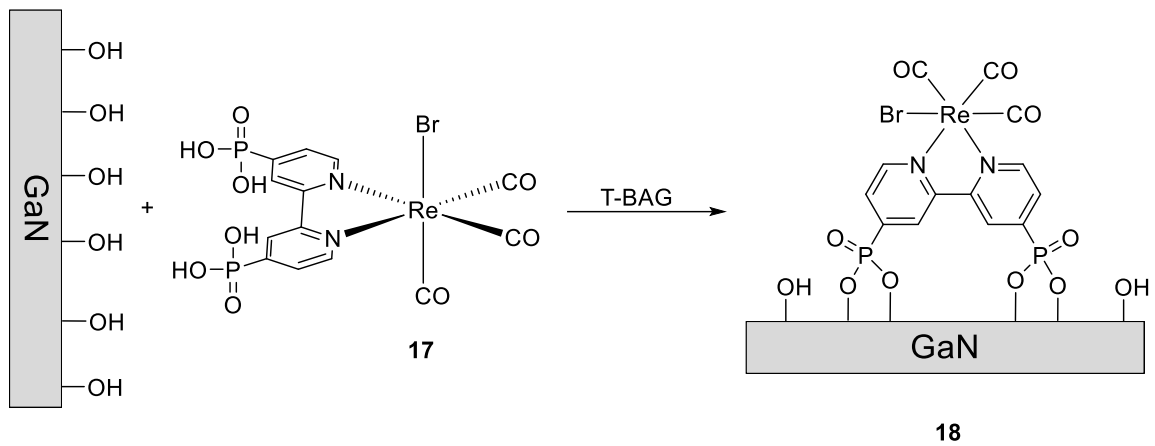
Die Synthese von [Re(CO)₃(dmb-(PO₃H₂)₂)Br] (**17**) erfolgt über eine mehrstufige Synthese ausgehend von dmb.^[81] Dabei wird zunächst dmb-(TMS)₂ durch den Einsatz von LDA, Chlorotrimethylsilan (TMSCl) und EtOH erhalten. Anschließend erfolgt die Umsetzung mit Cl₃CCCl₃ und CsF in Acetonitril zu dmb-Cl₂, welches wiederum mit P(OEt)₃ zu dmb-(PO₃Et₂)₂ reagiert. Nach der Komplexierung mit [Re(CO)₅Cl] und der Entschützung mit TMSBr erhält man den gewünschten Katalysator **17** (Schema 19).



Schema 19: Mehrstufige Synthese von [Re(CO)₃(dmb-(PO₃H₂)₂)Br] (**17**) ausgehend von dmb.^[81]

7.2.2 Funktionalisierung eines GaN-Wafers mit einem Rhenium-Komplex

Bevor die Funktionalisierung von aufwendig zu produzierenden GaNNWs erfolgen kann, wird zunächst anhand eines käuflichen GaN-Wafers mit einer (0001)-Oberfläche getestet, ob das T-BAG-Verfahren geeignet ist, um den Rhenium-Komplex **16** auf die Oberfläche anzubringen und so das Hybrid-System **18** zu erhalten (Schema 20).



Schema 20: Herstellung des Hybrid-Systems **18** mittels T-BAG-Methode.

Die Charakterisierung von **18** mittels XPS bestätigt die erfolgreiche Funktionalisierung des GaN-Wafers. Gegenüber dem unfunktionalisierten Wafer nimmt die Intensität für Rhenium, Kohlenstoff, Phosphor und Sauerstoff bei dem Hybrid-System **18** zu (Abbildung 23). Die Intensitäten der Signale für Gallium und Stickstoff nehmen dagegen ab, da der Komplex auf der Oberfläche einen abschirmenden Effekt hat.

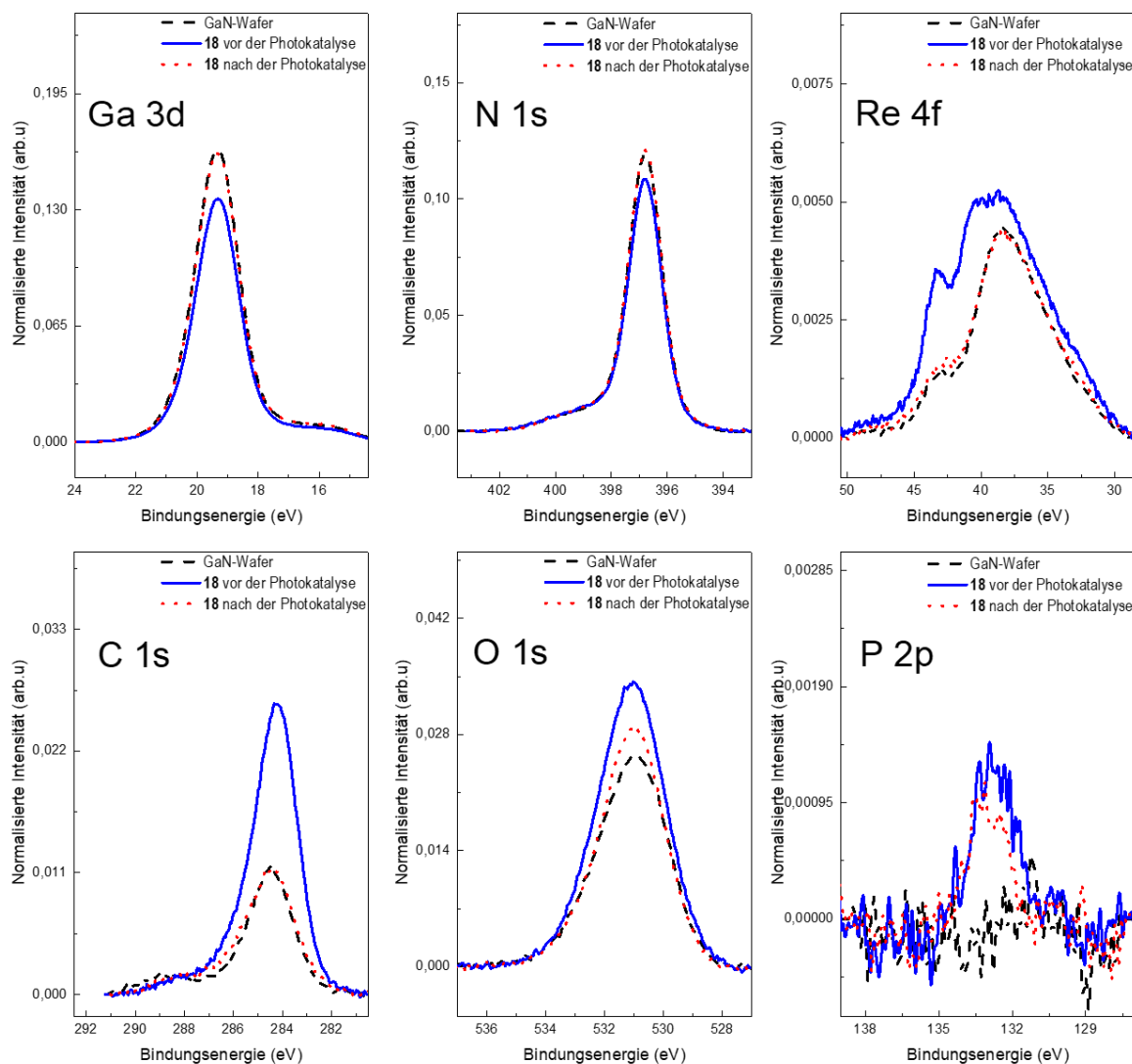


Abbildung 23: XPS-Daten des Hybrid-Systems **18**.

Das hergestellte Hybrid-System **18** wurde in einem Experiment zur photokatalytischen Reduktion von CO_2 eingesetzt. Dazu wurde der Wafer in eine CO_2 -gesättigte DMF/TEOA-Lösung ($[\text{TEOA}] = 1.7 \text{ M}$) gestellt und die Lösung für mehrere Tage bestrahlt ($\lambda = 450 \text{ nm}$). Jedoch konnten keine möglichen Reduktionsprodukte von CO_2 detektiert werden. Die Analyse des funktionalisierten Wafers mittels XPS nach dem photokatalytischen Experiment zeigt, dass die Intensitäten von Gallium, Stickstoff, Rhenium und Kohlenstoff wieder exakt dem unfunktionalisierten GaN-Wafer entsprechen (Abbildung 23). Für Sauerstoff und Phosphor sind die Intensitäten nach der Photokatalyse jedoch höher verglichen mit dem unfunktionalisierten Wafer. Der Komplex scheint also

von der Oberfläche abgespalten worden zu sein. Dabei bleiben vermutlich die Phosphonsäuren auf der GaN-Oberfläche, während der Komplex nicht mehr mit der Oberfläche verbunden ist. Der abgespaltene Komplex könnte photokatalytisch aktiv sein. Da die TONs dieser Systeme relativ gering sind und bei der Funktionalisierung der GaN-Oberfläche vermutlich nur sehr geringe Mengen des Komplexes verankert wurden, scheint die Konzentration des Katalysators aber zu gering zu sein, um mögliche Reduktionsprodukte von CO₂ detektieren zu können. Um die Abspaltung des Katalysators von der Halbleiteroberfläche in Zukunft zu vermeiden, wäre der Einsatz von verschiedenen dotierten GaN-Wafern denkbar. Zudem ist eine Verwendung anderer Analysemethoden mit geringeren Detektionsgrenzen für die Analyse der CO₂-Reduktionsprodukte nötig, da die geringe Konzentration an Katalysatormolekülen auf den Wafern vermutlich nur geringe Mengen an Produkten liefern. Für eine korrekte Bestimmung der TONs dieser Systeme ist es zudem nötig, die exakte Konzentration an Rhenium-Zentren zu analysieren.

7.3 AB-Blockcopolymere als mizellare Trägersysteme für Rhenium-basierte Photokatalysatoren

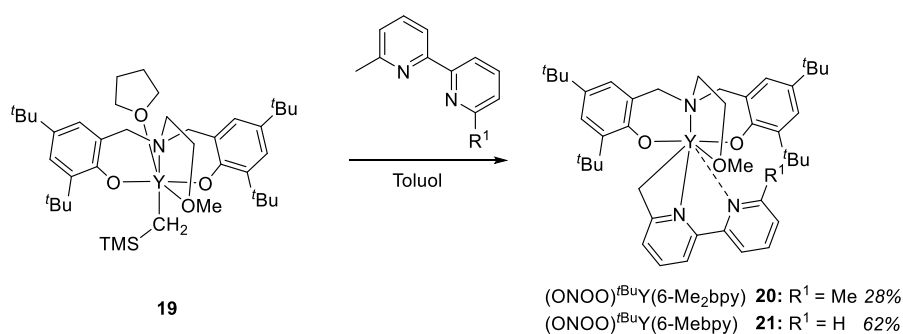
Ein weiterer wichtiger Aspekt in Bezug auf die homogene photokatalytische Reduktion von CO₂ ist es, ein möglichst ökologisch und ökonomisch vorteilhaftes Lösemittel für die Reaktion zu finden. Bekannte Standardsysteme verwenden häufig organische Lösemittel wie DMF, welche giftig und leicht entzündbar sind. Die Verwendung von Wasser als Reaktionsmedium hätte viele Vorteile, da es ungiftig ist, günstig, nicht entflammbar und auch leicht zu entsorgen. Da Rhenium-basierte Katalysatoren jedoch in der Regel nicht in Wasser löslich sind, kann es nicht ohne weiteres als Lösemittel eingesetzt werden. Eine Möglichkeit, photokatalytisch aktive Komplexe dennoch in wässrigen Systemen in Lösung zu bekommen, wäre die Nutzung von mizellaren Systemen.

Vor kurzem zeigten Rieger *et al.* wie mittels REM-GTP (Rare-Earth-Metal-Mediated Group-Transfer Polymerization) AB-Blockcopolymere gebildet werden können, die in der Lage sind in wässrigen Systemen Mizellen auszubilden.^[82] Durch eine Funktionalisierung dieser Blockcopolymere mit einem Rhenium-basierten Komplex könnte somit ein System erhalten werden, bei dem die Katalysatoren mit Hilfe der mizellaren Strukturen in

wässrigen Systemen gelöst werden können und somit die homogene photokatalytische Reduktion von CO₂ in wässrigen Lösungen ermöglichen könnte. Daher wird im Folgenden auf die Synthese solcher Rhenium-funktionalisierter Blockcopolymere eingegangen und deren Verwendung als Photokatalysatoren getestet.

7.3.1 Synthese und Charakterisierung

Die Synthese der zur Mizellbildung geeigneten AB-Blockcopolymere kann mit Hilfe Yttrium-basierter Katalysatoren, wie beispielsweise (ONOO)^{tBu}Y(CH₂TMS)(THF) (**19**), erfolgen. Diese Katalysatoren sind imstande ein AB-Blockcopolymer aus 2-Vinylpyridin (2VP) und Diethylvinylphosphonat (DEVP) zu bilden. Durch die Funktionalisierung dieser Yttrium-basierten Katalysatoren ist es möglich, die Endgruppen der entstehenden Polymere zu bestimmen, da die CH₂TMS-Gruppe, welche im Polymer die Endgruppe bildet, durch eine passende Endgruppe ersetzt werden kann. Für diesen Austausch kommen Moleküle in Frage, bei denen eine CH-Bindungsaktivierung möglich ist, weshalb *ortho*-methylierte Bipyridine verwendet wurden. Die Umsetzung von **19** mit 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (6-Me₂bpy) führt bei 60 °C innerhalb von fünf Tagen zu (ONOO)^{tBu}Y(6-Me₂bpy) (**20**) und mit 6-Methyl-2,2'-bipyridin (6-Mebpy) bei RT innerhalb von acht Stunden zu (ONOO)^{tBu}Y(6-Mebpy) (**21**) (Schema 21). Die Charakterisierung beider Komplexe erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Auffallend ist, dass bei beiden Komplexen kein THF-Molekül mehr an das Yttrium-Zentrum koordiniert. Ihre lila Farbe ist ein Hinweis auf die Koordination des zweiten Stickstoffatoms des Bipyridins an das Yttrium.^[83,84]



Schema 21: Umsetzung von **19** mit 6-Me₂bpy bzw. 6-Mebpy zu **20** bzw. **21**.^[84]

7.3.2 Homopolymerisation von 2-Vinylpyridin

Die neu synthetisierten Katalysatoren **20** und **21** wurden zunächst für die Polymerisation von 2VP eingesetzt, um die generelle Aktivität und Initiatoreffizienz zu testen und die Mikrostrukturen der hergestellten Polymere zu analysieren. Zunächst wurde der Initiationsmechanismus untersucht, also getestet, ob das Bipyridin auch tatsächlich als Endgruppe am Polymer vorliegt. Hierfür wurden ESI-MS-Messungen von oligomerem 2VP durchgeführt, die bestätigen, dass das Bipyridin die Endgruppe des Oligomers ist (Abbildung 24).^[84]

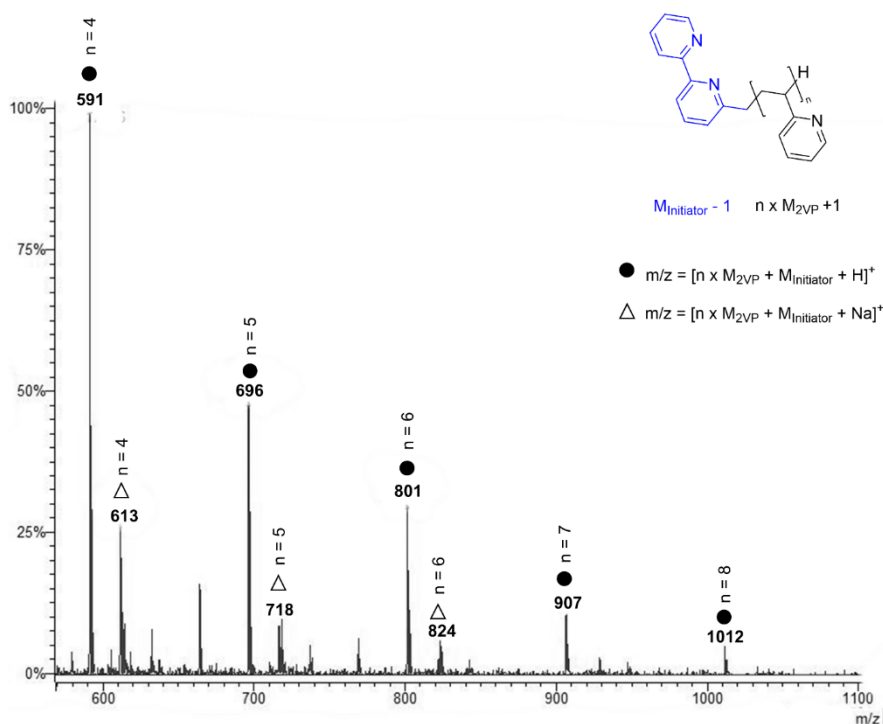


Abbildung 24: Endgruppenanalyse mittels ESI-MS. 11 μmol von Katalysator **21** und 0.38 mmol von 2VP in 2 ml Toluol bei 20 °C.^[84]

Weitere wichtige Informationen über die ablaufende Polymerisation von 2VP mit Hilfe der neu synthetisierten Katalysatoren **20** und **21** können über den Umsatz und anhand von kinetischen Parametern erhalten werden. So handelt es sich bei der Polymerisation um eine lebende Polymerisation, was durch die geringe Polydispersität ($1.05 \leq \overline{D} \leq 1.07$) und durch den linearen Zusammenhang zwischen Molmasse und Umsatz erkennbar wird (Abbildung 25, Tabelle 9). Um die Aktivität der verschiedenen Katalysatoren zu vergleichen, wird der Umsatz gegen die Zeit aufgetragen. Die Werte von **19** sind dabei literaturbekannt. **19** weist

eine Initiatoreffizienz von 0.99 auf. Es starten also 99% der Katalysatormoleküle eine Polymerisation.^[85] Da hierbei der Großteil der Moleküle aktiv sind, sind die TOF und die normalisierte TOF (TOF*) nahezu identisch. **20** und **21** besitzen eine geringere Initiatoreffizienz und daher niedrigere TOFs als **19**. Durch die Anbringung der Bipyridin-Gruppe ändert sich die TOF* jedoch nicht, da diese durch den Propagationsschritt bestimmt wird, der nur vom Metall und dem Liganden beeinflusst wird. Diese sind jedoch in allen Komplexen identisch. Vergleicht man nur **20** und **21** zeigt sich, dass **21** eine höhere TOF aufweist, da die Initiatoreffizienz höher ist (Abbildung 25, Tabelle 9).^[84]

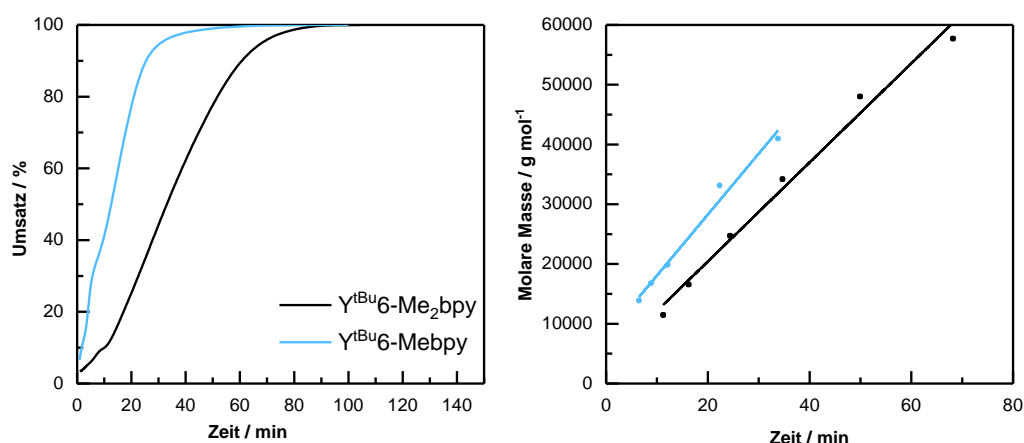


Abbildung 25: Links: Katalytische Aktivität von **20** (schwarz) und **21** (blau) ([Kat.] = 135 µmol, [2VP] = 27 mmol, V(Toluol) = 20 ml, T = 25 °C). Rechts: Lineares Wachstum der absoluten Molmassen (gemessen mittels GPC) als Funktion des Umsatzes (gravimetrisch bestimmt). YtBu6-Me2bpy = **20**; YtBu6-Mebpy = **21**.^[84]

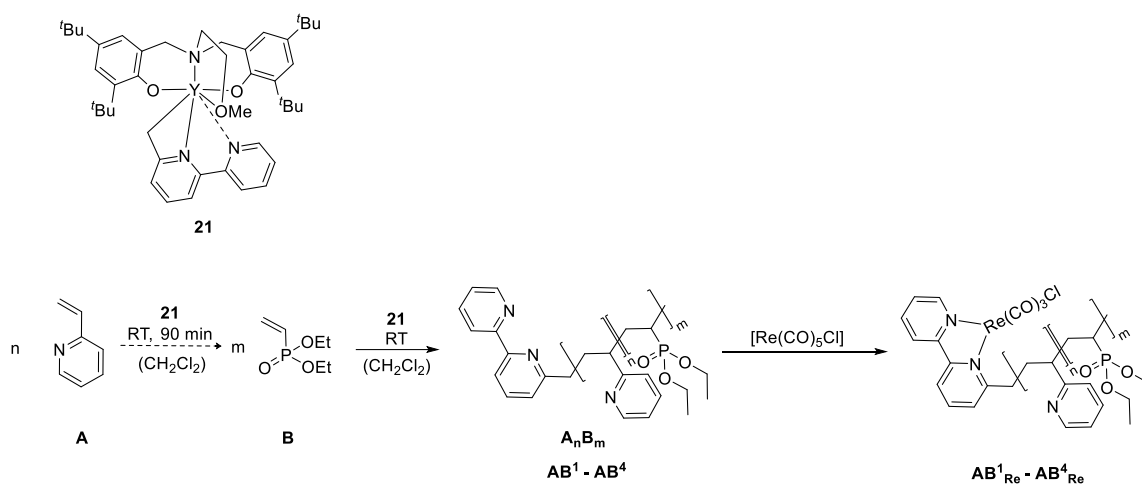
Tabelle 9: Ergebnisse aus der Polymerisation von 2VP mit Katalysator **19** - **21**. [a] Reaktionen mit [2VP] = 2.7 mmol, [2VP]/[Kat.] = 200/1, 25 °C, in 2 ml Lösemittel, Umsatzbestimmung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, M_{n,GPC} als absolute molare Masse durch GPC (gekoppelt mit einem Triple Detektor) in DMF ermittelt. [b] M_{n,theo} berechnet durch M_{n,theo} = M_{2VP} · (([2VP]/[Kat.] · Umsatz). [c] Polydispersität, berechnet mittels M_{w,GPC}/M_{n,GPC} (gemessen via GPC). [d] I = M_{n,theo}/M_{n,GPC} nach Beendigung der Reaktion. [e] TOF* = TOF/I*, [h⁻¹] normalisierte TOF für aktive Metallzentren, I* = durchschnittliches I am Punkt der größten Steigung der Reaktion. [f] Parameter berechnet mit den Reaktionsbedingungen von Abbildung 25, [h⁻¹].^[84]

Nr.	Kat.	Zeit [min]	Umsatz [%]	M _{n,theo} ^[b] [10 ⁴ g/mol]	M _{n,GPC} [10 ⁴ g/mol]	Đ ^[c]	I ^[d]	I* ^[e,f]	TOF ^[f]	TOF* ^[e]
1 ^[85]	19	120	99	2.2	2.2	1.01	0.99	0.99	1100	1100
2	20	134	99	1.8	7.6	1.07	0.24	0.24	220	920
3	21	143	99	2.3	4.6	1.05	0.54	0.46	470	1000

7.3.3 Herstellung von 2VP-DEVP-Blockcopolymeren

Da Katalysator **21** eine höhere Aktivität und Initiatoreffizienz als **20** bei der Polymerisation von 2VP aufweist, wurde dieser für die Herstellung der AB-Blockcopolymeren verwendet.

Bei der Synthese des Blockcopolymeres muss darauf geachtet werden, dass der erste Block aus dem Monomer besteht, welches schwächer am Metallzentrum koordiniert. Da die Synthese eines 2VP-DEVP-Blockcopolymeres geplant ist, muss also zunächst 2VP polymerisiert werden und anschließend DEVP zur Reaktionslösung hinzugegeben werden, da die intrinsische Koordinationsstärke von DEVP größer als die von 2VP ist (Schema 22).^[86] Die Zusammensetzung der Blockcopolymeren kann durch die Menge an jeweiligem Monomer beeinflusst werden. Es wurden zwei Blockcopolymeren mit hohen molaren Massen hergestellt, die sich in ihrer jeweiligen Zusammensetzung unterscheiden (Tabelle 10, **AB¹** und **AB²**). **AB¹** enthält einen größeren 2VP-Block, während **AB²** einen größeren DEVP-Block enthält. **AB³** und **AB⁴** sind Blockcopolymeren mit geringen molaren Massen, die sich auch wieder in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Die so erhaltenen 2VP-DEVP-Blockcopolymeren zeigen eine monomodale Verteilung und eine geringe Molmassenverteilung ($\mathcal{D} < 1.05$) (Tabelle 10).^[84]



Schema 22: Herstellung der AB-Blockcopolymeren (A = 2VP, B = DEVP) mittels **21** mit anschließender Komplexierung von $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$.^[84]

Tabelle 10: Herstellung der AB-Blockcopolymeren (A = 2VP, B = DEVP) mittels **21** und anschließende Komplexierung von $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$. [a] $[\text{Kat.}] = 42.8 \mu\text{mol}$, 2.0 ml CH_2Cl_2 , RT. [b] $[\text{A}] = [2\text{VP}]/[\text{Kat.}]$, $[\text{B}] = [\text{DEVP}]/[\text{Kat.}]$. [c] Bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. [d] $M_{n,\text{GPC,A}} = \text{absolute molare Masse von Block A, bestimmt mittels GPC (mit Triple Detektor) in DMF, } M_{n,\text{theo}} = M_{2\text{VP}} \cdot (([2\text{VP}]/[\text{Kat.}]) \cdot \text{Umsatz})$ in Klammern angegeben. [e] Berechnet mit Hilfe von $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie. [f] Ermittelt aus der Zusammensetzung des Polymers und $M_{n,\text{GPC,A}}$. [g] Bestimmt mittels GPC (M_w/M_n der Blockcopolymeren). [h] Berechnet mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. [i] Ermittelt mit DLS, die Mizellengröße ist als hydrodynamischer Durchmesser angegeben.^[84]

Polymer/ Kat. Nr.	Feed ^[b] [A]/[B]	Umsatz _A [%] ^[c]	$M_{n,\text{GPC,A}}$ ^[d] [10 ³ g/mol]	Umsatz _B [%] ^[e]	$M_{n,\text{NMR,AB}}$ ^[f] [10 ³ g/mol]	\bar{D}_{AB} ^[g]	$A_{\text{eq}}/$ B_{eq} ^[h]	D_h [nm] ^[i]	$D_{h, \text{Re}}$ [nm] ^[i]
AB¹/AB¹_{Re}	90/95	99	31.3 (9.6)	74	70.2	1.03	300/235 (1:0.79)	66 ± 3	62 ± 1
AB²/AB²_{Re}	60/110	99	23.5 (6.3)	70	68.3	1.05	220/275 (1:1.24)	60 ± 2	60 ± 1
AB³/AB³_{Re}	25/25	99	11.8 (2.1)	79	25.2	1.04	110/80 (1:0.80)	36 ± 2	33 ± 1
AB⁴/AB⁴_{Re}	20/50	99	9.6 (2.1)	86	37.5	1.03	90/170 (1:1.89)	41 ± 1	38 ± 3

Die synthetisierten 2VP-DEVP-Blockcopolymeren **AB¹ – AB⁴** wurden auf ihre Fähigkeit der Mizellbildung untersucht. Dafür wurden die Blockcopolymeren in Wasser gelöst und mittels DLS untersucht. Die Messungen zeigen eine unimodale Form und enge Größenverteilung der Mizellen (Abbildung 26, links). Laut Literatur wird bei 2VP-DEVP-Blockcopolymer-Mizellen der hydrophobe P2VP-Block im Kern der Mizellen von der wässrigen Umgebung durch das hydrophile Segment PDEVP abgeschirmt.^[87] Die Durchmesser der Mizellen liegen bei 60 – 66 nm für **AB¹** und **AB²**, bzw. bei 36 – 41 nm für **AB³** und **AB⁴**. Somit korreliert die Größe der Mizellen mit der molaren Masse der Blockcopolymeren. Dabei hat nur die Länge der Polymere einen Einfluss auf die Größe der Mizellen, nicht jedoch ihre Zusammensetzung.^[84]

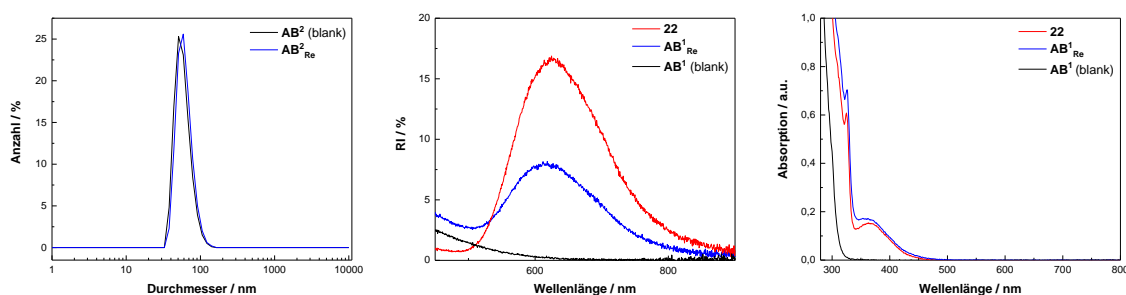


Abbildung 26: Links: DLS-Spektrum der Mizellen von 2.5 wt%-Lösungen von **AB²** (schwarz) und **AB²_{Re}** (blau) in Wasser. Mitte: PL-Spektrum von Katalysator **22** (0.15 mM in DMF, rot), **AB¹** (3.20 mg in 2 ml DMF, schwarz) und **AB¹_{Re}** (3.24 mg in 2 ml DMF, blau). Rechts: UV/Vis-Spektrum von **22**, **AB¹** und **AB¹_{Re}**. Für die Messung der PL- und UV/Vis-Spektren wurden je die gleiche Probenlösung verwendet. Alle weiteren Blockcopolymeren und Rhenium-Blockcopolymeren zeigen analoges Verhalten und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

7.3.4 Synthese von Rhenium-Bipyridin-funktionalisierten Blockcopolymeren

Bisher konnte gezeigt werden, dass es möglich ist Bipyridin-funktionalisierte 2VP-DEVP-Blockcopolymeren herzustellen, die in der Lage sind in wässrigen Systemen Mizellen zu bilden. Der nächste Schritt in Richtung photokatalytisch aktivem System ist nun die Koordination von Rhenium an die Bipyridin-Einheit. Dafür wurden die synthetisierten Blockcopolymeren $\mathbf{AB}^1 - \mathbf{AB}^4$ mit $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ umgesetzt, um eine $[\text{Re}(\text{CO})_3(6\text{-Mebpy})\text{Cl}]$ -Einheit als Endgruppe der Polymere zu erhalten (Schema 22). Die Emissions- und Absorptionsspektren der daraus resultierenden Re-2VP-DEVP-Blockcopolymeren $\mathbf{AB}^1_{\text{Re}} - \mathbf{AB}^4_{\text{Re}}$ wurden mit dem mononuklearen Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_3(6\text{-Mebpy})\text{Cl}]$ (**22**, Abbildung 27) verglichen (Abbildung 26, mitte und rechts). PL-spektroskopische Messungen zeigen, dass sowohl der mononukleare Katalysator **22**, als auch die funktionalisierten Polymere $\mathbf{AB}^1_{\text{Re}} - \mathbf{AB}^4_{\text{Re}}$ ein Emissionsmaximum bei 620 nm aufweisen. Blockcopolymeren ohne komplexiertes Rhenium zeigen dagegen keine Emission. Auch UV/Vis-Messungen zeigen ähnliches Absorptionsverhalten von **22** und $\mathbf{AB}^1_{\text{Re}} - \mathbf{AB}^4_{\text{Re}}$ mit Absorptionsmaxima bei etwa 325 nm und 365 nm. $\mathbf{AB}^1 - \mathbf{AB}^4$ absorbieren nicht bei diesen Wellenlängen. Die Blockcopolymeren $\mathbf{AB}^1_{\text{Re}} - \mathbf{AB}^4_{\text{Re}}$ weisen also alle charakteristischen Merkmale einer $[\text{Re}(\text{CO})_3(6\text{-Mebpy})\text{Cl}]$ -Einheit auf, was auf eine erfolgreiche Komplexbildung schließen lässt. Die Reaktion von $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ mit einem 2VP-DEVP-Blockcopolymer ohne Bipyridin als Endgruppe führt ebenfalls zu keinen charakteristischen Signalen bei PL- und UV/Vis-spektroskopischen Messungen. Die Komplexbildung von $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ findet also an der Bipyridin-Endgruppe statt. DLS-Messungen zeigen, dass $\mathbf{AB}^1_{\text{Re}} - \mathbf{AB}^4_{\text{Re}}$ erfolgreich Mizellen in Wasser bilden. Die Durchmesser der Mizellen unterscheiden sich dabei nicht von den unfunktionalisierten Polymeren $\mathbf{AB}^1 - \mathbf{AB}^4$ (Abbildung 26, links, Tabelle 10). Die Mizellen von $\mathbf{AB}^1_{\text{Re}} - \mathbf{AB}^4_{\text{Re}}$ in Wasser weisen dabei die gleichen Absorptionseigenschaften wie in DMF auf. DLS-Messungen zeigen jedoch, dass in DMF keine Mizellbildung stattfindet.^[84]

7.3.5 Einsatz der Re-Blockcopolymeren als Photokatalysatoren

Um die photokatalytischen Eigenschaften der erfolgreich synthetisierten Blockcopolymeren $\mathbf{AB}^1_{\text{Re}} - \mathbf{AB}^4_{\text{Re}}$ zu testen, wird die Reaktion unter Bedingungen durchgeführt, die in der Literatur im Allgemeinen als Standard angesehen werden, und dann mit dem

mononuklearen Katalysator **22** verglichen. Dies soll Aufschluss über den Einfluss der Blockcopolymere auf die katalytische Leistungsfähigkeit geben. Zunächst werden jedoch die mononuklearen Komplexe **1**, **2**, **22** und **23** untereinander verglichen (Abbildung 27), um den Einfluss der Methylgruppen am Bipyridin auf die Photokatalysatoren zu testen. Dazu werden 0.1 mM DMF/TEOA-Katalysatorlösungen bei 450 nm mit LEDs bestrahlt.^[84]

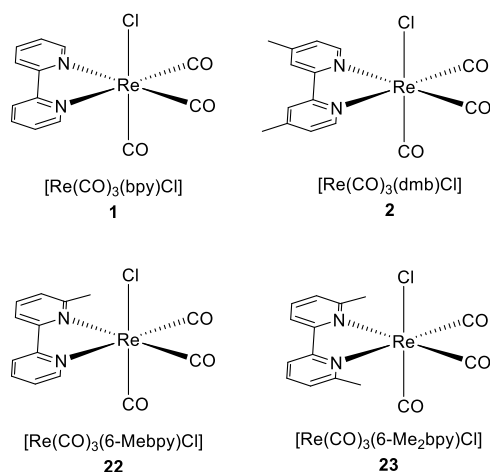


Abbildung 27: Struktur von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Cl}]$ (**1**), $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dmb})\text{Cl}]$ (**2**), $[\text{Re}(\text{CO})_3(6\text{-Mebpy})\text{Cl}]$ (**22**) und $[\text{Re}(\text{CO})_3(6\text{-Me}_2\text{bpy})\text{Cl}]$ (**23**).^[84]

Die Katalyseexperimente bestätigen die Beobachtung von Kapitel 6.1.2, wonach die Methylgruppen an Position 4 und 4' des Bipyridins einen negativen elektronischen Einfluss auf das System haben, wodurch die erzielte TON von **2** geringer ist als die TON von **1**. Erstaunlicherweise scheinen die Methylgruppen an Position 6 und 6' des Bipyridins die katalytische Performance dagegen nicht zu beeinflussen. Die erreichten TONs von **22** und **23** entsprechen der TON von **1** (Abbildung 28).^[84]

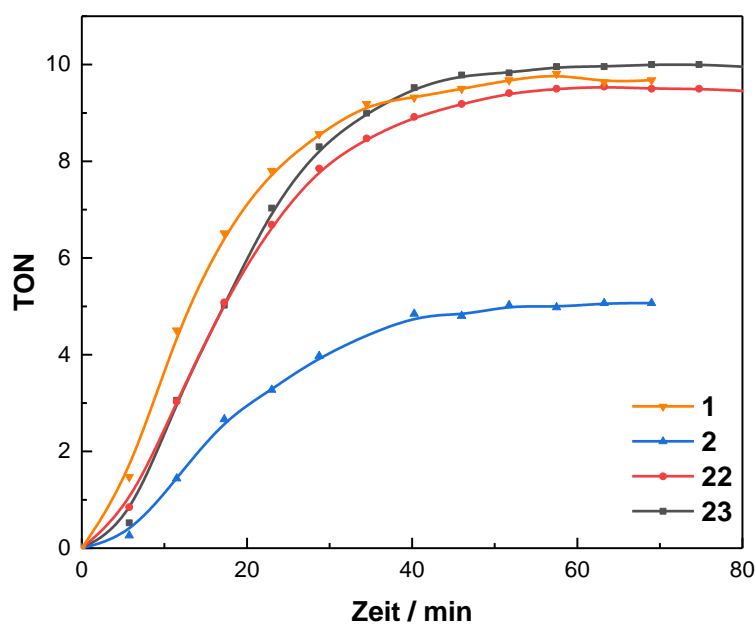


Abbildung 28: Entwicklung der TON (CO) während der photokatalytischen Reduktion von CO₂ unter Verwendung von **1**, **2**, **22**, **23**. Reaktionsbedingungen: Bestrahlung ($\lambda = 450$ nm) CO₂-gesättigter DMF/TEOA-Lösung ([TEOA] = 1.7 M) mit 0.1 mM Katalysator.^[84]

Die katalytische Performance der synthetisierten Blockcopolymeren **AB¹Re** – **AB⁴Re** wurde mit dem entsprechenden polymerfreien Analogon **22** verglichen (Abbildung 29). Hierbei liegen die Blockcopolymeren nicht in mizellarer Form vor, da in DMF keine Mizellbildung stattfindet. Die Katalyseexperimente mit **AB¹Re** – **AB⁴Re** und **22** wurden unter leicht veränderten Bedingungen als die Experimente mit den Komplexen **1**, **2**, **22** und **23** durchgeführt (geringere TEOA-Konzentration, kleineres Reaktionsvolumen), wodurch insgesamt geringere TONs erzielt wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Länge des Blockcopolymeren mit der katalytischen Leistungsfähigkeit korreliert, längere Ketten (**AB¹Re** und **AB²Re**) führen zu höheren TONs als kürzere Ketten (**AB³Re** und **AB⁴Re**). Generell wird mit allen verwendeten Blockcopolymeren eine höhere TON erzielt als mit **22**. Eine Erklärung könnte die Struktur der Blockcopolymeren in DMF sein. So liegen diese möglicherweise als Knäuel vor und schirmen den aktiven Rhenium-Kern somit vor negativen Einflüssen, wie beispielsweise freien Radikalen, ab. Je länger die Polymerkette ist, desto stärker wäre dieser Effekt. Verwendet man eine Lösung aus gleichen Teilen von **22** und einem AB-Blockcopolymer ohne Bipyridin als Endgruppe wird die katalytische

Performance von **22** nicht beeinflusst. Die positiven Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren scheint als nur durch die Anbringung des Katalysators an das Polymer erreicht werden zu können. Bei allen durchgeführten photokatalytischen Experimenten war CO das einzige Reduktionsprodukt von CO₂, das mittels GC-Messungen detektiert wurde. Auch durch die Überprüfung der Reaktionslösung nach jedem Experiment mittels ¹H-NMR-Spektroskopie wurde weder Methanol, Ameisensäure oder Formaldehyd, noch Ethanol oder eine Pyridin-Spezies detektiert. CO scheint das einzige Reduktionsprodukt zu sein und es finden keine Zersetzungsprozesse des P2VPs und des PDEVPs statt. Experimente, bei denen entweder kein Katalysator verwendet wurde oder ohne Licht, TEOA oder CO₂ gearbeitet wurde, zeigten keine CO-Bildung.^[84]

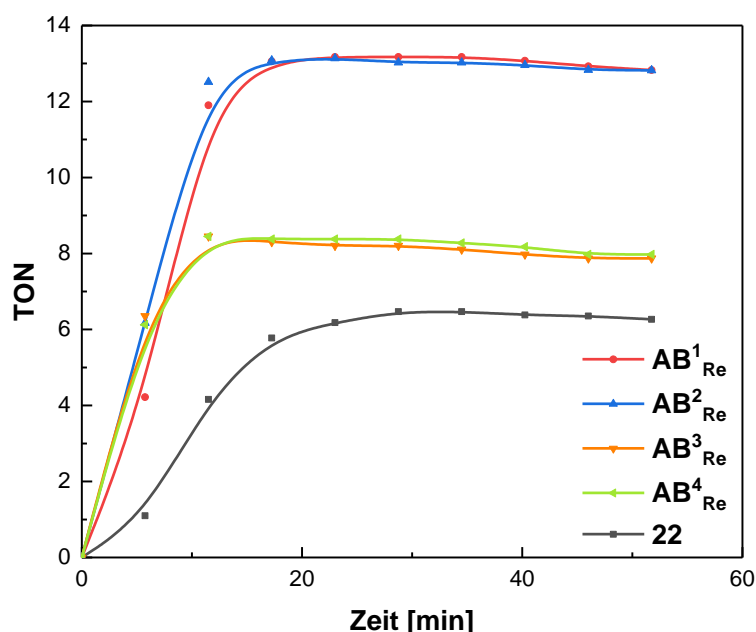


Abbildung 29: Entwicklung der TON (CO) während der photokatalytischen Reduktion von CO₂ unter Verwendung von AB¹_{Re} – AB⁴_{Re} und **22**. Reaktionsbedingungen: Bestrahlung ($\lambda = 450$ nm) CO₂-gesättigten DMF/TEOA-Lösung ([TEOA] = 1.2 M) mit 0.1 mM Katalysator.^[84]

Um die Eigenschaft der Mizellbildung der Blockcopolymeren für die photokatalytische Reduktion von CO₂ zu nutzen und somit Wasser als Lösemittel verwenden zu können, wurden Experimente in wässrigen Systemen durchgeführt. Jedoch findet bei der Reaktion in reinem Wasser mit Katalysator AB¹_{Re} keine Reduktion von CO₂ statt. Die Bildung von

Mizellen scheint also keine Möglichkeit zu sein, Wasser als Reaktionsmedium in der homogenen photokatalytischen Reduktion von CO₂ zu nutzen. Durch die Verwendung von DMF/H₂O-Lösungen in verschiedenen Verhältnissen zeigt sich, dass bei einem Verhältnis von 1:1 die Umsetzung von CO₂ fast vollständig unterdrückt wird (Tabelle 11). Ab einem Verhältnis von DMF zu Wasser von 3:1 beeinflusst die Anwesenheit von Wasser den katalytischen Prozess nicht mehr. DLS-Messungen zeigen, dass in DMF/H₂O-Lösungen keine Mizellbildung stattfindet. Generell sind die erzielten TONs beim Einsatz von **AB¹Re** jedoch auch hier höher als mit **22**, der zuvor beobachtete Trend ist also auch unter diesen Bedingungen sichtbar.^[84]

Tabelle 11: Entwicklung der TON (CO) während der photokatalytischen Reduktion von CO₂ in verschiedenen Verhältnissen einer DMF/H₂O-Lösung mit Katalysator **22** und **AB¹Re**. Reaktionsbedingungen: Bestrahlung ($\lambda = 450$ nm) CO₂-gesättigten DMF/TEOA-Lösung ([TEOA] = 1.2 M) mit 0.1 mM Katalysator.^[84]

DMF/H ₂ O	TON (CO) 22	TON (CO) AB¹Re
0 / 1	0.0	0.0
1 / 1	0.6	2.1
3 / 1	6.2	12
1 / 0	6.5	13

7.4 Fazit

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen drei neue Hybrid-System-Klassen herzustellen. Eine davon stellen mit Rhenium-Komplexen funktionalisierte SiNP dar. Die erfolgreiche Synthese dieser Systeme und erste vielversprechende photokatalytische Experimente sind jedoch nur der Grundstein für weitere Untersuchungen. Eine detaillierte Analyse der auftretenden elektronischen Prozesse ist nötig, um zu verstehen wie das ganze Potential dieser Systeme ausgeschöpft werden kann. Insbesondere eine Variation des Elektronendonors und der Bestrahlungsparameter könnten von Vorteil sein.

Die Ergebnisse zu den funktionalisierten GaN-Wafern stellen ebenfalls nur einen ersten Schritt auf diesem Forschungsgebiet dar. Die Synthese verschiedener Rhenium-Derivate für die Funktionalisierung der Halbleiteroberfläche, die Etablierung der Funktionalisierungsmethode sowie die Variation der Reaktionsparameter bei der Photokatalyse müssen in Zukunft durchgeführt werden, um schließlich ein

photokatalytisch aktives Hybrid-System zu erhalten. Ist dies geschehen, könnte die Herstellung funktionalisierter GaNNWs folgen, um die Erkenntnisse der Vorteile gepulster Bestrahlung (siehe Kapitel 6.1) auf die Hybrid-Systeme anzuwenden.

Die Synthese von AB-Blockcopolymeren, die als Endgruppe ein photokatalytisch aktiven Rhenium-Komplex tragen, verlief ebenfalls erfolgreich. Leider hilft die Mizellbildung dieser Systeme nicht, Wasser als Lösemittel bei der photokatalytischen Reduktion von CO₂ einzusetzen. Nichtsdestotrotz lässt sich mit diesen Systemen eine höhere Katalysatorstabilität erreichen, verglichen mit den jeweiligen Rhenium-Katalysatoren, die nicht an einer Polymerkette angebracht sind. Nähere Untersuchungen auf diesem Gebiet, welche die Gründe dieses positiven Effekts aufdecken, sind nötig, um diese Systeme gezielt weiterentwickeln zu können.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Erschließung von CO₂ als Rohstoffquelle zur klimaneutralen Energiegewinnung hat großes Potential. Insbesondere die photokatalytische Reduktion von CO₂ ist ein vielversprechender Ansatz. Jedoch sind geringe Langzeitstabilitäten der bisher entwickelten Katalysatorsysteme der Grund, weshalb sie in industriellem Maßstab nicht eingesetzt werden. Daher wurde in dieser Arbeit nach Möglichkeiten gesucht Deaktivierungsprozesse bei photokatalytischen Reaktionen zu unterdrücken bzw. durch die Synthese verschiedener Hybrid-Systeme eine Leistungssteigerung zu erreichen.

Die Standard-Systeme für die homogene photokatalytische Reduktion von CO₂ sind Rhenium-basierte Komplexe der Form [Re(CO)₃(bpy)Cl] und deren Derivate. Seit über 30 Jahren dient diese Katalysatorgruppe zur Erforschung grundlegender mechanistischer Prozesse bei der photokatalytischen Reduktion von CO₂, der Katalysezyklus ist daher auch weitgehend verstanden. Ausgehend von der einfach reduzierten Katalysator-Spezies (OER-Spezies) können lichtinduzierte Deaktivierungsprozesse stattfinden. In dieser Arbeit konnte zum ersten Mal die zeitlich abhängige Strukturierung des Photonenflusses dazu genutzt werden die TON und TOF dieser Systeme zu erhöhen, indem lichtinduzierte Deaktivierungsprozesse unterdrückt wurden. Die Anwendung gepulster Bestrahlung ermöglicht die Anregung des Grundzustandes in den ³MLCT-Zustand, vermeidet aber weitestgehend die Bestrahlung der OER-Spezies. Berechnungen zufolge sollten die verwendeten Lichtpulse eine Pulslänge von weniger als 1 ns besitzen und eine Frequenz von 33 Hz nicht überschreiten. Die Verwendung eines gepulsten LED-Systems führte nicht zu der Unterdrückung lichtinduzierter Deaktivierungsprozesse, da der Photonenfluss bei den gewünschten kurzen Lichtpulsen nicht hoch genug war. Jedoch konnte die Erkenntnis gewonnen werden, dass die Lichtintensität maßgeblich zur Deaktivierung des Katalysators beiträgt, wohingegen der Photonenfluss als limitierender Parameter für die Reaktionsrate verantwortlich ist. Durch die Nutzung eines Lasersystem mit einer Pulslänge von 10 ns und einer Frequenz von 20 Hz konnte ein System erhalten werden, welches über 200 h lang aktiv war. Kontinuierliche Bestrahlung mit LEDs führte hingegen bereits nach 1 h zur vollständigen Deaktivierung des Katalysatorsystems. Vergleicht man die TONs eines 30 ps-Lasers, eines 10 ns-Lasers und kontinuierlicher Bestrahlung mittels LEDs nach 6 h

Bestrahlungsdauer, wobei der 30 ps-Laser die höchste Lichtintensität aufweist und das kontinuierliche LED-Setup die geringste, zeigt sich, dass kürzere Pulslängen zu höheren TONs führen. Lichtinduzierte Deaktivierungsprozesse konnten also durch die Verwendung gepulster Bestrahlung unterdrückt werden.

Ein weiterer Deaktivierungsprozess bei Rhenium-basierten Photokatalysatoren geht von dem in der Literatur häufig verwendeten Elektronendonator TEOA aus. Die Radikale, die nach der Übertragung eines Elektrons von TEOA auf den Katalysator entstehen, haben einen negativen Effekt auf die Katalysatorstabilität. TEOA hat, neben der Funktion als Elektronendonator, auch die Aufgabe als Base oxidierte TEOA-Radikale zu deprotonieren, um eine Rückreaktion zu vermeiden. Als Alternative zu TEOA konnte DBU für die Funktion als Base in homogenen photokatalytischen Systemen zur CO₂-Reduktion präsentiert werden. Der Einsatz von DBU ermöglicht eine Verringerung der TEOA-Konzentration bei gleichzeitiger Steigerung der photokatalytischen Performance. Auch bei Re(I)/Ru(II)-Systemen in einer DMF/BNAH/TEOA-Lösung, bei dem TEOA nicht als Elektronendonator, sondern nur als Base wirkt, führt eine Substitution von TEOA durch DBU zu deutlich höheren TONs. Es konnte also gezeigt werden, dass der Einsatz aliphatischer Amine wie TEOA negative Auswirkungen auf die Katalysatorstabilität hat, welche durch den Einsatz von DBU zumindest teilweise vermieden werden können.

Sowohl der Einsatz gepulster Bestrahlung, als auch die Verwendung von DBU zur Leistungssteigerung photokatalytischer Prozesse wurde in dieser Arbeit mit Rhenium-basierten Standard-Systemen durchgeführt. Die Ergebnisse sollten zudem sowohl für komplexere Katalysatorstrukturen gelten, als auch für Hybrid-Systeme, bei denen Rhenium-Komplexe als Katalysatoren zum Einsatz kommen. Daher sollte in zukünftigen Studien der Einfluss dieser Methoden auf Systeme untersucht werden, die unter Standardbedingungen hohe Stabilitäten aufweisen, wie beispielsweise trinukleare Re(I)/Ru(II)/Re(I)-Komplexe. Auch die Entwicklung neuer Hybrid-Systeme, die einen Einsatz von aliphatischen Aminen als Elektronendonoren vermeiden könnten, scheint auf Basis der hier erhaltenen Resultate sinnvoll.

Einen ersten Schritt in diese Richtung konnte in dieser Arbeit durch die Funktionalisierung von SiNP mit Rhenium-basierten Katalysatoren erreicht werden. Hierfür wurden zunächst

drei verschiedene Vinyl-Bipyridin-Spezies synthetisiert, die sich nur durch die Linkerlänge zwischen aromatischem System und Vinyl-Gruppe unterscheiden. Diese konnten mit Hilfe von $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ zu $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{vinyl-bpy})\text{Cl}]$ umgesetzt und anschließend mittels Hydrosilylierung auf die Oberfläche von SiNP angebracht werden. Erste photokatalytische Experimente deuten auf höhere Stabilitäten des Hybrid-Systems im Vergleich zu den homogenen Katalysatoren bei der Verwendung einer Ethylgruppe als Linker hin, wohingegen längere Linker geringere TONs als ihre homogenen Analogen aufweisen. Diese Daten müssen in zukünftigen Experimenten jedoch verifiziert werden. Außerdem sollte der Einfluss unterschiedlicher Bestrahlungswellenlängen, Elektronendonoren und Partikelgrößen auf die photokatalytische Performance untersucht werden. Zudem ist die Anbringung von binuklearen Re(I)/Ru(II)-Komplexen auf die Oberfläche denkbar. Auch müssen die elektronischen Prozesse, die bei dem Einsatz der Hybrid-Systeme für photokatalytische Reaktionen stattfinden, noch näher untersucht werden, um einen tieferen Einblick in die Mechanismen dieser Reaktionen zu erhalten.

Ein weiteres Hybrid-System bestehend aus einem Rhenium-Komplex und einem Halbleiter wurde durch die Verknüpfung von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy}-(\text{PO}_3\text{H}_2)_2)\text{Br}]$ mit einer GaN-Oberfläche mit Hilfe der T-BAG-Methode erreicht. Erste Experimente zur photokatalytischen Reduktion von CO_2 führten jedoch zu keinem Umsatz. XPS-Messungen offenbarten, dass der Rhenium-Komplex sich nach der Reaktion nicht mehr auf der Oberfläche des GaN-Wafers befand. Daher muss, beispielsweise durch passende Dotierung des GaN, ein Hybrid-System gefunden werden, welches unter photokatalytischen Bedingungen stabil ist. Zudem ist die Synthese verschiedener Rhenium-Komplexe mit unterschiedlicher Anzahl an Phosphonatgruppen und Linkerlängen zwischen Bipyridin und der Säuregruppe wünschenswert, um die Auswirkungen dieser Variationen auf die katalytischen Eigenschaften der Hybrid-Systeme zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals 2VP-DEVP-Blockcopolymeren mit photokatalytisch aktiven Rhenium-Komplexen als Endgruppe hergestellt. Dafür wurden zunächst $(\text{ONOO})^{\text{tBu}}\text{Y}(6\text{-Mebpy})$ und $(\text{ONOO})^{\text{tBu}}\text{Y}(6\text{-Me}_2\text{bpy})$ als Polymerkatalysatoren synthetisiert, die mittels REM-GTP 2VP-DEVP-Blockcopolymeren mit *ortho*-methylierten Bipyridinen als Endgruppen herstellen. Die Komplexbildung dieser Systeme mit $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ führt zu Blockcopolymeren mit einem $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Cl}]$ -Derivat als

Endgruppe. Diese Polymere sind in der Lage in Wasser Mizellen zu bilden, wodurch es gelungen ist Rhenium-Komplexe in Wasser zu lösen. Die erhaltenen Mizellen zeigen in wässrigen Lösungen aber keine Aktivität bei der photokatalytischen Reduktion von CO₂. Jedoch zeigen DMF-Lösungen dieser Polymere, in denen keine mizellaren Strukturen vorliegen, höhere TONs als Rhenium-Komplexe, die nicht als Endgruppe an Polymeren angebracht sind. Die genaue Ursache für diesen Effekt und welchen Einfluss die Polymereinheit auf die Katalyse hat, muss in zukünftigen Arbeiten näher untersucht werden.

9 Summary and Outlook

The utilization of CO₂ as a feedstock for a carbon neutral energy supply is a very promising approach for future energy generation; the photocatalytic reduction of CO₂ seems to be an especially desirable method. However, there are currently no industrial processes, due to poor catalytic stabilities. Thus, this work aims to develop methods that suppress deactivation processes in photocatalytic reactions and to synthesize new hybrid-systems to increase the catalytic performance.

[Re(CO)₃(bpy)Cl] and its derivatives are a standard system for the homogeneous photocatalytic reduction of CO₂. These catalysts have been studied for over 30 years to illuminate mechanistic details of the catalytic reaction. Today, most processes of the catalytic cycle are well understood including their deactivation pathways. The one-electron-reduced species (OER-species) is the starting point for light induced deactivation processes. This work shows how time-dependent structuring of the photon flux increases TONs and TOFs in the photocatalytic reduction of CO₂. Pulsed light leads to the excitement of the ground-state to the ³MLCT-state, but avoids the irradiation of the OER-species, thus, light induced deactivation processes are suppressed. Calculations based on reaction rate parameters showed that the pulse length should be shorter than 1 ns and the frequency should not exceed 33 Hz to avoid irradiation of the OER-species. Application of a pulsed LED-system did not lead to a successful suppression of deactivation processes as the light flux was not sufficient enough. Nevertheless, these experiments demonstrate that light intensity is responsible for the deactivation of the catalysts, while the photon flux is a limiting parameter for the reaction rate. Application of a 10 ns laser system with frequencies of 20 Hz lead to a catalytic system that was active for more than 200 h, whereas continuous irradiation using LEDs completely deactivates the catalysts after 1 h. By comparing the TONs after six hours of a 30 ps laser, a 10 ns laser, and continuous irradiation by LEDs, it was found that the shorter the pulse length, the higher the TONs. Here, the 30 ps laser had the highest and the continuous irradiation the lowest light intensity. In conclusion, light induced deactivation processes could be suppressed by using pulsed irradiation.

Another deactivation process of rhenium-based photocatalysts is caused by TEOA, which is a widely used electron donor. Radicals that are generated after transferring one electron from TEOA to the catalysts have a negative effect on the catalytic stability. In the photocatalytic reduction of CO₂ TEOA fulfils two tasks: the donation of an electron to the catalyst and the deprotonation of oxidized TEOA-radicals to prevent electron back donation. In this work, DBU was presented as an alternative base for TEOA. Using small amounts of DBU enables the reduction of the TEOA concentration and simultaneously leads to an increase of the catalytic performance. Furthermore, substitution of TEOA by DBU in Re(I)/Ru(II)-mixed systems in a DMF/BNAH-solution, where TEOA usually is used as base and not as sacrificial electron donor, leads to an increase of the TONs. This work shows, that the application of aliphatic amines has a negative influence on the catalytic stability, which can partly be avoided by the application of DBU.

Both, the application of pulsed irradiation and the use of DBU to improve the catalytic performance in photocatalytic processes using rhenium-based standard catalysts was demonstrated in this work. The methods could also be applied to more complex catalytic structures and for hybrid-systems that contain rhenium complexes. Future studies should focus on the influence of the presented methods on systems like Re(I)/Ru(II)/Re(I), which already show high catalytic stabilities under standard conditions. Furthermore, the development of new hybrid-systems that make aliphatic amines as electron donor obsolete could offer another solution.

One such hybrid-system was developed in this work by functionalising SiNP with rhenium-based catalysts. Three different vinyl-bipyridine species were synthesised, which only differ in their linker length between the aromatic system and the vinyl group. These were reacted with [Re(CO)₅Cl] to form [Re(CO)₃(vinyl-bpy)Cl], which could be attached to the SiNP surface by hydrosilylation. Initial photocatalytic experiments indicate an improved stability of the hybrid-system with an ethyl-group as linker compared to the homogeneous catalyst. However, the hybrid-systems with the two longer linkers show lower catalytic performance compared to their homogeneous analogues. However, these results must be verified in future experiments and the influence of different irradiation wavelengths, electron donors, and particle sizes on the photocatalytic output should be investigated.

Furthermore, electronic processes that take place during the catalytic reaction should be identified to gain a deeper understanding of the mechanistic details of the catalytic process.

Another hybrid-system was obtained by linking $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy-PO}_3\text{H}_2)_2]\text{Br}$ with a GaN surface using the T-BAG-method. Initial catalytic experiments showed no conversion in the photocatalytic reduction of CO_2 . XPS measurements revealed, that the rhenium complex was not attached to the GaN surface after the catalytic experiment anymore. Therefore, a hybrid-system which is stable under photocatalytic reaction conditions must be developed. Furthermore, the synthesis of a variety of rhenium complexes with a different amount of acid groups and differing linker lengths to understand the influence of these variations on the catalytic performance should be part of future studies.

As part of this work, for the first time a 2VP-DEVP-block copolymer with a photocatalytically active rhenium complex end group was synthesised. First, the polymerisation catalysts $(\text{ONOO})^{\text{iBu}}\text{Y}(6\text{-Mebpy})$ and $(\text{ONOO})^{\text{iBu}}\text{Y}(6\text{-Me}_2\text{bpy})$ were synthesised, which can produce 2VP-DEVP-block copolymers *via* REM-GTP, bearing an *ortho*-methylated bipyridine end group. Complexation of these systems with $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ leads to block copolymers with $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Cl}]$ motif as the end group. These polymers form micelles in water, thus, allowing the rhenium-based complexes to dissolve in water. However, these micellar systems do not show any activity towards photocatalytic CO_2 reduction. Nevertheless, DMF solutions of these polymers, in which no micellar structures are present, show higher TONs compared to the rhenium-complexes that are not attached to a polymeric structure. The exact reason for this observation and the influence of the polymer on the catalytic processes has to be investigated in further studies.

II Experimenteller Teil

1 Allgemeine Arbeitsweise und Analytik

Alle Arbeitsschritte mit luft- oder wasserempfindlichen Reagenzien wurden unter Standardschlenkbedingungen durchgeführt. Als Schutzgas wurde Argon 4.6 verwendet. Trockene Lösungsmittel wurden aus einer Lösungsmitteltrocknungsanlage der Fa. *MBraun* (Typ: MB SPS-800) entnommen. Eingesetzte Gase stammten von der Fa. *Westfalen*. Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden von der Fa. *Sigma Aldrich*, *ABCR*, *TCl*, oder *Alfa Aesar* bezogen und, falls nicht anders vermerkt, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Diisopropylamin, 2-Vinylpyridin und DEVP wurden eine Woche über Calciumhydrid getrocknet und anschließend unter Schlenkbedingungen destillativ gewonnen.

NMR-Spektren wurden mit einem AVIII-300-, AVIII-500- oder AVIII-500-Cryo-NMR der Fa. *Bruker* aufgenommen. ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-spektroskopische chemische Verschiebungen δ sind in ppm angegeben. ^1H -NMR-Spektren werden auf das Restprotonensignal des verwendeten Lösungsmittels kalibriert, ^{13}C -NMR-Spektren auf das Restkohlenstoffsignal.^[88]

Alle Mikro-GC-Messungen wurden an dem Gerät *Varian* 490 GC durchgeführt. Als Trägergas wurde Helium verwendet. 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, 1-Pkt. Kalibrierung (5% CO), Messdauer = 5 min.

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

Photolumineszenz-Messungen wurden mit dem *Avantes* Avaspec-2048-Spektrometer bei 25 °C in einer UV Quartzküvette durchgeführt. Als Anregungsquelle kam eine *Prizmatrix* Mic-LED-365 mit einer Wellenlänge von 365 nm zum Einsatz.

UV/Vis Spektren wurden an einem *Varian* Cary 50 Scan UV/Vis Spektrometer in einer UV Quartzküvette (10 mm oder 1 mm Dicke) gemessen.

DLS-Messungen wurden an einem Zetasizer Nano ZS der Fa. *Malvern* durchgeführt. Die Größenverteilung wurde auf Grundlage der Anzahl der Mizellen berechnet. Die Resultate ergeben sich aus drei unabhängigen Messreihen mit je elf Messungen.

Massenspektren wurden an einem ESI-MS 500 der Fa. *Varian* aufgenommen.

SEM- und EDX-Messungen wurden an einem Evo SEM der Fa. *Zeiss*, welches mit einem EDX-System der Fa. *Bruker* ausgestattet ist, durchgeführt.

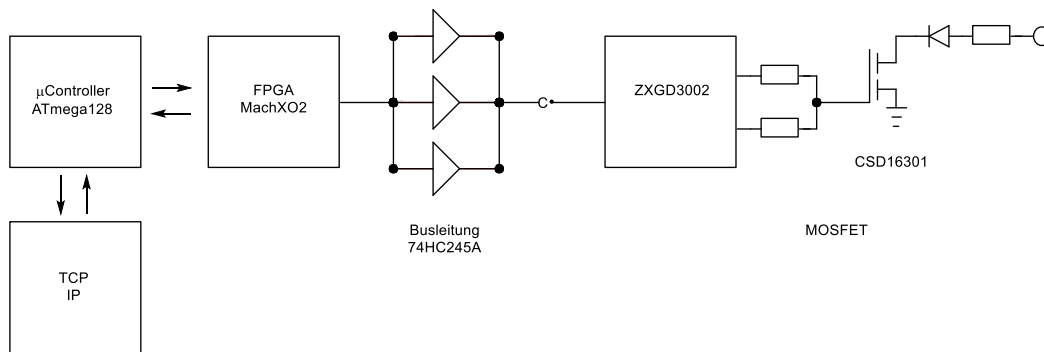
Die XPS-Daten der SiNP wurden mit einem Axis UltraXPS (*Kratos*) erhalten. XPS-Messungen der GaN-Wafer fanden an einem eigens zusammengestellten System (Teile von der Fa. *Specs GmbH*) am Walter Schottky Institut in Garching statt.

Elementaranalysen wurden vom mikroanalytischen Labor der Technischen Universität München durchgeführt.

Für die Bestrahlung mit 10 ns-Pulsen kam ein Nd:YAG Laser der Fa. *Lumonics* des Typs HY1200 zum Einsatz. Die 30 ps-Lichtpulse wurden mit einem PL2251 Laser und einer H400 Harmonics Einheit (*Ekspla*) erzeugt. Zur Erfassung der Laserstrahlleistung wurde ein *Ophir* Starlite Laserleistungsmessgerät mit einem *Ophir* 3A-ROHS Sensor verwendet.

Die Photonenflüsse der verwendeten Bestrahlungsquellen wurden mit Hilfe eines Hatchard-Parker-Aktinometers unter Verwendung von Kalium-Eisen(III)-trisoalat-Lösungen bestimmt.^[89]

Das gepulste LED-Setup basiert auf dem in Schema 23 gezeigten Schaltplan und wurde in der Elektronikabteilung der Physikfakultät der Technischen Universität München entworfen und gebaut.



Schema 23: Vereinfachter Schaltplan des gepulsten LED-Setups.

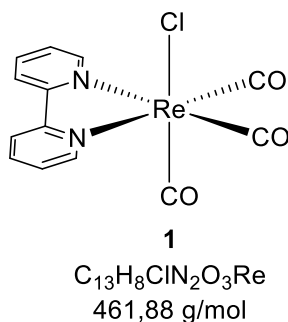
Absolute Molare Massen und Polydispersitäten wurden mittels GPC mit Proben einer Konzentration von 2-3 mg/ml mit Hilfe eines *Agilent* PL-50, ausgestattet mit zwei PL Polargel-M Säulen, bei 30 °C ermittelt. Als Eluent wurde eine Lösung von 0.0025 mol/l LiBr in DMF verwendet. Absolute Molare Massen wurden mit einem Triple Detektor bestimmt (Two Angle Light Scattering, Refraktometer, Viskosimeter). Der dn/dc wurden durch Messungen dreier Standard-Proben von P2VP bestimmt ($M_n = 35000$ g/mol; $M_w = 37000$ g/mol). $dn/dc = 0.149$. Die Taktizität von P2VP wurde durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie bei RT ermittelt. Die Messungen erfolgten mit einer Probenkonzentration von 15% (w/w; 75 mg / 0.6 ml CD_3OD) an einem AVIII 500 Cryo Spektrometer und wurden gemäß einer etablierten Vorgehensweise ausgewertet.^[90]

2 Synthese der Liganden, Katalysatoren und Hybrid-Systeme

Die Synthesen von $[\text{Ru}(\text{dmb})_3](\text{PF}_6)_2$,^[38] SiNP ,^[52] Bipyridin- $(\text{PO}_3\text{Et}_2)_2$,^[80] 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin- (PO_3Et_2) ,^[81] $\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})_3(\text{THF})_2$,^[85,91] 4-Methyl-4'-hydroxyethyl-2,2'-bipyridin,^[78] 4-Vinyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin (**7**),^[92] 2-Methoxyethylamino-bis(phenolat),^[85,91] 6-Methyl-2,2'-bipyridin^[93] und $(\text{ONOO})^{\text{tBu}}\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})$ (**19**)^[85,91] wurden wie in der Literatur beschrieben durchgeführt.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese Rhenium-basierter Katalysatoren

In einem Schlenkrohr werden unter Argonatmosphäre Pentacarbonylchlororhenium bzw. Pentacarbonylbromorhenium und der entsprechende Ligand in 10 ml Toluol suspendiert. Die Suspension wird bei 105 °C für die entsprechende Reaktionszeit refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fällt das Rohprodukt aus. Die überstehende Lösung wird entfernt und das Rohprodukt mit Toluol (10 ml) und Diethylether (2x10 ml) gewaschen und unter Hochvakuum getrocknet.

[Re(bpy)(CO)₃Cl] (1)^[94]

Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift unter Verwendung von 150.5 mg Pentacarbonylchlororhenium (416 μmol , 1.0 Äq.) und 65.48 mg 2,2'-Bipyridin (419 μmol , 1.0 Äq.). Die Reaktionszeit beträgt 3 h und es werden 164.4 mg (365 μmol , 86%) des Produkts in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 9.04 - 8.99 (m, 2H), 8.18 – 8.11 (m, 2H), 8.02 (td, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 2H), 7.49 (ddd, $J = 7.3, 5.5, 1.3$ Hz, 2H).

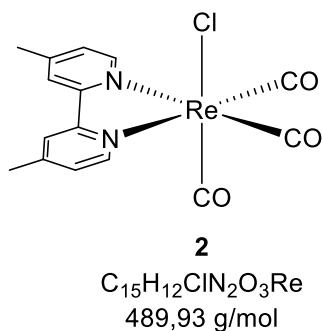
Elementaranalyse: ber.: C 33.81%, H 1.75%, N 6.07%

gef.: C 33.88%, H 1.67%, N 6.03%.

IR: ν (CO) [cm^{-1}] = 2014, 1873.

UV/Vis (DMF): $\lambda_{\text{max}} = 295$ nm ($\epsilon = 14460$ $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$), 369 nm ($\epsilon = 3420$ $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$).

PL (DMF): $\lambda_{\text{max}} = 628$ nm.

[Re(dmb)(CO)₃Cl] (2)^[94]

Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift unter Verwendung von 150.0 mg Pentacarbonylchlororhenium (415 μmol , 1.0 Äq.) und 76.50 mg 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (415 μmol , 1.0 Äq.). Die Reaktionszeit beträgt 3 h und es werden 123.2 mg (252 μmol , 61%) des Produkts in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 8.81 (d, J = 5.6 Hz, 2H), 7.91 (s, 2H), 7.26 (d, J = 5.6 Hz, 2H), 2.50 (s, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 155.53, 152.73, 151.34, 128.04, 123.88, 21.83.

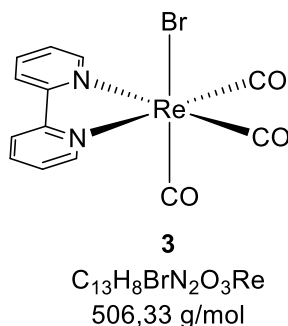
Elementaranalyse: ber.: C 36.77%, H 2.47%, N 5.72%

gef.: C 37.54%, H 2.45%, N 5.79%.

IR: ν (CO) [cm⁻¹] = 2017, 1923, 1907.

UV/Vis (DMF): λ_{max} = 291 nm (ϵ = 13150 cm⁻¹ M⁻¹), 363 nm (ϵ = 3300 cm⁻¹ M⁻¹).

PL (DMF): λ_{max} = 614 nm.

[Re(bpy)(CO)₃Br] (3)^[95]

Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift unter Verwendung von 297.9 mg Pentacarbonylbromorhenium (733 μmol , 1.0 Äq.) und 115.0 mg 2,2'-Bipyridin (736 μmol , 1.0 Äq.). Die Reaktionszeit beträgt 3 h und es werden 368.0 mg (727 μmol , 99%) des Produkts in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN, 298 K) δ (ppm) = 9.03 (ddd, J = 5.5, 1.6, 0.8 Hz, 2H), 8.43 (dt, J = 8.2, 1.1 Hz, 2H), 8.19 (td, J = 8.0, 1.6 Hz, 2H), 7.63 (ddd, J = 7.7, 5.5, 1.3 Hz, 2H).

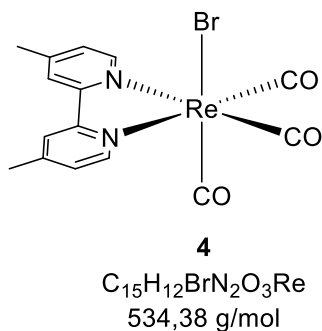
Elementaranalyse: ber.: C 30.84%, H 1.59%, N 5.53%

gef.: C 30.82%, H 1.58%, N 5.44%.

IR: ν (CO) [cm^{-1}] = 2014, 1906, 1882.

UV/Vis (DMF): λ_{max} = 293 nm (ϵ = 13330 $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$), 374 nm (ϵ = 2600 $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$).

PL (DMF): λ_{max} = 617 nm.

[Re(dmb)(CO)₃Br] (4)^[37]

Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift unter Verwendung von 169.2 mg Pentacarbonylbromorhenium (417 μmol , 1.0 Äq.) und 76.99 mg 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (418 μmol , 1.0 Äq.). Die Reaktionszeit beträgt 3 h und es werden 195.3 mg (366 μmol , 88%) des Produkts in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN, 298 K) δ (ppm) = 8,84 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 8.32 – 8.22 (m, 2H), 7.52 – 7.35 (m, 2H), 2.56 (s, 6H).

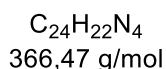
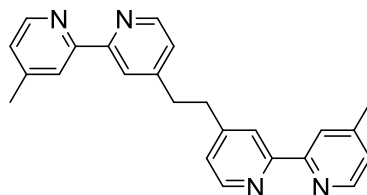
Elementaranalyse: ber.: C 33.71%, H 2.26%, N 5.24%

gef.: C 34.31%, H 2.26%, N 5.30%.

IR: ν (CO) [cm^{-1}] = 2011, 1881, 1864.

UV/Vis (DMF): λ_{max} = 291 nm (ϵ = 14530 $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$), 368 nm (ϵ = 3410 $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$).

PL (DMF): λ_{max} = 604 nm.

1,2-Bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan^[96]

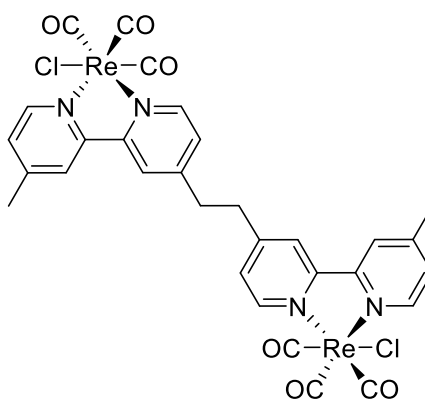
7.0 ml (11.2 mmol, 1.0 Äq.) einer 1.6 M Lösung n-Butyllithium in n-Hexan werden bei -20 °C langsam zu einer Lösung aus 1.5 ml Diisopropylamin (10.9 mmol, 1.0 Äq.) in 25 ml THF zugetropft. Nach Abkühlen auf -78 °C wird eine Lösung aus 2.1 g 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (11.1 mmol, 1.0 Äq.) in 60 ml THF über einen Zeitraum von 25 Minuten zugegeben. Das Gemisch wird eine Stunde bei -78 °C und anschließend eine weitere halbe Stunde bei -13 °C gerührt. Nach erneuter Abkühlung auf -78 °C werden 2.0 ml (23.2 mmol, 2.1 Äq.) 1,2-Dibromethan zugegeben, die Suspension wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktion durch Zugabe von 50 ml Wasser beendet. Der pH-Wert der weißen Suspension wird mit NaHCO₃ auf pH 8 eingestellt. Die wässrige Phase wird zunächst mit Diethylether (4x50 ml) und anschließend mit Dichlormethan (3x50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, vom Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird aus 100 ml Ethylacetat umkristallisiert, anschließend in 50 ml Ethylacetat suspendiert und abfiltriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird unter vermindertem Druck entfernt und es werden 1,3 g (3.58 mmol, 66%) eines weißen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 8.56 (td, J = 5.0, 0.8 Hz, 4H), 8.38 – 8.29 (m, 2H), 8.24 (m, 2H), 7.21 – 7.03 (m, 4H), 3.10 (s, 4H), 2.45 (s, 6H).

Elementaranalyse: ber.: C 78.66%, H 6.05%, N 15.29%

gef.: C 77.99%, H 5.96%, N 15.08%.

[{ReCl(CO)₃]₂(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)] (5)^[37]



5

C₃₀H₂₂Cl₂N₄O₆Re₂
977,84 g/mol

Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift unter Verwendung von 224.4 mg Pentacarbonylchlororhenium (620 μmol, 2.0 Äq.) und 113.6 mg 1,2-Bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan (310 μmol, 1.0 Äq.). Die Reaktionszeit beträgt 4.5 h und es werden 259.0 mg (265 μmol, 85%) des Produkts in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ (ppm) = 8.84 (dd, *J* = 21.6, 5.7 Hz, 4H), 8.63 (s, 2H), 8.54 (s, 2H), 7.72 – 7.64 (m, 2H), 7.57 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H), 3.29 (s, 4H), 2.53 (s, 6H).

Elementaranalyse: ber.: C 36.85%, H 2.27%, N 5.73%

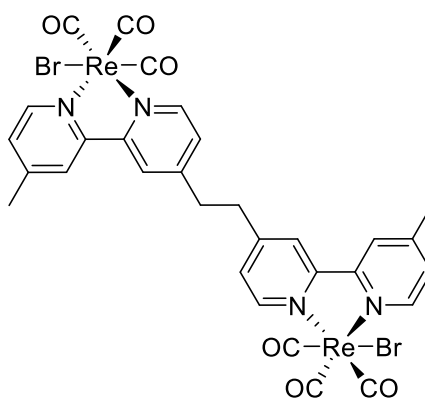
gef.: C 36.97%, H 2.41%, N 5.69%.

IR: ν (CO) [cm⁻¹] = 2018, 1881.

UV/Vis (DMF): λ_{max} = 291 nm (ε = 31680 cm⁻¹ M⁻¹), 368 nm (ε = 7240 cm⁻¹ M⁻¹).

PL (DMF): λ_{max} = 620 nm.

[{ReBr(CO)₃]₂(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)] (6)^[37]



6

C₃₀H₂₂Br₂N₄O₆Re₂
1066,75 g/mol

Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift unter Verwendung von 86.56 mg Pentacarbonylbromorhenium (213 μmol, 2.0 Äq.) und 39.41 mg 1,2-Bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan (108 μmol, 1.0 Äq.). Die Reaktionszeit beträgt 4.5 h und es werden 105.0 mg (98 μmol, 91%) des Produkts in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ (ppm) = 8,90 (dd, *J* = 23.7, 5.7 Hz, 4H), 8.73 (s, 2H), 8.62 (s, 2H), 7.69 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 7.59 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 3.33 (s, 4H), 2.56 (d, *J* = 3.0 Hz, 6H).

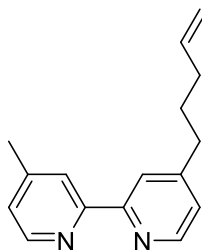
Elementaranalyse: ber.: C 33.78%, H 2.08%, N 5.25%

gef.: C 33.67%, H 2.08%, N 5.19%.

IR: ν (CO) [cm⁻¹] = 2016, 1884.

UV/Vis (DMF): λ_{max} = 292 nm (ε = 29820 cm⁻¹ M⁻¹), 368 nm (ε = 6780 cm⁻¹ M⁻¹).

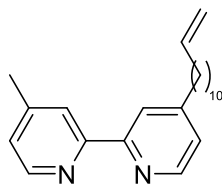
PL (DMF): λ_{max} = 610 nm.

4-Methyl-4'-(pent-4-en-1-yl)-2,2'-bipyridin (8)^[77]**8**

C₁₆H₁₈N₂
238.33 g/mol

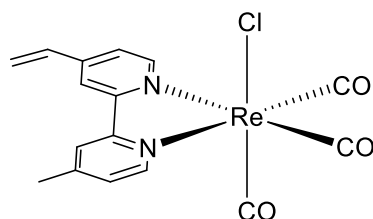
Es werden 2.0 ml Diisopropylamin (14.2 mmol, 1.1 Äq.) in 50 ml Toluol gelöst und bei 0 °C 8.3 ml n-BuLi (1.6 M, 13.2 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 1 h bei 0 °C gerührt. Zu dieser Lösung werden 2.42 g 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (13.2 mmol, 1.0 Äq.), welches zuvor in 120 ml Toluol gelöst wurde, gegeben und die Lösung wird für 1 h bei 0 °C gerührt. 1.3 ml (13.2 mmol, 1.0 Äq.) 4-Bromo-1-buten werden in 25 ml Toluol gelöst und bei 0 °C tropfenweise zur Reaktionslösung gegeben, woraufhin diese für 2 h bei 0 °C und anschließend 15 h bei RT gerührt wird. Mit 10 ml Wasser wird die Reaktion gequencht und das Rohprodukt mit Ether (4x50 ml) extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet, und das Lösemittel mittels Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Laufmittel: Hexan + 3% NEt₃) aufgereinigt. Es werden 2.30 g (9.6 mmol, 73%) eines gelben Öls erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 8.54 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H), 8.39 – 8.17 (m, 2H), 7.13 (dd, *J* = 5.0, 1.6 Hz, 2H), 5.82 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.6 Hz, 1H), 5.11 – 4.89 (m, 2H), 2.82 – 2.61 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.12 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.79 (p, *J* = 7.5 Hz, 2H).

4-Methyl-4'-(dodec-11-en-1-yl)-2,2'-bipyridin (**9**)^[77]**9** $C_{23}H_{32}N_2$
336.52 g/mol

Durchführung siehe 4-Methyl-4'-(pent-4-en-1-yl)-2,2'-bipyridin (**8**). 2.9 ml 11-Bromo-1-undecen anstelle von 4-Bromo-1-penten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) = 8.54 (dd, $J = 5.0, 3.3$ Hz, 2H), 8.22 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H), 7.12 (dd, $J = 5.0, 1.6$ Hz, 2H), 5.80 (ddt, $J = 16.9, 10.1, 6.6$ Hz, 1H), 5.12 – 4.80 (m, 2H), 2.81 – 2.60 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.03 (tdd, $J = 6.6, 5.3, 1.4$ Hz, 2H), 1.68 (p, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.29 (m, 14H).

[Re(CO)₃(4-Methyl-4'-vinyl-2,2'-bipyridin)Cl] (10)**10**

C₁₆H₁₂ClN₂O₃Re
501.94 g/mol

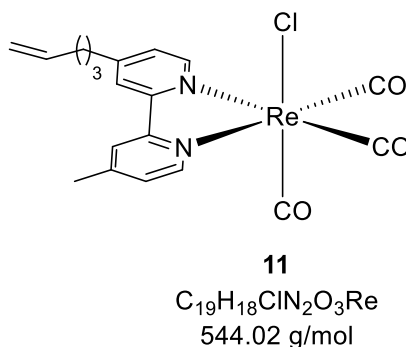
Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift unter Verwendung von 150 mg Pentacarbonylchlororhenium (415 μ mol, 1.0 Äq.) und 81.3 mg 4-Vinyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin (**7**) (415 μ mol, 1.0 Äq.). Die Reaktionszeit beträgt 3 h und es werden 160 mg (319 μ mol, 77%) des Produkts in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Elementaranalyse: ber.: C 38.29%, H 2.41%, N 5.58%

gef.: C 38.49%, H 2.54%, N 5.58%.

UV/Vis (Toluol): $\lambda_{\text{max}} = 377$ nm.

PL (Toluol): $\lambda_{\text{max}} = 639$ nm.

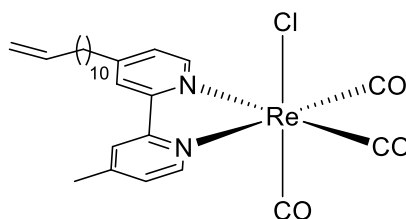
[Re(CO)₃(4-Methyl-4'-(pent-4-en-1-yl)-2,2'-bipyridin)Cl] (11)

Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift unter Verwendung von 302 mg Pentacarbonylchlororhenium (822 μmol , 1.0 Äq.) und 196.0 mg 4-Methyl-4'-(pent-4-en-1-yl)-2,2'-bipyridin (**8**) (835 μmol , 1.0 Äq.). Die Reaktionszeit beträgt 4 h. Das Waschen des Rohprodukts erfolgt bei -20 °C. Es werden 297 mg (513 μmol , 60%) des Produkts in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆, 298 K) δ (ppm) = 8.91 (dd, $J = 9.00, 5.68$ Hz, 2H), 8.57 (s, 2H), 7.61 (m, 2H), 5.85 (m, 1H), 5.05 (m, 2H), 2.91 (m, 2H), 2.61 (s, 3H), 2.17 (m, 2H), 1.87 (dd, $J = 15.1, 7.00$ Hz, 2H).

UV/VIS (Toluol): $\lambda_{\text{max}} = 293$ nm.

PL (Toluol): $\lambda_{\text{max}} = 613$ nm.

[Re(CO)₃(4-Methyl-4'-(dodec-11-en-1-yl)-2,2'-bipyridin)Cl] (12)**12**

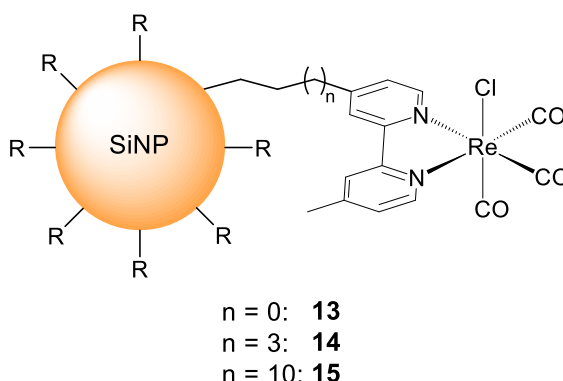
C₂₆H₃₂ClN₂O₃Re
642.21 g/mol

Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift unter Verwendung von 150 mg Pentacarbonylchlororhenium (415 μ mol, 1.0 Äq.) und 140 mg 4-Methyl-4'-(dodec-11-en-1-yl)-2,2'-bipyridin (**9**) (415 μ mol, 1.0 Äq.). Die Reaktionszeit beträgt 4 h. Das Produkt wird in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆, 298 K) δ (ppm) = 8.52 (dd, J = 7.14, 5.68 Hz, 2H), 8.47 (d, J = 1.71 Hz, 2H), 7.61 (m, 2H), 5.81 (m, 1H), 4.94 (m, 2H), 2.91 (m, 2H), 2.62 (s, 3H), 2.02 (m, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.35 (m, 14H).

UV/VIS (Toluol): λ_{max} = 365 nm.

PL (Toluol): λ_{max} = 617 nm.

SiNP-Hybrid-System 13, 14 und 15

Für die Synthese der Hybrid-Systeme **13** – **15** werden zunächst 150 mg des aus HSQ hergestellten SiNP/SiO₂-Nanokomposits nach einer literaturbekannten Methode zu 3 nm großen H-terminierten SiNP umgesetzt.^[52] Diese werden zusammen mit 30 mg AIBN und 30 mg des entsprechenden Rhenium-Komplexes (**10**, **11** oder **12**) in 5 ml Toluol gegeben, die Reaktionslösung *via* Freeze-Pump-Thaw entgast, und anschließend 17 h bei 70 °C gerührt. Die funktionalisierten Partikel werden abzentrifugiert und so lange mit 3 ml Toluol gewaschen, bis die Waschlösung farblos ist. Anschließend wird das Produkt unter Hochvakuum getrocknet.

13: IR [cm⁻¹] = 2100 (ν (Si-H)), 2050-1860 (ν (C=O)), 1470 (δ (C-H)), 1090 (ν (Si-O)), 710-690 (ν (Si-H)).

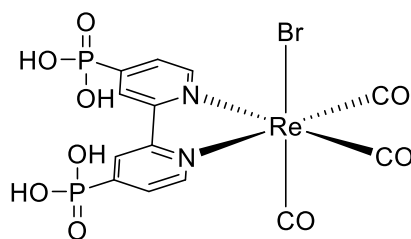
PL (Toluol): λ_{max} = 599 nm.

14: IR [cm⁻¹] = 2100 (ν (Si-H)), 2050-1860 (ν (C=O)), 1470 (δ(C-H)), 1090 (ν (Si-O)), 710-690 (ν (Si-H)).

PL (Toluol): λ_{max} = 599 nm.

15: IR [cm⁻¹] = 3000-2800 (δ (C-H)), 2100 (ν (Si-H)), 2050-1860 (ν (C=O)), 1470 (δ (C-H)), 1090 (ν (Si-O)), 710-690 (ν (Si-H)).

PL (Toluol): λ_{max} = 577 nm.

[Re(CO)₃(bpy-(PO₃H₂)₂)Br] (16)**16**

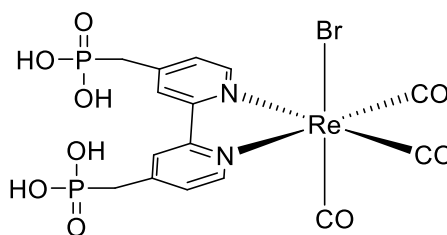
C₁₃H₁₀BrN₂O₉P₂Re
666.29 g/mol

Zunächst erfolgt die Synthese von [Re(CO)₃(bpy-(PO₃Et₂)₂)Cl] nach der allgemeinen Vorschrift unter Verwendung von 150 mg Pentacarbonylchlororhenium (415 μmol) und 176 mg Bipyridin-(PO₃Et₂)₂ (415 μmol). Die Reaktionszeit beträgt 3 h. Nach abziehen des Lösemittels und Trocknung unter Hochvakuum werden 110 mg [Re(CO)₃(bpy-PO₃Et₂)₂)Cl] (150 μmol, 1.0 Äq.) in 5 ml DCM gelöst und 0.8 ml TMSBr (5.90 mmol, 40 Äq.) zugegeben. Nach 24 h Rühren bei RT wird das Lösemittel entfernt und das Zwischenprodukt in 5 ml MeOH gelöst. Nach 15 h Rühren bei RT wird das Lösemittel entfernt und aus Isopropanol umkristallisiert. Es werden 66.0 mg (90.0 μmol, 60%) eines orangenen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, Methanol-*d*₄, 298 K) δ (ppm) = 9.21 (dd, *J* = 5.5, 3.7 Hz, 2H), 8.83 (d, *J* = 13.5 Hz, 2H), 8.19 – 7.81 (m, 2H).

³¹P-NMR (121 MHz, Methanol-*d*₄, 298 K) δ (ppm) = 7.86 (s).

ESI-MS (Neg.): *m/z* = 585.05 [M-Br-2H]⁻; 291.91 [M-Br-3H]²⁻; 664.99 [M-H]⁻; 331.85 [M-2H]²⁻.

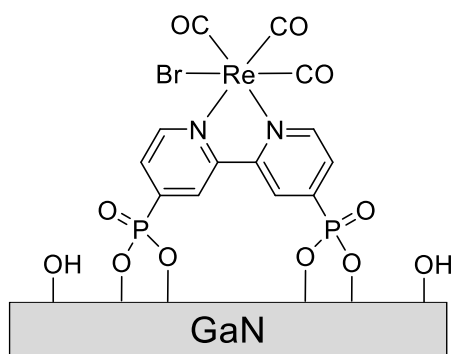
[Re(CO)₃(dmb-(PO₃H₂)₂)₂Br] (17)**17**

C₁₅H₁₄BrN₂O₉P₂Re
694,34 g/mol

Zunächst erfolgt die Synthese von [Re(CO)₃(dmb-(PO₃Et₂)₂)Cl] nach der allgemeinen Vorschrift unter Verwendung von 150 mg Pentacarbonylchlororhenium (415 μmol) und 191 mg 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-(PO₃Et₂)₂ (415 μmol). Die Reaktionszeit beträgt 3.5 h. Nach abziehen des Lösemittels und Trocknung unter Hochvakuum werden 52.0 mg [Re(CO)₃(dmb-(PO₃Et₂)₂)Cl] (680 μmol, 1.0 Äq.) in 5 ml DCM gelöst und 0.35 ml TMSBr (2.62 mmol, 40 Äq.) zugegeben. Nach 28 h Rühren bei RT wird das Lösemittel entfernt und das Zwischenprodukt in 5 ml MeOH gelöst. Nach 15 h Rühren bei RT wird das Lösemittel entfernt und es wird aus Wasser umkristallisiert. Es werden 63.0 mg (90.0 μmol, 13%) eines gelben Feststoffs erhalten.

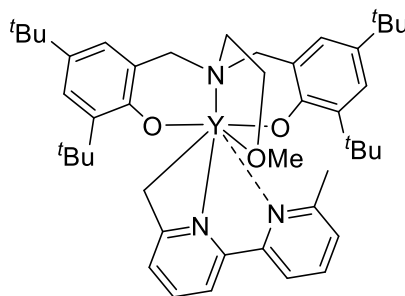
¹H-NMR (300 MHz, Methanol-*d*₄, 298 K) δ (ppm) = 8.94 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H), 8.53 (m, 2H), 7.63 (m, 2H), 3.43 (d, *J* = 22.6 Hz, 2H).

³¹P-NMR (121 MHz, Methanol-*d*₄, 298 K) δ (ppm) = 19.9 (s).

GaN-Hybrid-System (18)

18

Zunächst erfolgt die Oberflächenaktivierung des GaN (0001) durch zehnmütiges eintauchen des Wafers in eine 110 °C warme H₂O/H₂O₂/NH₄OH-Lösung (5:1:1) mit anschließender Reinigung im Ultraschallbad in Wasser für zehn Minuten und in THF (2x3 Minuten). Nach Trocknung des GaN-Wafers erfolgt die Funktionalisierung mit **16** mit Hilfe der T-BAG-Methode. Dafür wird der Wafer in eine 5 µM THF-Lösung von **16** getaucht und, nachdem das Lösemittel verdampft ist, wird der Wafer bei 120 °C im Ofen für 18 h gelagert. Anschließend erfolgt die Reinigung des funktionalisierten Wafers im Ultraschallbad für jeweils zehn Minuten in Ethanol, Wasser und THF (2x3 Minuten). Nach der Trocknung des Wafers wird er in einem Exsikkator gelagert.

(ONOO)^{tBu}Y((6'-methyl-[2,2'-bipyridin]-6-yl)methyl) (20)**20**

C₄₅H₆₂N₃O₃Y
781.91 g/mol

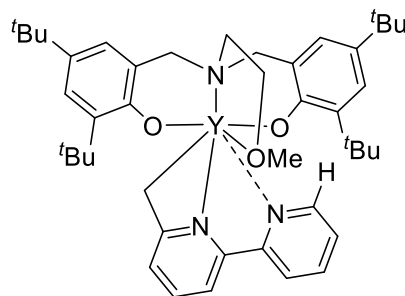
Je ein Äquivalent von **19** und 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin werden in Toluol gelöst und für 5 Tage bei 60 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels wird das Rohprodukt mit Pentan gewaschen und das Produkt (28%) als blaues Pulver mittels Zentrifugation gewonnen.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 300 K) δ (ppm) = 7.55 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 2H), 7.10 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.04 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 2H), 6.88 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 6.44 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 6.21 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 5.69 (d, J = 4.7 Hz, 1H), 3.66 (s, 6H), 3.13 (s, 3H), 2.88 (t, ³J = 5.2 Hz, 2H), 2.72 (s, 3H), 2.26 (t, ³J = 5.2 Hz, 2H), 1.45 (d, J = 3.5 Hz, 36H).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 300 K) δ (ppm) = 161.1, 158.6, 157.8, 156.3, 150.1, 138.0, 137.2, 136.3, 130.4, 125.7, 124.2, 124.1, 123.4, 122.0, 117.4, 98.0, 72.7, 67.5, 62.4, 60.7, 54.1, 35.2, 34.3, 32.2, 30.4, 25.0.

Elementaranalyse: ber.: C 69.12%, H 7.99%, N 5.37%

gef.: C 68.97%, H 8.10%, N 5.25%.

(ONOO)^tBuY([2,2'-bipyridin]-6-yl-methyl) (**21**)**21**

C₄₄H₆₀N₃O₃Y
767.89 g/mol

Je ein Äquivalent von **19** und 6-Methyl-2,2'-bipyridin werden in Toluol gelöst und für 12 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels wird das Rohprodukt mit Pentan gewaschen und das Produkt (62%) als lila Pulver mittels Zentrifugation gewonnen.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K) δ (ppm) = 8.82 (s, 1H), 7.55 (d, ⁴J = 2.6 Hz, 2H), 7.12 (s, 1H), 7.03 (⁴J = 2.6 Hz, 2H), 6.91 (td, J = 7.8, 1.6 Hz, 1H), 6.58 (t, J = 6.4 Hz, 1H), 6.42 (d, J = 4.5 Hz, 2H), 3.91 (s, 1H), 3.60 (s, 2H), 3.39 (s, 2H), 2.91 – 2.70 (m, 5H), 2.54 – 2.41 (m, 2H), 1.51 (s, 18H), 1.46 (s, 18H).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 300 K) δ (ppm) = 161.6, 150.8, 149.3, 138.4, 137.0, 136.1, 125.8, 124.7, 124.0, 23.5, 123.2, 122.2, 120.9, 120.2, 118.3, 110.2, 99.6, 73.6, 63.9, 60.3, 35.3, 32.3, 30.1, 24.6.

Elementaranalyse: ber.: C 68.82%, H 7.88%, N 5.47%

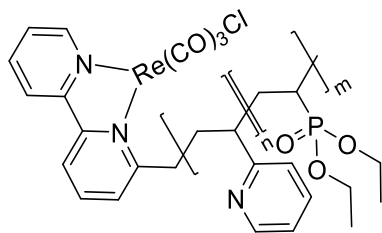
gef.: C 68.03%, H 7.66%, N 5.48%.

Vorschrift zur Homopolymerisation von 2VP

Zu einer Lösung aus 13.5 μmol (1.00 \AA q.) in 2 ml Toluol bei RT werden 2.70 mmol 2-Vinylpyridin (200 \AA q.) gegeben. Die Polymerisation wird durch die Zugabe von Methanol nach entsprechender Reaktionszeit gequenchet. Der Umsatz wird mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eines Aliquots ermittelt, welches kurz vor dem Quenchvorgang entnommen wurde. Die Polymere werden gefällt, indem die Reaktionslösung zu Pentan (100 ml) gegeben wird. Nachdem überschüssiges Lösemittel abdekantiert wurde, werden die Polymere durch Gefriertrocknung aus Benzol (100 ml) erhalten. Molekulargewichte und Polydispersitäten werden mittels GPC bestimmt.

Vorschrift zur Copolymerisation von 2VP und DEVP

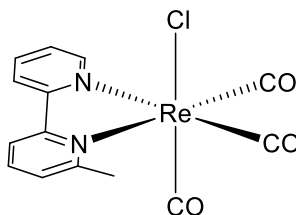
Nachdem die berechnete Menge an Katalysator (42.8 μmol) in DCM (2 ml) gelöst wurde, wird bei RT die entsprechende Menge an 2VP zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 90 Minuten gerührt. Ein Aliquot (0.1 ml) wird entnommen und durch die Zugabe von 0.4 ml CD_3OD gequenchet (Berechnung des Umsatzes mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie). Die berechnete Menge an DEVP wird zugegeben, die Reaktionslösung über Nacht gerührt und mit 0.5 ml MeOH gequenchet. Kurz vor dem Quenchvorgang wird ein Aliquot (0.1 ml) entnommen und mit 0.5 ml CD_3OD gequenchet (Berechnung des DEVP-Umsatzes mittels $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie). Die Polymere werden gefällt, indem die Reaktionslösung zu Pentan (150 ml) gegeben wird. Nachdem überschüssiges Lösemittel abdekantiert wurde, werden die Polymere durch Gefriertrocknung aus Benzol (100 ml) erhalten. Molekulargewichte und Polydispersitäten werden mittels GPC bestimmt.

Re-2VP-DEVP-Blockcopolymer (AB¹_{Re} – AB⁴_{Re})

Äquimolare Mengen des entsprechenden Blockcopolymer **AB¹ – AB⁴** und $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ werden in 10 ml Toluol über Nacht refluxiert. Anschließend wird das Lösemittel entfernt und das gelbe Produkt im Vakuum getrocknet.

UV/VIS (DMF): $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$.

PL (DMF): $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$.

[Re(CO)₃(6-Mebpy)Cl] (22)**22**

C₁₄H₁₀ClN₂O₃Re
475,90 g/mol

Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift unter Verwendung von 150 mg Pentacarbonylchlororhenium (415 μ mol, 1.0 Äq.) und 70.6 mg 6-Methyl-2,2'-Bipyridin (415 μ mol, 1.0 Äq.). Die Reaktionszeit beträgt 4 h und es werden 175 mg (368 μ mol, 89%) des Produkts in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

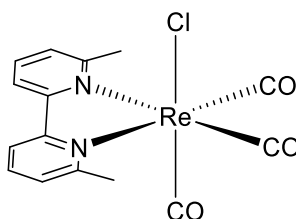
¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆, 298 K) δ (ppm) = 9.17 (ddd, *J* = 5.5, 1.6, 0.8 Hz, 1H), 8.48 (dt, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 1H), 8.42 – 8.34 (m, 1H), 8.28 (ddd, *J* = 8.3, 7.6, 1.6 Hz, 1H), 8.15 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.78 – 7.74 (m, 1H), 7.72 (ddd, *J* = 7.6, 5.5, 1.3 Hz, 1H), 3.12 (s, 3H).

UV/VIS (DMF): λ_{max} = 365 nm.

PL (DMF): λ_{max} = 620 nm.

Elementaranalyse: ber.: C 35.33%, H 2.12%, N 5.89%

gef.: C 35.18%, H 2.01%, N 5.85%.

[Re(CO)₃(6-Me₂bpy)Cl] (23)**23**

C₁₅H₁₂ClN₂O₃Re
489,93 g/mol

Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift unter Verwendung von 150 mg Pentacarbonylchlororhenium (415 μ mol, 1.0 Äq.) und 76.4 mg 6,6'-Methyl-2,2'-Bipyridin (415 μ mol, 1.0 Äq.). Die Reaktionszeit beträgt 4 h und es werden 172 mg (351 μ mol, 85%) des Produkts in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆, 298 K) δ (ppm) = 8.44 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.15 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.72 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 3.11 (s, 6H).

UV/VIS (DMF): λ_{max} = 365 nm.

Elementaranalyse: ber.: C 36.77%, H 2.47%, N 5.72%

gef.: C 36.85%, H 2.46%, N 5.72%.

3 Bestrahlungsexperimente

Die Katalyselösungen werden in einem 161,5 ml Schlenkrohr (bzw. 11 ml Schlenkrohr für die Katalysatoren $\text{AB}^1_{\text{Re}}\text{-AB}^4_{\text{Re}}$ und **4**) unter Rühren bestrahlt. Dafür wird die benötigte Katalysatormenge in insgesamt 22 ml (bzw. 1.2 ml) einer entsprechenden Katalyselösung gelöst. Der Photonenfluss wurde mittels Aktinometrie bestimmt. Die Reaktionsgefäße werden mit Alufolie abgedunkelt, welche nur für die Zeit der Bestrahlung entfernt wird. Der Abstand des Schlenkrohrs zur Bestrahlungsquelle wird mit Hilfe eines Abstandhalters auf 1 mm eingestellt, die obere LED-Reihe endet direkt unter der oberen Flüssigkeitsgrenze (Abbildung 30). Die Katalyselösungen werden mit CO_2 gesättigt, indem 15 Minuten lang CO_2 durch die Lösung geleitet wird und das Schlenkrohr wird anschließend mit einem Septum verschlossen. Der Druck innerhalb des Reaktionsgefäßes wird auf 1,4 bar eingestellt. Die Bestrahlungsexperimente werden in einem Dunkelraum durchgeführt. Für die Analyse mittels Mikro-GC wird automatisch alle fünf Minuten eine 100 μl Probe aus der Gasphase des Reaktionsgefäßes direkt in die Mikro-GC injiziert. Die exakten Reaktionsparameter sind in den Abbildungs- und Tabellenbeschriftungen bei den jeweiligen Experimenten angegeben. TONs wurden anhand der folgenden Formel berechnet: $\text{TON} = n(\text{CO})/n(\text{Kat.})$. Ausschlaggebend war die CO-Menge des letzten Messpunkts des jeweiligen Experiments bzw. die CO-Menge, ab der keine weitere CO-Zunahme mehr detektiert wurde. TOFs wurden ausgehend von der Steigung der initialen Katalysatoraktivität ermittelt. Quantenausbeuten sind definiert durch $\Phi = n(\text{CO})/n(\text{adsorbierte Photonen})$.



Abbildung 30: Bestrahlung einer Katalyselösung mit acht LEDs des kontinuierlichen 450 nm-LED-Setups.

III Literaturverzeichnis

- [1] BP Energy Outlook 2018, www.bp.com/energyoutlook (08.06.2018).
- [2] <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1716/umfrage/entwicklung-der-weltbevoelkerung> (08.06.2018).
- [3] M. Aresta, *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2010**.
- [4] Dr. Pieter Tans, NOAA/ESRL (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/) and Dr. Ralph Keeling, Scripps Institution of Oceanography (scrippsco2.ucsd.edu/).
- [5] a) T.F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, P.M. Midgley, *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, 2013.; b) https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/und_sie_erwaermt_sich_doch_131201.pdf (11.06.2018).
- [6] M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510.
- [7] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 536.
- [8] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1990.
- [9] a) F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst. Chem.* **1923**, *4*, 276; b) F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst. Chem.* **1926**, *7*, 97; c) F. Fischer, H. Tropsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 830; d) A. Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1692.
- [10] D. Wöhrle, M.W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie. Konzepte Methoden Experimente*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [11] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

- [12] a) J. Franck, *Trans. Faraday Soc.* **1926**, *21*, 536; b) E. U. Condon, *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 1182; c) E. U. Condon, *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 858.
- [13] Von Onno Gabriel - Eigenes Werk, Gemeinfrei,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2552083>.
- [14] By Jacobkhed, modified by Dietzel65 - source image, CC0,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=57180952>.
- [15] A. Jablonski, *Nature* **1933**, *131*, 839.
- [16] J. L. White, M. F. Baruch, Pander Iii, James E, Y. Hu, I. C. Fortmeyer, J. E. Park, T. Zhang, K. Liao, J. Gu, Y. Yan et al., *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12888.
- [17] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 631.
- [18] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2423.
- [19] W. Kim, B. A. McClure, E. Edri, H. Frei, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3221.
- [20] X. Liu, S. Inagaki, J. Gong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14924.
- [21] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709.
- [22] B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, C. P. Kubiak, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 541.
- [23] M. E. Louis, T. G. Fenton, J. Rondeau, T. Jin, G. Li, *Comments Inorg. Chem.* **2015**, *36*, 38.
- [24] G. Sahara, O. Ishitani, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5096.
- [25] H. Takeda, C. Cometto, O. Ishitani, M. Robert, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 70.
- [26] Y. Tamaki, O. Ishitani, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3394.
- [27] P. D. Tran, L. H. Wong, J. Barber, J. S. C. Loo, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5902.
- [28] S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 35.

- [29] Y. Yamazaki, H. Takeda, O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. C* **2015**, *25*, 106.
- [30] a) Q.-W. Song, Z.-H. Zhou, L.-N. He, *Green Chem.* **2017**, *19*, 3707; b) S. Kernbichl, M. Reiter, F. Adams, S. Vagin, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6787; c) M. Mikkelsen, M. Jørgensen, F. C. Krebs, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 43.
- [31] H. Seo, M. H. Katcher, T. F. Jamison, *Nat. Chem.* **2016**, *101*, 953.
- [32] R. Reithmeier, C. Bruckmeier, B. Rieger, *Catalysts* **2012**, *2*, 544.
- [33] B. Probst, A. Rodenberg, M. Guttentag, P. Hamm, R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6453.
- [34] a) A. El Nahhas, C. Consani, A. M. Blanco-Rodríguez, K. M. Lancaster, O. Braem, A. Cannizzo, M. Towrie, I. P. Clark, S. Zális, M. Chergui et al., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2932; b) A. El Nahhas, A. Cannizzo, F. van Mourik, A. M. Blanco-Rodríguez, S. Zális, A. Vlcek, M. Chergui, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6361; c) A. Cannizzo, A. M. Blanco-Rodríguez, A. El Nahhas, J. Sebera, S. Zális, A. Vlcek, M. Chergui, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8967; d) D. J. Liard, M. Busby, P. Matousek, M. Towrie, A. Vlček, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2363.
- [35] Reprinted (adapted) with permission from *Inorg. Chem.* 2011, *50*, 2932-2943, Copyright 2011 American Chemical Society.
- [36] S. Meister, R. O. Reithmeier, M. Tschurl, U. Heiz, B. Rieger, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 690.
- [37] C. Bruckmeier, M. W. Lehenmeier, R. Reithmeier, B. Rieger, J. Herranz, C. Kavakli, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5026.
- [38] S. Meister, R. O. Reithmeier, A. Ogrodnik, B. Rieger, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3562.
- [39] S. Sato, T. Morikawa, S. Saeki, T. Kajino, T. Motohiro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5101.
- [40] R. Kuriki, K. Sekizawa, O. Ishitani, K. Maeda, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2436.

- [41] M. F. Kuehnel, C. D. Sahm, G. Neri, J. R. Lee, K. L. Orchard, A. J. Cowan, E. Reisner, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2501.
- [42] a) D.-I. Won, J.-S. Lee, J.-M. Ji, W.-J. Jung, H.-J. Son, C. Pac, S. O. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13679; b) C. D. Windle, E. Pastor, A. Reynal, A. C. Whitwood, Y. Vaynzof, J. R. Durrant, R. N. Perutz, E. Reisner, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3746; c) C. D. Windle, E. Reisner, *Chimia* **2015**, *69*, 435.
- [43] a) F. Yoshitomi, K. Sekizawa, K. Maeda, O. Ishitani, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 13092; b) K. Muraoka, H. Kumagai, M. Eguchi, O. Ishitani, K. Maeda, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7886; c) K. Sekizawa, K. Maeda, K. Domen, K. Koike, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4596; d) K. Wada, M. Eguchi, O. Ishitani, K. Maeda, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 287.
- [44] A. Nakada, T. Nakashima, K. Sekizawa, K. Maeda, O. Ishitani, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4364.
- [45] A. Nakada, T. Nakashima, K. Sekizawa, K. Maeda, O. Ishitani, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4364 - Published by The Royal Society of Chemistry.
- [46] a) H. Kumagai, G. Sahara, K. Maeda, M. Higashi, R. Abe, O. Ishitani, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4242; b) G. Sahara, H. Kumagai, K. Maeda, N. Kaeffer, V. Artero, M. Higashi, R. Abe, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14152.
- [47] H. Kumagai, G. Sahara, K. Maeda, M. Higashi, R. Abe, O. Ishitani, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4242 - Published by The Royal Society of Chemistry.
- [48] A. Rosas-Hernández, C. Steinlechner, H. Junge, M. Beller, *Green Chem.* **2017**, *19*, 2356.
- [49] a) T. Ouyang, H.-H. Huang, J.-W. Wang, D.-C. Zhong, T.-B. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 738; b) D.-C. Liu, H.-H. Huang, J.-W. Wang, L. Jiang, D.-C. Zhong, T.-B. Lu, *ChemCatChem* **2018**, *38*, 89.
- [50] Z. Guo, S. Cheng, C. Cometto, E. Anxolabehere-Mallart, S.-M. Ng, C.-C. Ko, G. Liu, L. Chen, M. Robert, T.-C. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9413.

- [51] H. Rao, L. C. Schmidt, J. Bonin, M. Robert, *Nature* **2017**, *548*, 74.
- [52] C. M. Hessel, E. J. Henderson, J. G. C. Veinot, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6139.
- [53] O. Wolf, M. Dasog, Z. Yang, I. Balberg, J. G. C. Veinot, O. Millo, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2516.
- [54] M. Dasog, G. B. De los Reyes, L. V. Titova, F. A. Hegmann, J. G. C. Veinot, *ACS nano* **2014**, *8*, 9636.
- [55] A. Angi, R. Sinelnikov, A. Meldrum, J. Veinot, I. Balberg, D. Azulay, O. Millo, B. Rieger, *Nanoscale* **2016**, *8*, 7849.
- [56] M. Dasog, J. Kehrle, B. Rieger, J. G. C. Veinot, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2322.
- [57] R. Sinelnikov, M. Dasog, J. Beamish, A. Meldrum, J. G. C. Veinot, *ACS Photonics* **2017**, *4*, 1920.
- [58] S.-m. Liu, S. Sato, K. Kimura, *Langmuir* **2005**, *21*, 6324.
- [59] C. M. Hessel, D. Reid, M. G. Panthani, M. R. Rasch, B. W. Goodfellow, J. Wei, H. Fujii, V. Akhavan, B. A. Korgel, *Chem. Mater.* **2011**, *24*, 393.
- [60] R. Boukherroub, S. Morin, F. Bensebaa, D. D. M. Wayner, *Langmuir* **1999**, *15*, 3831.
- [61] Z. Yang, G. B. De Los Reyes, L. V. Titova, I. Sychugov, M. Dasog, J. Linnros, F. A. Hegmann, J. G. C. Veinot, *ACS Photonics* **2015**, *2*, 595.
- [62] J. Kehrle, S. Kaiser, T. K. Purkait, M. Winnacker, T. Helbich, S. Vagin, J. G. C. Veinot, B. Rieger, *Nanoscale* **2017**, *9*, 8489.
- [63] I. M. D. Höhle, J. Kehrle, T. Helbich, Z. Yang, J. G. C. Veinot, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4212.
- [64] A. B. Sieval, R. Linke, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1457.
- [65] J. M. Buriak, M. J. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1339.

- [66] Z. Yang, M. Iqbal, A. R. Dobbie, J. G. C. Veinot, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17595.
- [67] I. M. D. Höhle, A. Angi, R. Sinelnikov, J. G. C. Veinot, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2755.
- [68] K. Kalyanasundaram, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1986**, *82*, 2401.
- [69] M. Pschenitza, S. Meister, A. von Weber, A. Kartouzian, U. Heiz, B. Rieger, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2688.
- [70] Y. Pellegrin, F. Odobel, *C. R. Chim.* **2017**, *20*, 283.
- [71] M. Pschenitza, S. Meister, B. Rieger, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3323.
- [72] M. Pschenitza, S. Meister, B. Rieger, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3323 - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.
- [73] a) R. P. Buck et al., *Pure Appl. Chem.*, **2002**, *74*, 2169; b) S. Rondinini, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *374*, 813.
- [74] T. Mizuno, M. Mihara, T. Nakai, T. Iwai, T. Ito, *Synthesis* **2007**, *2007*, 2524.
- [75] G. A. Filonenko, R. van Putten, E. N. Schulpen, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1526.
- [76] K. D. Dubois, H. He, C. Liu, A. S. Vorushilov, G. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *363-364*, 208.
- [77] J. V. Nguyen, C. W. Jones, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1190.
- [78] Z. Lu, T. Ladrak, O. Roubeau, J. van der Toorn, S. J. Teat, C. Massera, P. Gamez, J. Reedijk, *Dalton Trans.* **2009**, 3559.
- [79] a) H. Kim, P. E. Colavita, P. Paoprasert, P. Gopalan, T. F. Kuech, R. J. Hamers, *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 2382; b) E. S. Gawalt, M. J. Avaltroni, N. Koch, J. Schwartz, *Langmuir* **2001**, *17*, 5736.
- [80] V. Penicaud, F. Odobel, B. Bujoli, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3689.

- [81] E.-G. Ha, J.-A. Chang, S.-M. Byun, C. Pac, D.-M. Jang, J. Park, S. O. Kang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4462.
- [82] P. T. Altenbuchner, P. D. L. Werz, P. Schöppner, F. Adams, A. Kronast, C. Schwarzenböck, A. Pöthig, C. Jandl, M. Haslbeck, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14576.
- [83] a) C. T. Carver, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7558; b) G. Bombieri, F. Benetollo, W. T. Hawkins, A. Polo, L. M. Vallarino, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1923; c) R. Duchateau, E. A. C. Brussee, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1997**, *16*, 5506.
- [84] F. Adams, M. Pschenitzka, B. Rieger, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4309.
- [85] P. T. Altenbuchner, B. S. Soller, S. Kissling, T. Bachmann, A. Kronast, S. I. Vagin, B. Rieger, *Macromolecules* **2014**, *47*, 7742.
- [86] F. Adams, P. Pahl, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 509.
- [87] F. Adams, P. T. Altenbuchner, P. D. L. Werz, B. Rieger, *RSC Adv* **2016**, *6*, 78750.
- [88] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- [89] a) H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, R. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 2105; b) C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. R. Soc. A* **1956**, *235*, 518.
- [90] a) M. Brigodiot, H. Cheradame, M. Fontanille, J. P. Vairon, *Polymer* **1976**, *17*, 254; b) P. T. Altenbuchner, F. Adams, A. Kronast, E. Herdtweck, A. Pöthig, B. Rieger, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 6796.
- [91] K. C. Hultsch, P. Voth, K. Beckerle, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 228.
- [92] S. Metz, S. Bernhard, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7551.
- [93] S. A. Savage, A. P. Smith, C. L. Fraser, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 10048.

- [94] J. M. Smieja, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9283.
- [95] G. Albertin, S. Antoniutti, J. Castro, S. García-Fontán, G. Schipilliti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1713.
- [96] L. Sun, H. Berglund, R. Davydov, T. Norrby, L. Hammarström, P. Korall, A. Börje, C. Philouze, K. Berg, A. Tran et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6996.