



# Leistungssteigerung homogener Photokatalysatoren am Beispiel der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub>

**Simon Meister**

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

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Ulrich Kaspar Heiz

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger  
2. Univ.-Prof. Dr. Fritz Elmar Kühn

Die Dissertation wurde am 26.10.2015 bei der  
Technischen Universität München eingereicht und durch die  
Fakultät für Chemie am 24.11.2015 angenommen.

Wo kämen wir hin, wenn jeder fragte:  
„Wo kämen wir hin?“  
und niemand ginge,  
um zu sehen,  
wohin man käme,  
wenn man ginge...

*Kurt Marti*

Diese Arbeit wurde zwischen September 2012 und September 2015 am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität München (Fakultät für Chemie) unter der Betreuung von Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger im Rahmen eines Promotionsstipendiums des Beilstein-Instituts angefertigt.

## Danksagung

Mein Dank gilt allen voran meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger für die Ermöglichung dieser Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis, das in mich gesetzte Vertrauen und alle Freiheiten, die ich zur Erforschung der Thematik wahrnehmen durfte.

Ich danke dem Beilstein Institut für die finanzielle Förderung des Projektes während der vergangenen drei Jahre – ohne diese wäre die vorliegende Arbeit nicht zustande gekommen.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich für die Unterstützung durch Dr. Carsten Troll und Dr. Sergej Vagin bei zahlreichen technischen Herausforderungen und diskussionsbedürftigen Thematiken sowie bei dem gesamten Arbeitskreis für die angenehme Atmosphäre und die ein oder andere fruchtbare Diskussion bei Kaffee und Kuchen (oder Bier...). Immer ein offenes Ohr durfte ich auch bei Christian A., Christian B. und Richard R. finden, die mich mit ihren Ideen bereichert haben, danke dafür! An dieser Stelle bedanke ich mich auch bei Dr. Martin Tschurl für die Einführung in die Lasertechnik und seine bedingungslose Hilfsbereitschaft bei plötzlich auftretenden Problemen, sowie dem gesamten Arbeitskreis von Prof. Heiz für die Dauerleihgabe des Nd:YAG Lasers. Ein großer Dank gilt auch den Elektronikabteilungen der Fakultäten für Chemie und Physik, die diverse gepulste und nicht gepulste LED Setups entwickelt (und mehrfach repariert...) haben. Sämtlichen im Rahmen von Forschungspraktika, Bachelor- und Masterarbeiten oder einer chemisch-technischen Ausbildung in meinem Labor helfenden Händen sei großer Dank ausgesprochen! Ihr habt die alltägliche Laborarbeit erleichtert und mit eurem Engagement zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Abschließend gebührt mein Dank den Personen, die mein Privatleben so lebenswert machen: Papa und Mama, vielen Dank für eure fortwährende Unterstützung während des Studiums, der Promotion und in allen weiteren Lebenslagen! Bei euch und meinen lebenswerten Geschwistern Katharina, Roman und Juliane fühle ich mich immer wohlig aufgehoben :)

Für die Ablenkung von der Arbeit und zahlreiche Urlaube, Tagesunternehmungen oder einfach nur feucht-fröhliche Abende möchte ich mich bei allen Freunden, die ich während meines Studiums kennengelernt habe, bedanken. Ein großes Dankeschön an dieser Stelle auch den fleißigen Lektoren! Meinen Hoaschdenger Freunden gilt für jahrelange Treue, Geduld, Vertrauen und vor allem jede Menge Spaß ein ganz besonderer Dank: Max, Fabi und Lutz, ihr seid großartig!

Und zu guter Letzt, aber dafür umso wichtiger: vielen Dank dir, liebe Teresa, das du dein Leben so bereitwillig mit mir teilst und ich von all deinen Talenten und Stärken profitieren darf! Du bist mein Antrieb und meine bessere Hälfte, und das ist gut so und soll so bleiben!

# Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht:

- S. Meister, R. O. Reithmeier, A. Ogrodnik, B. Rieger, "Bridging Efficiency within Multinuclear Homogeneous Catalysts in the Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub>." Accepted for publication in *ChemCatChem* **2015**, 7, 3562-3569.
- S. Meister, R. O. Reithmeier, M. Tschurl, U. Heiz, B. Rieger, "Unraveling Side Reactions in the Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub>: Evidence for Light-Induced Deactivation Processes in Homogeneous Photocatalysis." *ChemCatChem* **2015**, 7, 690-697.
- R. O. Reithmeier, S. Meister, A. Siebel, B. Rieger, "Synthesis and Characterization of a Trinuclear Iridium(III) Based Catalyst for the Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub>." *Dalton Trans.* **2015**, 44, 6466-6472.
- R. O. Reithmeier, S. Meister, B. Rieger, A. Siebel, M. Tschurl, U. Heiz, E. Herdtweck, "Mono- and Bimetallic Ir(III) Based Catalysts for the Homogeneous Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation. New Insights into Catalyst Deactivation." *Dalton Trans.* **2014**, 43, 13259-13269.

In Anlehnung an die vorliegende Arbeit wurden darüber hinaus in folgenden Artikeln (photo)physikalische Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von PDMS basierten Polymeren eingehend diskutiert:

- M. Grübel, S. Meister, U. Schulze, K. N. Raftopoulos, F. Baumer, C. M. Papadakis, T. Nilges, B. Rieger, "Synthesis of Bisocyanate Containing Thiophenes and their use in PDMS Based Segmented Polymers." Accepted for publication in *Macromol. Chem. Phys.*, **2015**, DOI: 10.1002/macp.201500289.
- V. Bretzler, M. Grübel, S. Meister, B. Rieger, "PDMS-Containing Alternating Copolymers Obtained by Click Polymerization." *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, 215, 1396-1406.

Ein Teil der Arbeit wurde zudem im Rahmen eines Vortrags auf einer internationalen Konferenz veröffentlicht:

- S. Meister, R. O. Reithmeier, M. Tschurl, U. Heiz, B. Rieger, "Detection and Investigation of Side Reactions in Re(I) Based Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> – Improving the Catalytic Performance." *250th ACS National Meeting and Exposition*, **19.08.2015**, Boston, Massachusetts, USA.

# Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Add.	Addukt
al.	aliphatisch
ar.	aromatisch
Äq.	Äquivalente
BHT	3,5-Bis( <sup>t</sup> butyl)-4-hydroxytoluol, bzw. gemäß IUPAC: 2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol
BNAH	1-Benzyl-1,4-dihydronicotinamid
bpy	2,2'-Bipyridin
°C	Grad Celsius
CCS	Carbon Capture and Storage (engl.: Kohlenstoffabscheidung und -speicherung)
CCU	Carbon Capture and Utilization (engl.: Kohlenstoffabscheidung und -nutzung)
cod	1,4-Cyclooctadien
d	Tage
DMC	Dichlormethan
dmb	4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin
dmb-dmb	1,2-Bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
dmsO	Dimethylsulfoxid
EET	Elektronischer Energietransfer
ESI	Elektrosprayionisation
Fluor.	Fluoreszenz
FWHM	Full Width at Half Maximum (engl.: Halbwertsbreite)
GC	Gaschromatograph(ie)
h	Stunden
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (engl.: höchstes besetztes Molekülorbital)
IC	Inner Conversion (engl.: Innere Umwandlung)
i. d. R.	in der Regel
IR	Infrarot
ISC	Intersystem Crossing (engl.: Interkombination)
Kap.	Kapitel
Kat	Katalysator

LDA	Lithiumdiisopropylamid
LED	Light Emitting Diode (engl.: Leuchtdiode)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (engl.: niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
M	Molar ( $\text{mol L}^{-1}$ )
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
min	Minuten
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer (engl.: Metall-zu-Ligand Ladungstransfer)
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (engl.: Kernspinresonanz)
OEO Spezies	One-Electron-Oxidized (engl.: einelektronenoxidierte) Spezies
OER Spezies	One-Electron-Reduced (engl.: einelektronenreduzierte) Spezies
Ox.	Oxidation
Phos.	Phosphoreszenz
Red.	Reduktion
s	Sekunden
S.	Seite
S <sub>0</sub>	elektronischer Grundzustand
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital (engl.: mit einem Elektron besetztes Molekülorbital)
Tab.	Tabelle
TEA	Triethylamin
TEOA	Triethanolamin
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turnover Frequency (Aktivitätsmaß eines Katalysators, engl.: Umsatzfrequenz)
TON	Turnover Number (Stabilitätsmaß eines Katalysators, engl.: Umsatzzahl)
UV/Vis	Ultraviolett/Visible (engl.: Ultraviolett/Sichtbar)
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel

# Inhaltsverzeichnis

<b>I. Theoretischer Teil</b>	<b>1</b>
1. Einleitung	1
2. CO <sub>2</sub> im industriellen Kontext	3
2.1. Einsparungspotential . . . . .	4
2.2. Anwendungspotential . . . . .	5
3. Grundlagen der Photokatalyse	8
3.1. Erzeugung und Reaktivität elektronisch angeregter Zustände . . . . .	9
3.2. Quantifizierung photokatalytischer RedOx-Aktivität . . . . .	11
4. Homogene photokatalytische Reduktion von CO <sub>2</sub>	15
4.1. Grundlegende mechanistische Betrachtung . . . . .	15
4.2. Einkernige Systeme basierend auf Rhenium . . . . .	16
4.3. Mehrkernige Systeme basierend auf Rhenium und Ruthenium . . . . .	18
4.4. Beurteilung des Status Quo . . . . .	20
5. Aufgabenstellung	22
6. Untersuchungen an einem Re(I) Photokatalysator	23
6.1. Katalytische Aktivität . . . . .	23
6.2. Einfluss der Lichtintensität . . . . .	25
6.3. Auswirkungen der Katalysatorkonzentration . . . . .	28
6.4. Identifikation deaktivierender Parameter . . . . .	30
6.5. Deaktivierung durch Quencherradikale . . . . .	32
6.6. Deaktivierung durch übermäßige Photoneneinwirkung . . . . .	35
6.7. Zusammenspiel kritischer Deaktivierungsparameter . . . . .	37
6.8. Versuch der Umsatzsteigerung durch Radikalfänger . . . . .	40
6.9. Unterdrückung lichtinduzierter Deaktivierung mittels gepulster Bestrahlung .	42
6.9.1. Struktur des zeitabhängigen Photonenflusses . . . . .	43
6.9.2. Lichtquellen für gepulste und kontinuierliche Bestrahlung . . . . .	44
6.9.3. Bestrahlung mit gepulsten LEDs . . . . .	48
6.9.4. Bestrahlung mit gepulstem Laser . . . . .	50

6.10. Fazit . . . . .	53
<b>7. Effizienzsteigerung mit multinuklearen Katalysatoren</b>	<b>55</b>
7.1. Konzeption eines Rhenium(I)/Ruthenium(II)-Katalysators . . . . .	55
7.2. Untersuchung der Effekte unterschiedlicher Verbrückung . . . . .	58
7.2.1. Auswahl und Synthese der untersuchten Systeme . . . . .	58
7.2.2. Photophysikalische Eigenschaften . . . . .	59
7.2.3. Elektronischer Energietransfer . . . . .	62
7.2.4. Vergleich der katalytischen Aktivitäten . . . . .	66
7.3. Fazit . . . . .	70
<b>8. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>72</b>
<b>9. Summary and Outlook</b>	<b>77</b>
<b>II. Experimenteller Teil</b>	<b>82</b>
<b>1. Allgemeines</b>	<b>82</b>
1.1. Arbeitsweise und Materialien . . . . .	82
1.2. Instrumentelle Analytik . . . . .	82
<b>2. Synthesen</b>	<b>84</b>
2.1. Verbrückender Ligand . . . . .	84
2.2. Einkernige Komplexe . . . . .	85
2.3. Mehrkernige Komplexe . . . . .	91
<b>3. Bestrahlungsexperimente</b>	<b>96</b>
3.1. Katalysen . . . . .	96
3.2. Deaktivierungsexperimente . . . . .	96
<b>Literatur</b>	<b>98</b>

---

# Abschnitt I.

## Theoretischer Teil

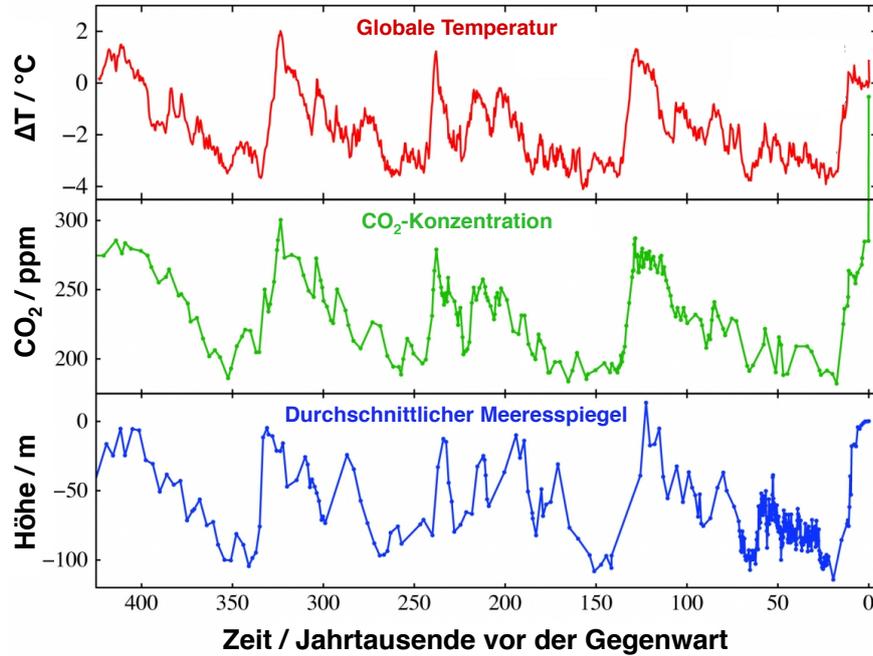
### 1. Einleitung

Die Bewohnbarkeit unseres Planeten durch Lebewesen unzähliger Arten wird seit jeher maßgeblich von Kohlenstoffdioxid beeinflusst. So enthielt die präbiotische Atmosphäre bedingt durch Vulkanismus einen deutlich höheren Anteil  $\text{CO}_2$  als die heutige Atmosphäre. Dies stellte die Lebensgrundlage für C-autotrophe Mikroorganismen wie Cyanobakterien dar, die durch die Produktion von Sauerstoff letztendlich den entscheidenden Beitrag für die Entstehung höherer Lebewesen geleistet haben. Vor ca. 600 Millionen Jahren begann die Anreicherung von Sauerstoff in der Atmosphäre – der Anteil von  $\text{CO}_2$  betrug zu dieser Zeit nur noch wenige tausend ppm.<sup>[1,2]</sup> Weitaus größere Vorkommen an  $\text{CO}_2$  wurden in der Hydrosphäre sowie in der Lithospäre (v.a.  $\text{CaCO}_3$ ) gespeichert.<sup>[3]</sup>

$\text{CO}_2$  ist ein lineares Molekül, das vier Infrarot-aktive Schwingungsmoden besitzt. Dadurch kann es Wärmestrahlung absorbieren und speichern und so zur Erwärmung der Erdatmosphäre beitragen.<sup>[4-6]</sup> Dieser Effekt wird in Wissenschaft und Politik unter dem Namen *Treibhauseffekt* mitunter kontrovers diskutiert und lässt sich beeindruckend an Daten der vergangenen Millennien, die aus Eiskernbohrungen und atmosphärischen Messungen gewonnen wurden, nachvollziehen. Abbildung 1 beschreibt die Fluktuation der atmosphärischen  $\text{CO}_2$ -Konzentration und deren Zusammenhang mit globalen Temperatur- sowie Meeresspiegelschwankungen in den vergangenen 420.000 Jahren.<sup>[3,7]</sup> Die Atmosphäre weist in diesem Zeitraum  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen zwischen 200 und 300 ppm auf. Die durchschnittliche Temperatur korreliert eng mit den Schwankungen der Konzentration von  $\text{CO}_2$  und der Verlauf der Temperaturkurve beschreibt den Wechsel von Eiszeiten und wärmeren Interglazialen.<sup>[3,8]</sup> Durch die unterschiedlich stark ausgeprägte Vereisung wird zudem die durchschnittliche Höhe des Meeresspiegels signifikant beeinflusst. Darüber hinaus wird in Abhängigkeit der atmosphärischen Konzentration unterschiedlich viel  $\text{CO}_2$  in den Weltmeeren gelöst, was einen direkten Einfluss auf den pH-Wert der Meere hat.<sup>[3]</sup>

$\text{CO}_2$ -Konzentration, Temperatur, Meeresspiegel und pH-Wert beschreiben nur einen Bruchteil einer Vielzahl an Parametern, die in empfindlicher Wechselbeziehung zueinander stehen und das fein regulierte Ökosystem unseres Planeten bestimmen. Das genaue Zusammenspiel der verschiedenen Komponenten ist umstritten und noch nicht vollständig verstanden, doch

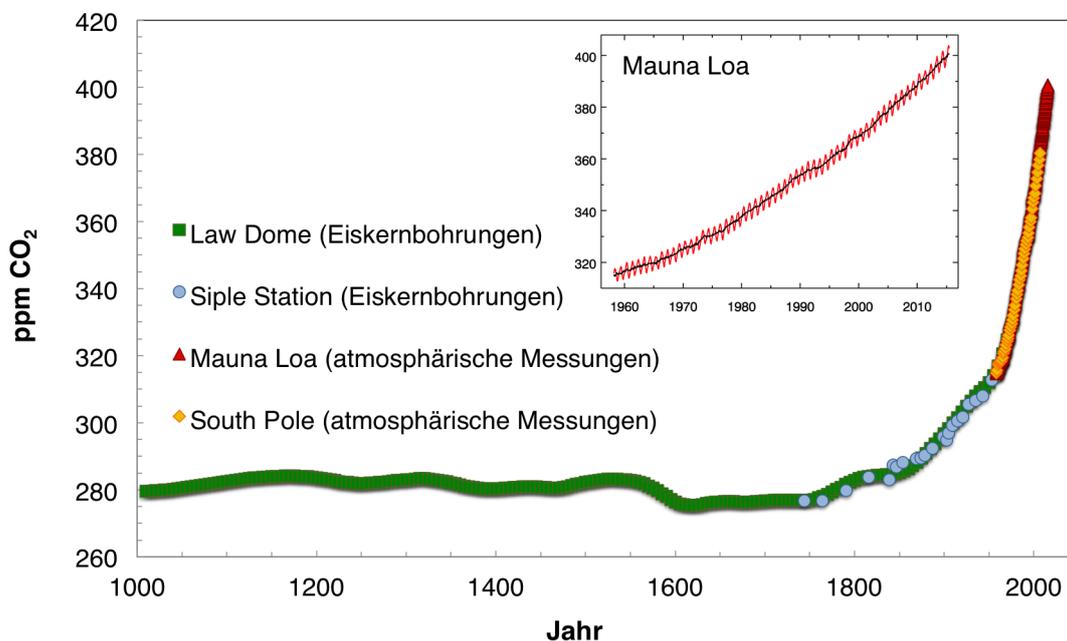
die bereits 1896 von *Svante Arrhenius* gezeigte Existenz eines direkten Zusammenhangs zwischen  $\text{CO}_2$ -Konzentration und globaler Durchschnittstemperatur wird von einem Großteil der Wissenschaftsgemeinde vertreten.<sup>[9,10]</sup>



**Abbildung 1:** Entwicklung der atmosphärischen Temperatur und  $\text{CO}_2$ -Konzentration sowie der globalen Meeresspiegel in den vergangenen 420.000 Jahren.<sup>[7]</sup>

## 2. CO<sub>2</sub> im industriellen Kontext

In einem Zeitraum von 650.000 Jahren vor der Industrialisierung wurde eine atmosphärische CO<sub>2</sub>-Konzentration von 300 ppm kein einziges Mal überschritten.<sup>[8]</sup> Durch die zunehmende Verbrennung fossiler Rohstoffe in jüngster Zeit stieg die CO<sub>2</sub>-Konzentration rapide an und überschritt im vergangenen Jahr erstmals deutlich die Grenze von 400 ppm (Abb. 2).<sup>[11]</sup> Derzeit werden mehr als 32 Gt CO<sub>2</sub> pro Jahr alleine durch die Verbrennung fossiler Rohstoffe emittiert.<sup>[12,13]</sup> Eine kontinuierliche Freisetzung des Treibhausgases birgt die Gefahr einer globalen Erwärmung und damit eines Eingriffs in das empfindliche Ökosystem unseres Planeten.<sup>[9]</sup>



**Abbildung 2:** Entwicklung der atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Konzentration in den vergangenen 1000 Jahren (Darstellung auf Basis publizierter Daten aus Eiskernbohrungen und atmosphärischen Messungen).<sup>[14-17]</sup>

Darüber hinaus sind die fossilen Ressourcen begrenzt. Im Jahr 2013 wurden etwa 4 Gt Rohöl, 3500 Milliarden m<sup>3</sup> Erdgas und knapp 8 Gt Kohle gefördert.<sup>[13]</sup> Aufgrund einer stetig wachsenden Bevölkerung und einer fortschreitenden Industrialisierung von Entwicklungsländern steht zu erwarten, dass die Nachfrage in näherer Zukunft sogar noch steigen wird.<sup>[18]</sup> Sollte die Nachfrage die Produktionskapazität übersteigen, wird die Verfügbarkeit sinken und die Preise werden rasch steigen – dieser Punkt wird nach dem Geophysiker *M. King Hubbert*, der für die Vereinigten Staaten von Amerika ein Erreichen des Fördermaximums von Öl für 1965-1970 prognostiziert hatte, „*Hubbert's Peak*“ genannt.<sup>[19]</sup> Je nach Quelle wird das Errei-

chen des *Hubbert's Peaks* für die weltweite Ölproduktion auf einen Zeitraum von 2005-2025 datiert, sodass er möglicherweise bereits überschritten ist.<sup>[20-23]</sup>

Die weitere Ausbeutung fossiler Rohstoffe wird daher in Politik, Wissenschaft und Medien eingehend diskutiert und kritisch betrachtet – es stellt sich die Frage, wie lange das bisherige Vorgehen sowohl ökonomisch als auch ökologisch sinnvoll fortgesetzt werden kann. Ziel der internationalen Klimapolitik ist es, die durch Treibhausgasemissionen hervorgerufene Temperaturerhöhung nach Möglichkeit auf ein Maximum von 2 °C zu beschränken.<sup>[24]</sup> Mit verschiedensten Strategien wird versucht, dieses Ziel einzuhalten. Diese umfassen neben aktuellen Anstrengungen zur Emissionseinsparung perspektivisch auch die Rückführung von freigesetztem CO<sub>2</sub> als Syntheseäquivalent in der chemischen Industrie. Die folgenden Kapitel fassen bisherige Erfolge und Potentiale zusammen.

## 2.1. Einsparungspotential

Nur etwa die Hälfte der anthropogenen CO<sub>2</sub>-Emission wird durch den natürlichen Kohlenstoffzyklus aufgefangen, die verbleibenden ca. 16 Gt pro Jahr tragen zu steigenden CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Atmosphäre bei.<sup>[23,25]</sup> Eine Verringerung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes ist daher von elementarer Bedeutung, um weitreichenden ökologischen Schäden vorzubeugen. Einsparungen können beispielsweise durch die Substitution CO<sub>2</sub>-intensiver Prozesse mit emissionsarmen Verfahren erreicht werden. So wird bei der Verwendung von Erdgas als Energieträger nur etwa halb so viel CO<sub>2</sub> emittiert wie bei der Verwendung von Kohle.<sup>[25]</sup> Die Erzeugung elektrischer oder thermischer Energie mit Wind, Sonne, Biomasse, Wasserkraft oder Geothermie ist sogar nahezu ohne CO<sub>2</sub>-Emission möglich und bietet ein enormes Potential, Energieerzeugung ökologischer zu gestalten. Besonders bedeutend sind hierbei Photovoltaikanlagen und Windparks – allerdings sind diese mit dem Nachteil verbunden, dass Verfügbarkeit und Nachfrage zu unterschiedlichen Zeitpunkten eintreten können und daher leistungsstarke Energiespeichersysteme nötig sind, um diese Technologien sinnvoll nutzen zu können.<sup>[26]</sup> Darüber hinaus ist eine Abkehr von bewährten Verfahren nicht unmittelbar möglich, da mit einer derartigen Energiewende enorme Investitionen verbunden sind und bestehende Kraftwerke entsprechend der geplanten Laufzeiten weiter betrieben werden müssen. Doch auch hier existieren Möglichkeiten, die Emission von Treibhausgasen zu verringern. Der durchschnittliche Wirkungsgrad bei der Energieerzeugung (basierend auf fossilen Energieträgern) liegt momentan noch unter 30% und kann einer aktuellen Studie zufolge durch den Einsatz modernster Technologien vermutlich auf über 50% gesteigert werden.<sup>[25]</sup> Auch auf der Verbraucherseite besteht hier nach wie vor Nachbesserungspoten-

tial: Gebäudeisolierungen und Transportmittel sind zwei Faktoren, die sich stark auf den Energiebedarf und damit auf die CO<sub>2</sub>-Bilanz auswirken. Mit der EU-weiten Einführung von Energiesparlampen und dem Verbot herkömmlicher Glühbirnen wurde auf politischer Ebene ein erster Schritt unternommen, dieses Potential zu nutzen. Bis 2020 soll mit diesem Verbot der jährliche CO<sub>2</sub>-Ausstoß um über 15 Mt verringert werden.<sup>[27]</sup>

Eine andere Option, Emissionen von Treibhausgasen in die Atmosphäre zu reduzieren besteht in der Abtrennung dieser Gase am Ort der Entstehung und deren anschließender Speicherung (Carbon Capture and Storage, CCS).<sup>[23,28]</sup> Die Abtrennung ist jedoch aktuell noch so energieintensiv, dass der Wirkungsgrad von Kraftwerken mit CCS-Technologie erheblich unter dem Durchschnitt liegt. Dennoch wird CCS in einigen Ländern bereits testweise erprobt: Norwegen speicherte schon 1996 größere Mengen CO<sub>2</sub> in geologischen Formationen unter Wasser, 2004 wurde dieses Verfahren in Algerien erstmalig an Land eingesetzt.<sup>[28]</sup> Trotzdem ist die CCS-Technologie vor dem Hintergrund der Ungewissheit über Langzeitstabilitäten von unterirdischen Speichern sowie der Möglichkeit von Leckagen und der damit verbundenen Gefährdung der Bevölkerung, vor allem in besiedelten Gebieten, kritisch zu betrachten. Die Optimierung der Abtrennung, um Wirkungsgrade zu verbessern, und eine anschließende Nutzung von CO<sub>2</sub> als Syntheseäquivalent in der chemischen Industrie (Carbon Capture and Utilization, CCU) erscheint die sinnvollere Umsetzung der Grundidee von CCS zu sein.

## **2.2. Anwendungspotential**

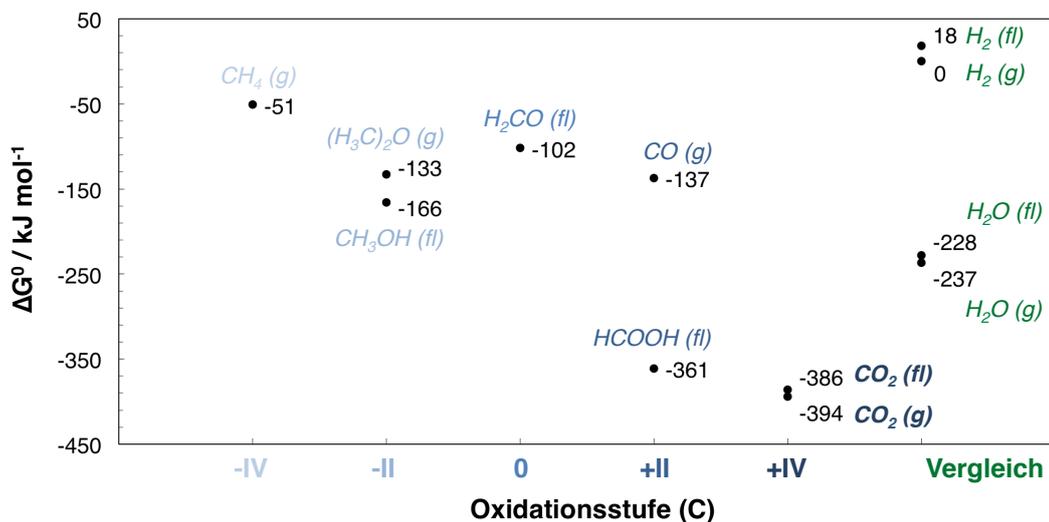
Das derzeitige Nutzungsvolumen von CO<sub>2</sub> als industrieller Rohstoff umfasst mit gut 200 Mt pro Jahr nur einen Bruchteil der anthropogenen Emissionen.<sup>[25]</sup> Durch die Verwendung des Gases in der chemischen Synthese wird die aktuelle Klimaproblematik sicherlich nicht zu lösen sein. Vielmehr besteht ein wirtschaftliches Interesse daran, einen kostengünstigen Rohstoff zu erschließen, der als nachhaltige Alternative zu Erdöl, Kohle und Erdgas dienen kann.<sup>[4-6,18,29]</sup>

Die bedeutensten Verfahren, die bereits großindustrielle Anwendung finden, bestehen in der Synthese von Harnstoff (ca. 114 Mt CO<sub>2</sub>/Jahr) und anorganischen Carbonaten wie Calcium-, Natrium- und Kaliumcarbonat (ca. 90 Mt CO<sub>2</sub>/Jahr), wobei für letztere ein bislang kaum ausgeschöpftes Anwendungspotential in der Bauindustrie vorhanden ist. Darüber hinaus wird CO<sub>2</sub> für die Synthese von Salizylsäure eingesetzt, die den Ausgangsstoff für die Herstellung von Aspirin darstellt.<sup>[25]</sup>

Durch den Umsatz des reaktionsträgen Gases mit Epoxiden (z.B. Propylenoxid) können zyklische Carbonate (z.B. Propylencarbonat) hergestellt werden, die unter anderem Anwendung als Elektrolyt in Batterien und als technische Lösemittel finden.<sup>[30]</sup> Die Verwendung geeigneter Katalysatoren ermöglicht zudem die Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Epoxiden zu Polycarbonaten.<sup>[31,32]</sup>

Eine Idee zur Speicherung überschüssigen Stroms aus Wind- oder Solaranlagen ist die elektrolytische Herstellung von Wasserstoff und dessen anschließende Umsetzung mit CO<sub>2</sub>. Bei diesem Prozess können, je nach eingesetztem Katalysator und Reaktionsbedingungen, sowohl Methan<sup>[33]</sup> als auch Methanol<sup>[33-35]</sup> als Produkte gewonnen werden. Im Falle der Methanproduktion (*Sabatier-Prozess*) könnte überschüssige elektrische Energie auf diesem Weg in Form von Methan in das Erdgasnetz eingespeist und bei Bedarf wieder verbraucht werden. Die Methanolsynthese stellt hingegen einen wichtigen Schritt in der kommerziellen Produktion von Grundchemikalien wie Dimethylether, Ethen, Propen und anderen leichten Olefinen dar.<sup>[36]</sup> Beide Prozesse basieren auf einer Reduktion des Kohlendioxids mit Wasserstoff, dessen Erzeugung in Abhängigkeit von der genutzten Energiequelle sehr teuer sein kann – eine nachhaltige Anwendung ist daher nur bei Verfügbarkeit von günstigem Strom aus regenerativen Quellen für die Wasserelektrolyse möglich.

Um CO<sub>2</sub> einer vielfältigen Chemie zugänglich zu machen, muss es in der Regel zunächst reduziert werden.<sup>[6]</sup> Für die Reduktion des thermodynamisch verhältnismäßig stabilen Moleküls wird viel Energie benötigt (vgl. Abb. 3).<sup>[37,38]</sup> Ein besonders interessanter Ansatz ist

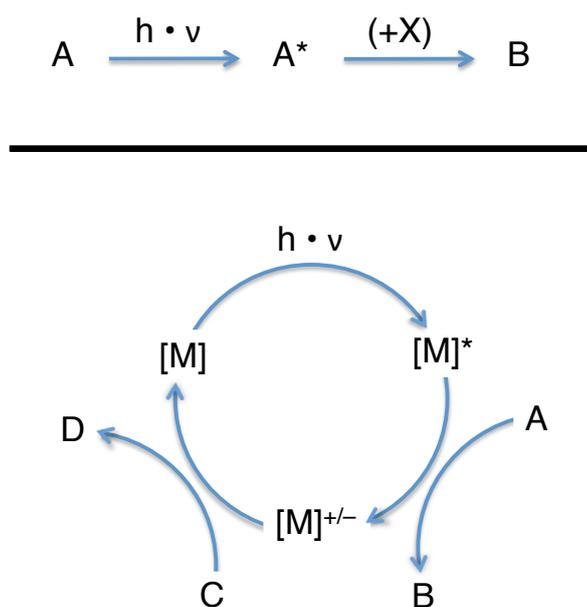


**Abbildung 3:** Freie Gibbs-Energien ( $\Delta G^0$ ) für diverse mögliche CO<sub>2</sub>-Reduktionsprodukte sowie für Wasserstoff und Wasser zum Vergleich (g = gasförmig; fl = flüssig).<sup>[4,5]</sup>

daher, die für die Umsetzung nötige Energie aus der Sonneneinstrahlung zu beziehen, um den Reduktionsprozess nachhaltig zu gestalten. Dafür ist der Einsatz von Katalysatoren nötig, die in der Lage sind, Licht zu absorbieren und die absorbierte Energie für die Umsetzung von CO<sub>2</sub> zu verwenden (Photokatalyse). Die Funktionsweise derartiger Photokatalysatoren wird im Folgenden näher beleuchtet.

### 3. Grundlagen der Photokatalyse

Als photochemische oder photokatalytische Prozesse werden im Allgemeinen Reaktionen oder Reaktionskaskaden bezeichnet, bei denen mindestens einer der ablaufenden Schritte durch die Änderung des elektronischen Zustands initiiert wird. Im Gegensatz zu herkömmlichen Reaktionen, bei denen die nötige Aktivierungsenergie in der Regel thermisch zugeführt wird, kann dies durch die Einstrahlung von sichtbarem oder ultraviolettem Licht erfolgen.<sup>[39]</sup> Während die Photochemie Prozesse bezeichnet, bei denen mindestens ein Edukt für die chemische Umsetzung elektronisch angeregt wird, erfolgt in photokatalytischen Reaktionen meist keine direkte Anregung der Edukte. Stattdessen wird ein Katalysator für die Absorption des Lichts und die Übertragung der Energie auf die Reaktanden eingesetzt (vgl. Schema 1). Dieser kann speziell auf die gewünschte Reaktion zugeschnitten werden, sodass die selektive Umsetzung einer Vielzahl von Edukten möglich ist, auch solcher, die selbst nicht oder nur schwach absorbieren. Im Folgenden werden ausschließlich photokatalytische Prozesse mit molekularen Systemen betrachtet (homogene Photokatalyse).

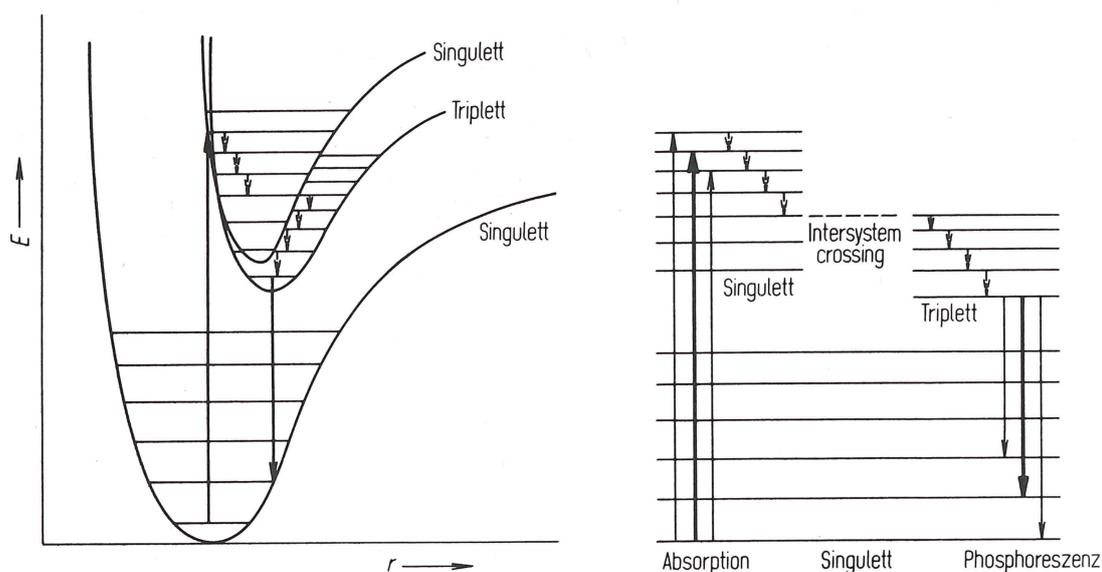


**Schema 1:** Vereinfachtes Reaktionsschema eines photochemischen (oben) und eines photokatalytischen (unten) Prozesses. Während im photochemischen Prozess die direkte Anregung des Edukts A die Umsetzung zu B initiiert, wird die Strahlungsenergie im photokatalytischen Prozess von einem Katalysator [M] aufgenommen und schrittweise auf die Edukte A und C übertragen.

### 3.1. Erzeugung und Reaktivität elektronisch angeregter Zustände

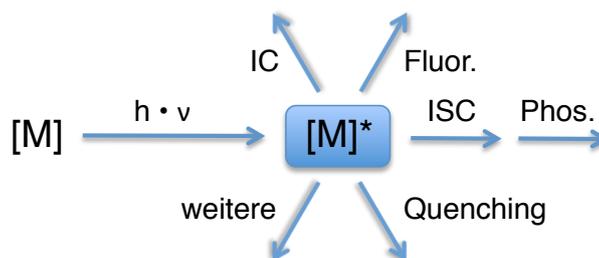
Die Absorption von sichtbarem oder ultraviolettem Licht beeinflusst sowohl die Energiezustände als auch die Aufenthaltsbereiche der Elektronen eines Moleküls.<sup>[40]</sup> Letztere werden durch das von den Atomkernen erzeugte Kraftfeld definiert, das aufgrund einer dynamischen relativen Anordnung der Kerne kontinuierlich Veränderungen unterliegt. Da die Bewegung der Elektronen etwa drei Größenordnungen schneller abläuft als die der wesentlich trägeren Atomkerne, ist für die momentane elektronische Situation und deren bevorstehende Änderung nur die momentane Position der Atomkerne relevant, während deren Bewegungen und Schwingungen vernachlässigt werden können (*Born-Oppenheimer-Näherung*).<sup>[39]</sup> Die Absorption von Strahlung resultiert in einer raschen ( $10^{-15}$  s) Verlagerung der Elektronendichte. Diese führt zu einem neuen von den Elektronen erzeugten Kraftfeld, dem die Kerne ausgesetzt werden und auf das sie sich anschließend langsam ( $10^{-12}$  s) einstellen.<sup>[41]</sup> Dieses Prinzip der vertikalen Absorption, also die Beschreibung von Elektronenübergängen bei gleichzeitig konstant bleibenden Kernkoordinaten, wird *Franck-Condon-Prinzip* genannt und ist in Abbildung 4 am Beispiel eines Absorptionsvorgangs mit anschließender Interkombination und Phosphoreszenz dargestellt.

Sowohl bei der Anregung als auch bei der Emission werden meist angeregte Schwingungsniveaus populiert, da die Veränderung des von den Elektronen erzeugten Kraftfelds langfristig auch eine veränderte Gleichgewichtslage der Atomkerne erzeugt, die Anregung aber schnell (vertikal) erfolgt. Das bedeutet, dass sich die Kerne unmittelbar nach der Absorption aufgrund des neuen Kraftfeldes in einer ungünstigeren Position befinden, also stark ausgelenkt sind und daher kräftig schwingen. Innerhalb des neu populierten elektronischen Zustands erfolgt schnelle vibronische Relaxation (strahlungslose Deaktivierung), sodass Folgeprozesse in der Regel vom Schwingungsgrundzustand ausgehen (*Kasha-Regel*).<sup>[40]</sup> Eine Ausnahme stellt die Interkombination (Intersystem Crossing, ISC) dar. Diese kann auftreten, wenn sich die Potentialhyperflächen zweier elektronischer Zustände schneiden. Unter bestimmten Voraussetzungen (u. a. starke Spin-Bahn-Kopplung) kann dann z.B. ein Wechsel von einem angeregten Singulettzustand in einen angeregten Triplettzustand erfolgen, in dem die vibronische Relaxation anschließend fortgesetzt wird.<sup>[41,42]</sup> Ein Wechsel zurück in den angeregten Singulettzustand ist nach der strahlungslosen Deaktivierung aus energetischen Gründen äußerst unwahrscheinlich, kann in Einzelfällen aber durch thermische Aktivierung erreicht werden.<sup>[39]</sup> Ebenso ist der Übergang vom Triplettzustand in den Singulettgrundzustand unwahrscheinlich, da er spinverboten ist. Daher sind angeregte Triplettzustände oftmals sehr langlebig und dienen als Energiereservoir, das seine Energie in Form von Strah-



**Abbildung 4:** Verdeutlichung der Entstehung von Phosphoreszenz mit Hilfe von Potentialkurven verschiedener elektronischer Zustände (links) sowie eines vereinfachten *Jablonski-Diagramms* (rechts).<sup>[42]</sup> Die Anregung eines Moleküls ausgehend vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands (Singulett) erfolgt vertikal in angeregte Schwingungszustände des ersten elektronisch angeregten Zustands (Singulett). Nach der Anregung erfolgt vibronische Relaxation innerhalb des ersten elektronisch angeregten Zustands, Intersystem Crossing in den Triplettschwingungsgrundzustand und weitere vibronische Relaxation innerhalb des Triplettschwingungsgrundzustands. Ausgehend von dessen Schwingungsgrundzustand kann vertikale Emission (Phosphoreszenz) erfolgen, sodass angeregte Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands populiert werden.

lung (Phosphoreszenz) nur sehr langsam wieder abgibt.<sup>[41]</sup> Diese Langlebigkeit ermöglicht mono- und bimolekulare Reaktionen und bildet die Grundlage für viele photokatalytische Prozesse. Angeregte Singulettzustände sind dafür oftmals zu kurzlebig.<sup>[39]</sup> Phosphoreszenz kann daher auch durch Stoffe, die zu einer strahlungslosen Abregung führen (z.B. Sauerstoff), deutlich gemindert werden.<sup>[40]</sup> Die wichtigsten Deaktivierungsprozesse sind in Schema 2 zusammengefasst: Innere Umwandlung beschreibt einen isoenergetischen Wechsel vom Schwingungsgrundzustand eines elektronisch angeregten Zustands zu einem hoch angeregten Schwingungszustand eines tiefer liegenden elektronischen Zustands und ist somit ein strahlungsloser Abregungsprozess. Fluoreszenz sowie Phosphoreszenz zählen hingegen zu den strahlungsgekoppelten Deaktivierungen. Weitere Folgeprozesse einer elektronischen Anregung sind Dissoziation, Energieübertragungsreaktionen oder Exciplex-Bildungen.<sup>[39]</sup> Darüber hinaus kann der angeregte Zustand auch reduktiv oder oxidativ abgefangen werden (vgl. Kap. 3.2). Dieser Prozess ist für die Photokatalyse von zentraler Bedeutung.



**Schema 2:** Mögliche Folgeprozesse nach der Überführung eines Moleküls (z.B. metallorganischer Komplex) in den ersten elektronisch angeregten Zustand. IC: Innere Umwandlung, Fluor.: Fluoreszenz, ISC: Interkombination, Phos.: Phosphoreszenz, Quenching: reduktive oder oxidative Auslöschung, weitere: Dissoziation, Energietransfer, Exciplex-Bildung.

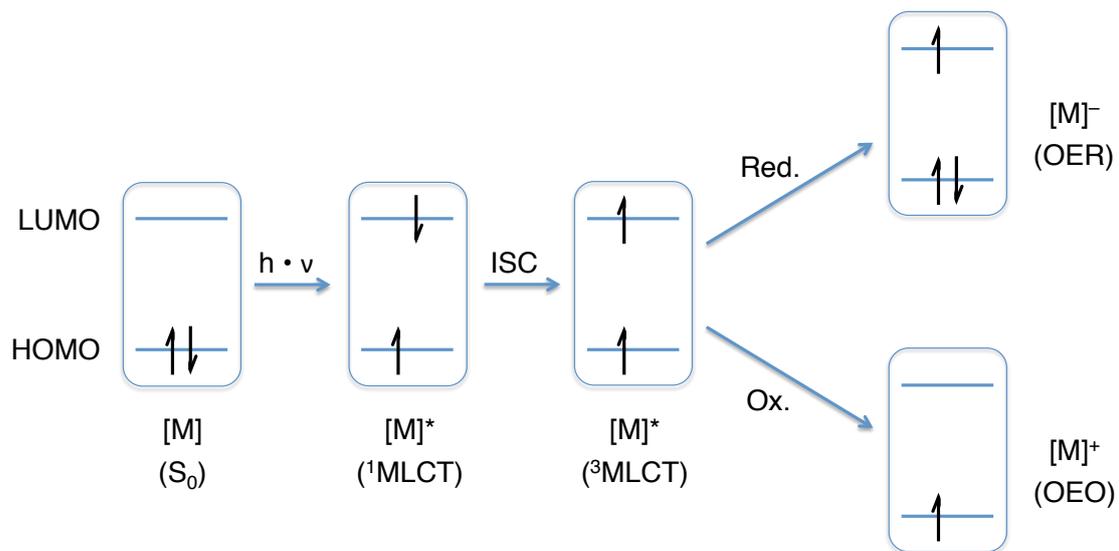
Sämtliche in Schema 2 beschriebenen Prozesse konkurrieren miteinander und treten in Abhängigkeit zahlreicher struktureller Parameter (wie z. B. Stärke der Spin-Bahn-Kopplung) unterschiedlich wahrscheinlich und mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten auf. Mit Hilfe spektroskopischer Messungen können diese Prozesse systematisch untersucht und quantifiziert werden.

### 3.2. Quantifizierung photokatalytischer RedOx-Aktivität

Eine der wichtigsten Methoden zur Charakterisierung photophysikalischer und -chemischer Prozesse ist die Fluoreszenzspektroskopie. Sie ist um vier Größenordnungen empfindlicher als die Absorptionsspektroskopie.<sup>[40]</sup> Für die Photokatalyse spielt vor allem reduktives und oxidatives Quenching eine große Rolle. Hierbei wird der elektronisch angeregte Zustand des Katalysators (i. d. R. langlebiger Triplettzustand) entweder von einem Elektronendonator reduziert oder von einem Elektronenakzeptor oxidiert. So kann je nach strukturellen und elektronischen Voraussetzungen entweder das durch die Anregung entstandene Elektronenloch aufgefüllt werden, oder aber das angeregte Elektron aus dem hoch liegenden Orbital übertragen werden (Schema 3).

Die Effizienz der Interaktion eines potentiellen Elektronendonors oder -akzeptors mit dem elektronisch angeregten Katalysator beeinflusst die Gesamteffizienz des Katalysezyklus. Daher ist eine Quantifizierbarkeit dieses Prozesses von grundlegendem Interesse und kann bei der Suche nach geeigneten Quenchern für einen spezifischen Photokatalysator hilfreich sein.

Die Messung der Quencheffizienz erfolgt mit Hilfe der Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzspektroskopie. Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, dass die Zugabe eines Fremdstoffes zu einem Photokatalysator auf die in Schema 2 gezeigten Folgeprozesse (innere Umwandlung,



**Schema 3:** Reduktives und oxidatives Quenching eines metallorganischen Komplexes. Nach der Anregung erfolgt Intersystem Crossing (ISC) in den Triplettzustand ( $^3\text{MLCT}$ ). Dieser kann reduktiv abgefangen (gequench) werden, indem ein Elektron in das tiefer liegende Molekülorbital doniert wird. Oxidatives Quenching wird erreicht, wenn das Elektron aus dem höher liegenden Molekülorbital auf ein Substrat übertragen wird.  $S_0$  = elektronischer Grundzustand, MLCT = Metall-zu-Ligand Ladungstransfer (angeregter Zustand), OER = einelektronenreduzierte Spezies, OEO = einelektronenoxidierte Spezies.

Fluoreszenz, Interkombination sowie weitere Prozesse wie Dissoziation, Energietransfer oder Exciplex-Bildung) aufgrund ihrer hohen Geschwindigkeit einen vernachlässigbaren Einfluss hat.<sup>[39]</sup> Lediglich die Phosphoreszenz kann durch Fremdstoffe stark beeinflusst werden, da der Triplettzustand eine ausreichend lange Lebensdauer besitzt, um bimolekulare Reaktionen einzugehen (vgl. Kapitel 3.1). Daher ist die RedOx-Aktivität eines Photokatalysators im Triplettzustand gegenüber einer bestimmten Substanz über die Auslöschung der Phosphoreszenz bei schrittweiser Zugabe des Quenchers quantifizierbar. Je stärker die Phosphoreszenz durch diese Substanz ausgelöscht wird, desto effizienter findet ein Elektronentransfer statt. Die Phosphoreszenzquantenausbeuten  $\Phi_{Phos}^0$  in Abwesenheit eines Quenchers und  $\Phi_{Phos}^Q$  in Anwesenheit eines Quenchers sind definiert durch:

$$\Phi_{Phos}^0 = \Phi_{ISC} \cdot \frac{k_{Phos}}{k_{Phos} + k_{IC} + k_{EET} + \dots} = \Phi_{ISC} \cdot \frac{k_{Phos}}{\sum k_i} \quad (1)$$

$$\Phi_{Phos}^Q = \Phi_{ISC} \cdot \frac{k_{Phos}}{k_{Phos} + k_{IC} + k_{EET} + \dots + k_Q \cdot [Q]} = \Phi_{ISC} \cdot \frac{k_{Phos}}{\sum k_i + k_Q \cdot [Q]} \quad (2)$$

Dabei beschreibt  $\Phi_{ISC}$  die Bildungseffizienz des Triplettzustands (bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systemen beträgt diese annähernd 1),<sup>[43]</sup>  $k_i$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aller möglichen Folgeprozesse (vgl. Schema 2) und  $[Q]$  die Konzentration des Quenchers.<sup>[39]</sup> Die Lebensdauer des Triplettzustandes  $\tau_{Phos}^0$  in Abwesenheit (Gleichung 3) und  $\tau_{Phos}^Q$  in Anwesenheit (Gleichung 4) eines Quenchers kann jeweils wie folgt beschrieben werden:

$$\tau_{Phos}^0 = \frac{1}{\sum k_i} \quad (3)$$

$$\tau_{Phos}^Q = \frac{1}{\sum k_i + k_Q \cdot [Q]} \quad (4)$$

Aus diesen Gleichungen lässt sich ein Zusammenhang zwischen  $\tau$  und  $\Phi$  herstellen:

$$\Phi_{Phos}^0 = \Phi_{ISC} \cdot k_{Phos} \cdot \tau_{Phos}^0 \quad (5)$$

$$\Phi_{Phos}^Q = \Phi_{ISC} \cdot k_{Phos} \cdot \tau_{Phos}^Q \quad (6)$$

Werden  $\Phi_{Phos}^0$  und  $\Phi_{Phos}^Q$  ins Verhältnis gesetzt, so resultiert die *Stern-Volmer-Gleichung*, die für die Quantifizierung der photokatalytischen RedOx-Aktivität relevant ist:

$$\frac{\Phi_{Phos}^0}{\Phi_{Phos}^Q} = \frac{\tau_{Phos}^0}{\tau_{Phos}^Q} = \frac{\sum k_i + k_Q \cdot [Q]}{\sum k_i} = 1 + \tau_{Phos}^0 \cdot k_Q \cdot [Q] \quad (7)$$

Durch die Auftragung des Verhältnisses  $\frac{\Phi_{Phos}^0}{\Phi_{Phos}^Q}$  (bzw. des Verhältnisses der Phosphoreszenzintensitäten  $\frac{I_{Phos}^0}{I_{Phos}^Q}$ ) gegen die Quencher-Konzentration  $[Q]$  kann aus der Steigung der resultierenden Gerade die *Stern-Volmer-Konstante*  $K_{SV} = k_Q \tau_{Phos}^0$  erhalten werden.<sup>[39]</sup> Diese dient als Maß für die Quencheffizienz eines Fremdstoffes gegenüber einem Photokatalysator. Darüber hinaus kann  $\tau_{Phos}^0$  durch zeitabhängige Messung der Lumineszenzstärke bestimmt werden, sodass die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante für den Quenchprozess möglich ist.

Die Phosphoreszenzquantenausbeute  $\Phi_{Phos}$  (oder auch Emissionsquantenausbeute  $\Phi_{em}$ ) ist nicht zu verwechseln mit der Quantenausbeute  $\Phi$  des katalytischen Gesamtprozesses. Diese ist definiert als das Verhältnis der erzeugten Produktmenge und der absorbierten Photonenmenge (Gleichung 8).<sup>[44]</sup>

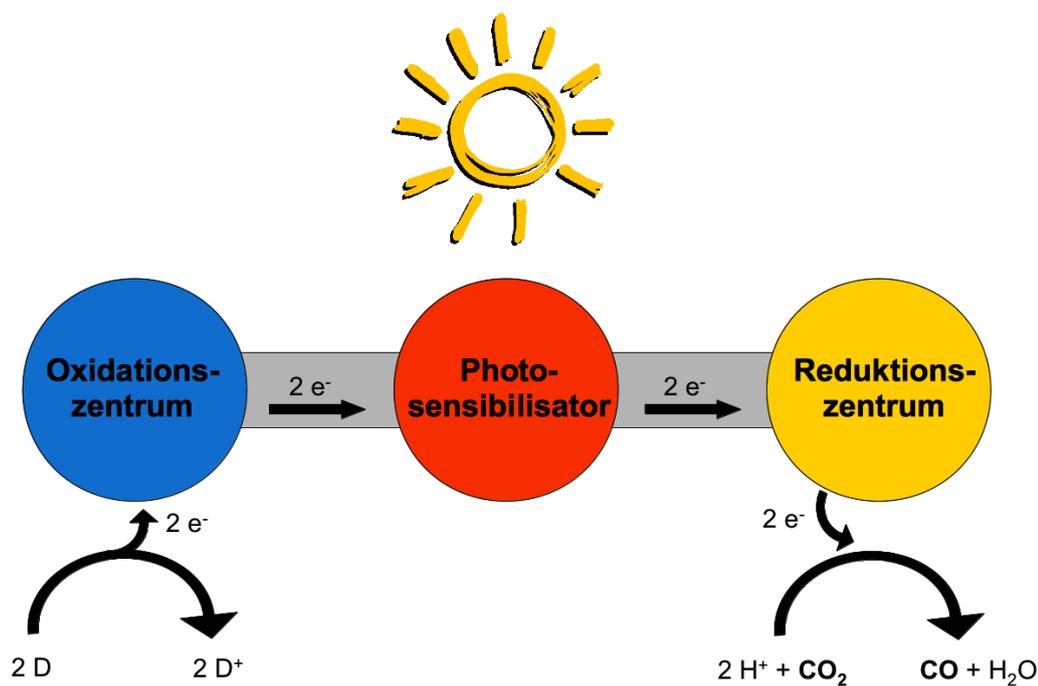
$$\Phi = \frac{n (\text{Produkt})}{n (\text{absorbierte Photonen})} \quad (8)$$

## 4. Homogene photokatalytische Reduktion von $\text{CO}_2$

Die Pionierarbeit der Gruppe um *Jean-Marie Lehn* im Jahr 1982 hat die photokatalytische Reduktion von  $\text{CO}_2$  zum festen Bestandteil der Forschung auf dem Gebiet der homogenen Katalyse gemacht.<sup>[45]</sup> Mehrere Übersichtsartikel fassen die wesentlichen Erkenntnisse der letzten Jahrzehnte zusammen und geben einen Einblick in die Vielfalt der entwickelten Systeme.<sup>[38,46–51]</sup> Neben homogenen und heterogenen Katalysatoren geht der Trend in jüngster Zeit zu heterogen-homogenen Hybridsystemen, deren Ziel die Kopplung selektiver  $\text{CO}_2$ -Reduktion mit einer selektiven und sinnvollen Oxidationsreaktion ist.<sup>[44,52,53]</sup>

### 4.1. Grundlegende mechanistische Betrachtung

Die photokatalytische Reduktion von  $\text{CO}_2$  lässt sich im wesentlichen in drei Segmente einteilen (Schema 4). Dabei können die Prozesse der Anregung, der Reduktion und der Oxidation zur Vereinfachung zunächst getrennt voneinander betrachtet werden.<sup>[46]</sup>

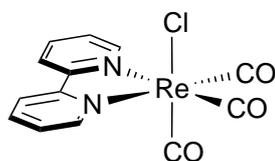


**Schema 4:** Schematische Darstellung der photokatalytischen Reduktion von  $\text{CO}_2$ .<sup>[46]</sup> Die farbige dargestellten Zentren können auf einen oder mehrere Komplexe entfallen. D = Elektronendonator.

Der Photosensibilisator (Chromophor) ist für die Absorption von ultraviolettem oder sichtbarem Licht zuständig und speichert dessen Energie idealerweise, indem ein langlebiger Triplettzustand ausgebildet wird. Dieser stellt die Grundlage für die RedOx-Kette dar, die anschließend in Gang gesetzt wird: am Oxidationszentrum überträgt ein Elektronendonator Elektronen auf das Katalysatorsystem, während am Reduktionszentrum CO<sub>2</sub> reduziert wird. Je nach strukturellen und elektronischen Gegebenheiten kann der Elektronenfluss dabei entweder durch reduktives (Elektronenübertrag von Oxidationszentrum auf Photosensibilisator) oder oxidatives (Elektronenübertrag von Photosensibilisator auf Reduktionszentrum) Quenching initiiert werden (vgl. Schema 3). Die getrennte Betrachtung dieser Prozesse erleichtert das Verständnis des Gesamtprozesses – in den wenigsten Fällen sind diese Vorgänge aber tatsächlich an streng voneinander getrennten Katalysatorzentren lokalisiert. So finden sich viele Beispiele, bei denen etwa Oxidationszentrum und Photosensibilisator aus einem Komplex bestehen, während die CO<sub>2</sub>-Reduktion von einem weiteren Komplex übernommen wird (vgl. Kap. 4.3). Der Elektronenfluss kann dabei sowohl durch erzwungene räumliche Nähe (z.B. kovalente Verknüpfung) als auch durch Stoßprozesse einzelner Komponenten realisiert werden. Ebenso existieren binukleare Komplexe, bei denen ein Zentrum für die Oxidation und eines für die Reduktion zuständig ist, während beide Zentren gemeinsam das Chromophor darstellen.<sup>[54]</sup> Ein von *Lehn et al.* entwickelter Komplex, der im Folgenden genauer betrachtet werden soll, vereint alle Aufgaben in nur einem Zentrum.<sup>[55]</sup>

## 4.2. Einkernige Systeme basierend auf Rhenium

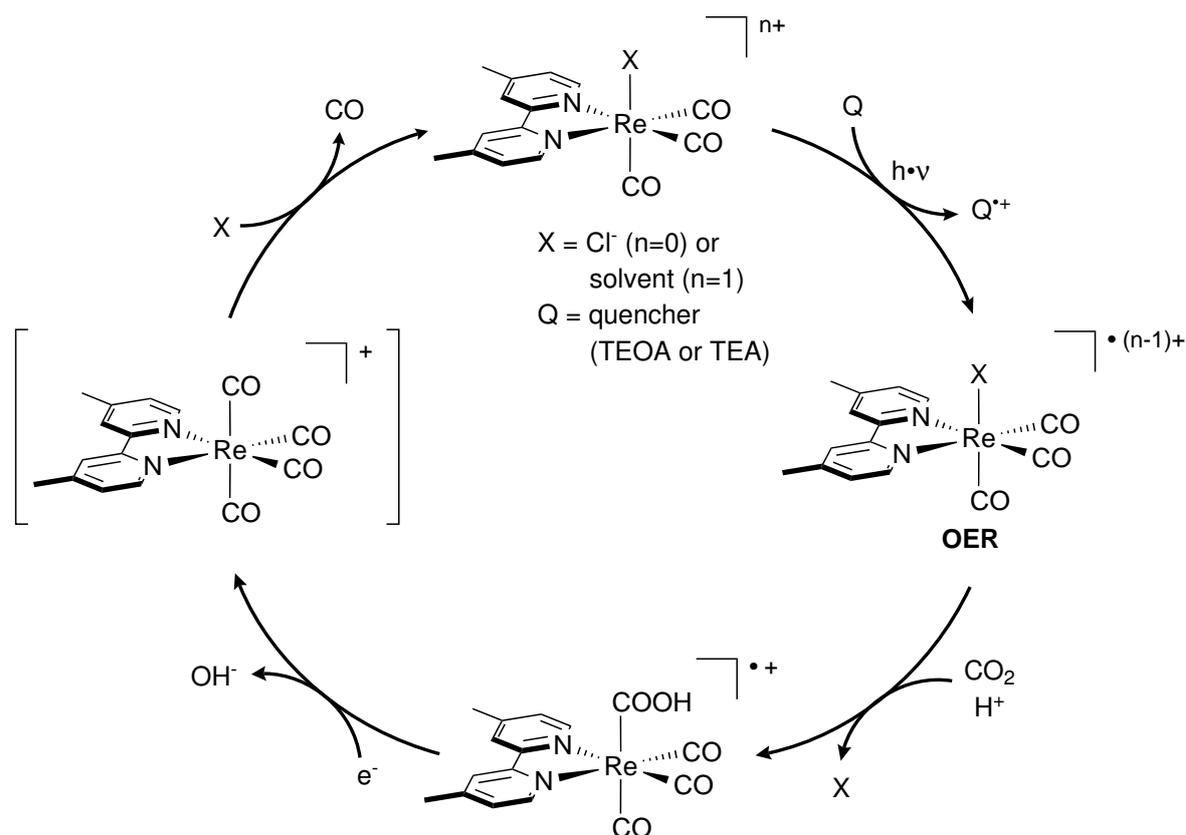
Der Arbeitsgruppe von *Jean-Marie Lehn* gelang bereits ein Jahr nach der Präsentation des ersten Systems zur homogenen CO<sub>2</sub>-Reduktion die Entwicklung eines Katalysators, der heute als hochselektives Modellsystem betrachtet werden kann (Abb. 5).<sup>[45,56]</sup>



**Abbildung 5:** Von *Lehn et al.* entwickelter homogener Photokatalysator für die selektive Reduktion von CO<sub>2</sub>.<sup>[56]</sup>

Zahlreiche Studien der vergangenen Jahrzehnte beschäftigen sich mit diesem System auf Rhenium-Basis und dessen Derivaten, sodass dieses fortwährend weiterentwickelt und grundlegender verstanden wurde.<sup>[57–68]</sup> Derivatisierungen des Katalysators umfassen dabei Variationen des Bipyridinliganden (Substitutionen an 4- und 4'-Position sowie Verwendung von

Bipyrimidyl, Phenanthrolin und ähnlicher Liganden),<sup>[61,62,67,69–72]</sup> Austausch des Chloridliganden durch andere (Pseudo)halogenide (Bromid, Cyanid, Thiocyanat)<sup>[55,57,61,69]</sup> sowie ungeladene Liganden wie Pyridine,<sup>[67,73]</sup> Phosphine<sup>[61,74–76]</sup> oder NHC-Liganden.<sup>[77]</sup> Im Zuge dieser Fortentwicklungen wurden auch immer wieder mechanistische Studien unternommen, sodass der Katalysezyklus heute weitgehend verstanden ist. Dieser ist am Beispiel von  $[\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{Cl}]$  ( $\text{dmb} = 4,4'$ -Dimethyl-2,2'-bipyridin) in Schema 5 skizziert. Alle in Schema 4 gezeigten Prozesse (Oxidation, Anregung und Reduktion) finden bei Rhenium(I)-Katalysatoren direkt am Metallzentrum statt.



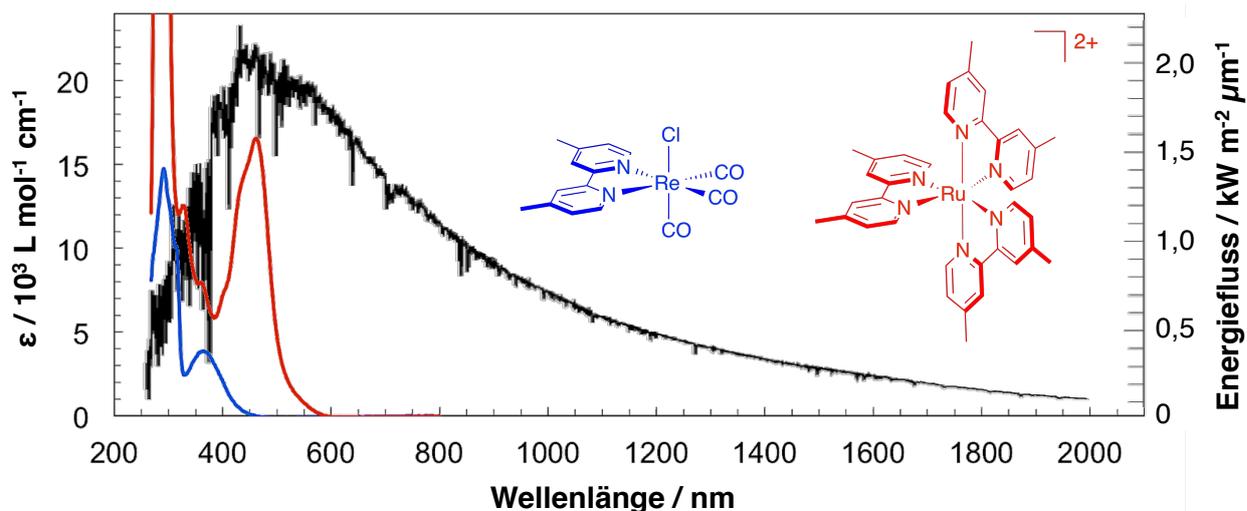
**Schema 5:** Katalysezyklus für die photokatalytische Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit einem Rhenium(I)-Katalysator.<sup>[58]</sup>

Der aus der Anregung des Katalysators resultierende Triplettzustand wird mit einem Opferdonor (i. d. R. Triethanolamin, TEOA, oder Triethylamin, TEA) reduktiv abgefangen, sodass die einfach reduzierte Form des Komplexes (OER) erhalten wird.<sup>[62]</sup> Diese koordiniert  $\text{CO}_2$  unter Abgabe des Halogenids bzw. Lösemittels und Aufnahme eines Protons. Das  $\text{CO}_2$ -Addukt spaltet nach der Aufnahme eines weiteren Elektrons zunächst Hydroxid und anschließend Kohlenmonoxid ab, sodass der Katalysator durch die Koordination eines Halogenids oder Lösemittelmoleküls zurück erhalten wird.<sup>[78]</sup> Die Quelle des zweiten Elektrons

wurde in der Literatur lange kontrovers diskutiert. Inzwischen ist klar, dass hierfür mehrere Mechanismen greifen können: in Abhängigkeit der jeweiligen Reaktionsbedingungen kann das zweite Elektron sowohl durch ein entstandenes Quencherradikal<sup>[62,79,80]</sup> als auch durch eine OER Spezies in räumlicher Nähe<sup>[57,81]</sup> bereitgestellt werden. Weitere Studien belegen darüber hinaus, dass eine Anregung des Komplexes nur für den ersten Schritt nötig ist – sobald die OER Spezies gebildet ist, können alle folgenden Prozesse auch unter Ausschluss von Licht ablaufen.<sup>[82,83]</sup> Rhenium(I)-Katalysatoren sind daher auch in der Elektrokatalyse aktiv. Der Mechanismus kann hier in Abhängigkeit von den jeweils gewählten Bedingungen mitunter deutlich abweichen, beinhaltet aber in jedem Fall die Ausbildung der OER Spezies.<sup>[63]</sup>

### 4.3. Mehrkernige Systeme basierend auf Rhenium und Ruthenium

Rhenium(I)-basierte Komplexe zählten in den frühen 1980er Jahren mit akzeptablen Turnover Frequencies (TOFs, engl.: Umsatzfrequenzen) und Quantenausbeuten zu den effizientesten CO<sub>2</sub>-Reduktionskatalysatoren. Dennoch wiesen sie damals wie heute nur geringe Turnover Numbers (TONs, engl.: Umsatzzahlen) auf, die eine rasche Zersetzung der Systeme belegen.<sup>[56,58]</sup> Darüber hinaus eignen sie sich aufgrund ihrer schwachen Absorption im sichtbaren Teil des Lichtspektrums nur bedingt für eine beabsichtigte Verwendung mit Sonnenlicht als Energiequelle. Schon früh wurden die Rhenium-basierten Systeme daher um Photosensibilisatoren erweitert, die das Spektrum des absorbierten Lichts vergrößern und die Produktausbeute erhöhen sollten.<sup>[84,85]</sup> [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> eignet sich mit einer starken Absorption sowohl des sichtbaren als auch des ultravioletten Lichts hervorragend als Photosensibilisator und ist, Derivate eingeschlossen, der am häufigsten eingesetzte Komplex für eine derartige Erweiterung der Rhenium(I)-Systeme (Abb. 6).<sup>[46]</sup> Der durch photoinduzierte Anregung populierte Triplettzustand ist mit einer Lebenszeit von ca. 800 ns deutlich stabiler als bei Rhenium(I)-Systemen (ca. 25 ns), was größtenteils auf eine geringere Spin-Bahn-Kopplung zurückgeführt werden kann.<sup>[62,87,88]</sup> Dadurch ist eine hohe Stoßwahrscheinlichkeit mit Quenchern gegeben, sodass sowohl oxidatives als auch reduktives Quenching angeregter Ruthenium(II)-Komplexe möglich ist.<sup>[89]</sup> Für die photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> ist vor allem letzteres von Bedeutung.<sup>[46]</sup> In Anlehnung an Schema 4 dient der Rutheniumkomplex als Oxidationszentrum und Photosensibilisator zugleich: nach der Absorption eines Photons und der damit verbundenen Ausbildung des Triplettzustands wird dieser durch einen Elektronendonator reduktiv abgefangen. Auf diesem Wege wird die OER Spezies von Ruthenium gebildet, die anschließend den Rheniumkomplex ohne Anregung re-



**Abbildung 6:** Absorptionsspektren von  $[\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{Cl}]$  (blau, linke Skala) und  $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$  (rot, linke Skala) sowie Emissionsspektrum der Sonne (schwarz, rechte Skala).<sup>[86]</sup>

duzieren kann. Die  $\text{CO}_2$ -Reduktion verläuft ausgehend von der OER Spezies von Rhenium rein elektrokatalytisch und bedarf keiner weiteren Anregung.

Ein entscheidendes Kriterium für die Effizienz des gesamten Prozesses ist der Elektronentransfer von Ruthenium auf Rhenium. Dieser kann auf verschiedene Arten realisiert werden. Je nach Konzentration der einzelnen Komponenten ist die Elektronenübertragung durch Stoßprozesse möglich.<sup>[85]</sup> Deutlich effizienter kann der Transfer erfolgen, wenn eine räumliche Nähe von Ruthenium- und Rheniumkomplexen erzwungen wird. Dies kann durch Ausbildung mizellarer Strukturen<sup>[81]</sup> oder durch kovalente Verknüpfung<sup>[90–94]</sup> gelingen, wobei mit letzterer die bisher besten Ergebnisse erzielt werden konnten. Dabei ist die Art der Verbindung von entscheidender Bedeutung für die Gesamteffizienz der Katalyse. Untersuchungen an binuklearen  $\text{Re}(\text{I})/\text{Ru}(\text{II})$ -Komplexen mit unterschiedlich langen Alkylverbindungen haben gezeigt, dass der Elektronentransfer bei der Verwendung kurzer Linker am besten funktioniert.<sup>[93]</sup> Eine Konjugation dieser Verbindung ist darüber hinaus zwar mit einem noch schnelleren Elektronenübertrag verknüpft, geht aber mit einer verminderten Reduktionsaktivität einher, da das Reduktionspotential im Vergleich zu dem Komplex mit gesättigter Verknüpfung herabgesetzt ist.<sup>[95]</sup> Ideal für einen effizienten Elektronenübertrag mit gleichzeitigem Erhalt der RedOx-Eigenschaften des Katalysators erscheint folglich die kovalente Verknüpfung zweier Komplexe mit einem Ethyl-Spacer (vgl. Abb. 19 auf S. 56).

#### 4.4. Beurteilung des Status Quo

Homogene Photokatalyse stellt einen der vielversprechendsten Ansätze dar, die Energie der Sonne in chemischen Verbindungen zu speichern. So können energetisch ungünstige Reaktionen mit Hilfe homogener Photokatalysatoren oftmals mit hohen Quantenausbeuten und Selektivitäten nahe 100% durchgeführt werden. Ein gemeinsamer Nachteil aller homogenen Photokatalysatoren ist indes deren geringe Langzeitstabilität, die durch niedrige TONs belegt wird.<sup>[49,96]</sup> Im Bereich der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub> liegen diese meist unter 500 (Umsätze pro Metallzentrum).<sup>[46,48,94,96–98]</sup> Damit sind diese Systeme weit von einer industriellen Anwendung entfernt und es bedarf umfangreicher Entwicklungs- und Forschungsarbeit, um durch fundierteres Wissen höhere Stabilitäten erreichen zu können.

In diversen Studien wurden Vermutungen über den Mechanismus der Deaktivierung homogener CO<sub>2</sub>-Photoreduktionskatalysatoren angestellt.<sup>[61,99–101]</sup> Teilweise widersprechen diese jedoch Ergebnissen anderer Publikationen und keine dieser Arbeiten beschäftigt sich eingehend mit der gezielten Untersuchung der Deaktivierung, um daraus Konzepte für neue Katalysatoren oder Reaktionsbedingungen abzuleiten. Dennoch gelingt durch einfache Variationen in einigen Fällen eine Verbesserung der Gesamteffizienz: durch den Zusatz eines Chloridsalzes konnte beispielsweise die Quantenausbeute im Fall eines mononuklearen Rhenium(I)-Katalysators von 9% auf 14% gesteigert werden.<sup>[55]</sup> Die Chloridionen beschleunigen die Rückbildung des Ausgangskomplexes im letzten Schritt der Katalyse (Schema 5) und vermindern damit die Wahrscheinlichkeit deaktivierender Nebenreaktionen.

Multinukleare Katalysatoren, die aus gleichartigen oder verschiedenen Metallzentren aufgebaut sind, weisen oftmals deutlich höhere TONs als mononukleare Katalysatoren auf. Einige Arbeiten auf diesem Themengebiet legen den Fokus auf die Art der kovalenten Verknüpfung, die zu einem maximalen Synergieeffekt führen soll. In Abhängigkeit von der Art und Anzahl der eingesetzten Komplexe ist die Effizienzsteigerung auf unterschiedliche Ursachen zurückzuführen. Bei der Verknüpfung zweier Rhenium(I)-Komplexe kann die höhere Aktivität durch die Begünstigung eines binuklearen Reduktionsmechanismus erklärt werden,<sup>[57]</sup> während die Verlinkung eines Rhenium(I)-Komplexes mit einem Ruthenium(II)-Komplex einen effizienteren Elektronentransfer und damit einhergehende höhere Aktivität bewirkt.<sup>[92–95]</sup> Viele dieser Studien sind jedoch nur bedingt miteinander vergleichbar, da sich die experimentellen Bedingungen (z.B. Intensität der Bestrahlung, eingestrahktes Spektrum, geometrischer Aufbau, Temperatur, Konzentration, etc.) oft stark voneinander unterscheiden. Eine Ableitung allgemeingültiger Gesamtkonzepte für multinukleare Katalysatoren ist daher schwierig.

Die Verwendung von Ruthenium(II)-Komplexen als Oxidations- und Photozentrum eröffnet neben einer erweiterten Absorption (Photozentrum) die Möglichkeit einer Abkehr von Opferdonoren für die Bereitstellung von Elektronen (Oxidationszentrum). Seit einigen Jahren werden selektive photoinduzierte Oxidationsreaktionen an Rutheniumkomplexen erforscht, die möglicherweise eines Tages die Oxidation von Opferdonoren ablösen könnten. Ein Beispiel ist die photokatalytische Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden oder Ketonen, die 2009 mit Hilfe diverser Rutheniumdiaden gelang.<sup>[54,102]</sup> Auch die Umsetzung von Alkenen zu Alkenoxiden sowie die Oxidation von Sulfiden stellen mögliche Optionen dar.<sup>[102,103]</sup> Die exakte Abstimmung der RedOx-Potentiale der verwendeten Komplexe und der angestrebten Reaktionen ist ein ambitioniertes Unterfangen und bislang weltweit keiner Arbeitsgruppe mit rein homogenen Systemen gelungen. Oftmals sind die Einzelkomponenten (Reduktion oder Oxidation) schlicht noch zu schlecht untersucht, um eine Verknüpfung beider Halbzellen miteinander zu realisieren.

## 5. Aufgabenstellung

Die Erschließung von CO<sub>2</sub> als alternative, ungiftige und kostengünstige Rohstoffquelle ist eine wichtige Herausforderung der modernen Gesellschaft. Der Einsatz von Photokatalysatoren eröffnet eine Chance, einen ökonomisch nachhaltigen Beitrag zu diesem Projekt leisten zu können. Homogene Photokatalysatoren überzeugen durch hohe Selektivitäten und Quantenausbeuten und finden daher Anwendung in der katalytischen CO<sub>2</sub>-Reduktion. Unzureichende Langzeitstabilitäten rücken einen industriellen Einsatz jedoch in weite Ferne.

Um ein grundlegendes Verständnis der limitierenden Deaktivierungsprozesse zu erlangen, werden in der vorliegenden Dissertation umfangreiche Untersuchungen an einem mononuklearen Photokatalysator präsentiert, der als Modellsystem für komplexe (auch mehrkernige) Katalysatoren dienen kann. Ziel dieser Untersuchungen ist die Ermittlung kritischer Reaktionsparameter, die einen Einfluss auf die Effizienz des Gesamtprozesses nehmen. Damit soll ein Grundkonzept zur Vergleichbarkeit verschiedener Studien geschaffen werden, bei denen unterschiedliche Reaktionsbedingungen oder experimentelle Aufbauten verwendet wurden oder werden. Darüber hinaus stellt die Erforschung des Deaktivierungsmechanismus der Photokatalysatoren einen grundlegenden Aspekt der vorliegenden Arbeit dar. Mit Hilfe spektroskopischer und kinetischer Untersuchungen wird der Katalysezyklus bezüglich möglicher Nebenreaktionen analysiert, um die Identifizierung deaktivierender Einflüsse zu ermöglichen. Mit der Entwicklung und Anwendung eines gepulsten LED-Setups sowie dem Aufbau eines gepulsten Laser-Setups für eine quantifizierbare, kontrollierte Bestrahlung wird ein Versuch zur Unterdrückung lichtinduzierter Deaktivierungsreaktionen unternommen.

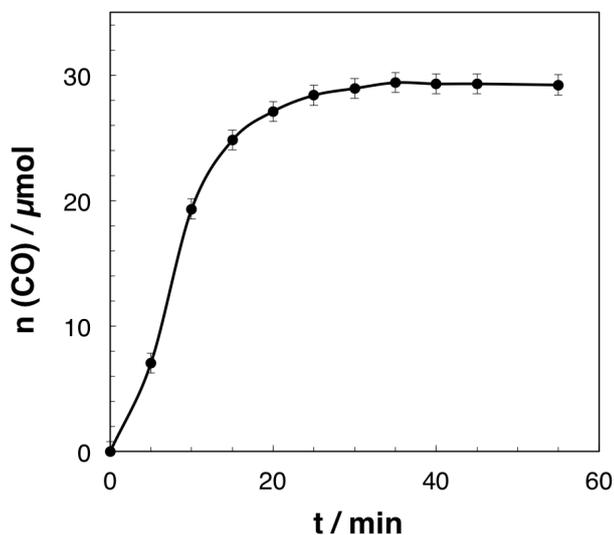
Ein weiterer Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Entwurf und der Synthese multinuklearer Katalysatorsysteme, die als Grundlage für eine Abkehr von Opferdonoren dienen können und höhere Langzeitstabilitäten ermöglichen sollen. Bisherige Studien beschränken sich meist auf die Untersuchung der Art der Verbrückung (z.B. Länge des Linkers) zwischen zwei oder mehreren festgelegten Metallzentren. In der vorliegenden Arbeit soll ergründet werden, welchen Effekt die gezielte Verlinkung bestimmter Katalysatoren auf den Gesamtprozess hat, während andere Zentren isoliert bleiben. Der Vergleich von photokatalytischen Experimenten mit den hergestellten Systemen soll Rückschlüsse auf strukturelle Anforderungen an effizientere multinukleare Katalysatoren zulassen.

## 6. Untersuchungen an einem Re(I) Photokatalysator

Der in Kapitel 4.2 vorgestellte Re(I)-Komplex  $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$  kann als Modellsystem für die homogene photokatalytische Reduktion von  $\text{CO}_2$  betrachtet werden. Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde der Komplex um zwei Methylgruppen an der 4- und 4'-Position des Bipyridins erweitert, um eine höhere Vergleichbarkeit mit weiteren in der vorliegenden Arbeit untersuchten Komplexen zu erzielen. Der in Schema 5 (S. 17) gezeigte Mechanismus ist für beide Katalysatoren und einige weitere Derivate gültig. Umfangreiche Untersuchungen mit verschiedenen Katalysatorkonzentrationen und Lichtintensitäten sollten die Ermittlung deaktivierender Einflüsse auf den katalytischen Umsatz ermöglichen und werden in den folgenden Kapiteln ausführlich beschrieben.

### 6.1. Katalytische Aktivität

Für die Ermittlung der katalytischen Aktivität wird eine Lösung des Komplexes in einem Gemisch aus DMF und TEOA in einem Schlenkrohr mit  $\text{CO}_2$  gesättigt und anschließend bestrahlt. In regelmäßigen Abständen (i. d. R. alle fünf Minuten) wird die Bestrahlung unterbrochen, um eine geringe Menge der Gasphase für die gaschromatographische Analyse



**Abbildung 7:** Umsatz/Zeit-Diagramm für die photokatalytische Reduktion von  $\text{CO}_2$  in einer 0,2 mM Lösung von  $\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  in einer Mischung aus 17 mL DMF und 5 mL TEOA bei Bestrahlung mit blauen LEDs ( $\lambda = 450 \pm 30 \text{ nm}$ ) mit einer Intensität von  $2,67 \times 10^{-6}$  Einstein/s.

zu entnehmen (Headspace-Gaschromatographie). Abbildung 7 zeigt den typischen zeitlichen Verlauf der CO-Entwicklung während eines Bestrahlungsexperimentes. Aus der Steigung im linearen Bereich der Kurve kann die Umsatzfrequenz (Turnover Frequency, TOF), die ein Maß für die Aktivität des Katalysators darstellt, berechnet werden, wobei  $n(Kat)$  die Stoffmenge des eingesetzten Katalysators ist (Gleichung 9). Die Umsatzzahl (Turnover Number, TON), ein Maß für die Stabilität des Katalysators, wird auf Basis des insgesamt erreichten Umsatzes berechnet (Gleichung 10).

$$TOF = \frac{\Delta n(CO)}{n(Kat) \cdot \Delta t} \quad (9)$$

$$TON = \frac{n(CO)}{n(Kat)} \quad (10)$$

Die in Abbildung 7 gezeigte Kurve entspricht dem klassischen Verlauf einer katalytischen Umsetzung: nach einer kurzen Anfangsphase (Induktionsperiode) verläuft die Produktbildung annähernd linear und flacht danach ab, bis sie schließlich stagniert. Oftmals wird die Induktionsperiode und die damit einhergehende verzögerte Produktentstehung mit der zunächst erforderlichen Ausbildung der aktiven Katalysatorspezies erklärt. Im vorliegenden Fall stellt der Katalysator selbst aber bereits die aktive Spezies dar und die ersten Schritte des Mechanismus verlaufen äußerst schnell (Nano- bis Mikrosekunden).<sup>[62]</sup> Der verzögerte Nachweis von CO ist dem experimentellen Aufbau geschuldet, da das in Lösung entstehende Produkt zunächst in die Gasphase diffundieren muss, um über die Headspace-Analyse erfassbar zu sein. Die erhaltenen Umsatzkurven weisen daher im Allgemeinen flachere Steigungen auf, als ohne eine entsprechende Diffusionslimitierung zu erwarten wäre. Bei identischer Durchführung aller Experimente führt dies zu ähnlichen relativen Fehlern, sodass die Steigungen und die daraus ermittelbaren TOFs untereinander vergleichbar bleiben. Die absoluten TOFs werden durch diese Methodik aber unterschätzt und sollten deutlich höher sein. Zudem stagniert die Reaktion bereits nach 30 min, sodass die Berechnung der TOFs auf Basis weniger Messpunkte erfolgt. Die ermittelten TOFs sind daher mit einem Fehler behaftet, der sich durch Mehrfachmessung und Optimierung der experimentellen Durchführung reduzieren lässt. So kann eine Vergleichbarkeit der TOFs untereinander gewährleistet werden.

Im gezeigten Beispiel werden ca. 30  $\mu\text{mol}$  CO<sub>2</sub> zu CO reduziert, bevor die Reaktion zum Erliegen kommt. Dies entspricht einem Umsatz von <1%, sodass eine stoffliche Limitierung

für die Stagnation unwahrscheinlich erscheint. Vielmehr deutet die niedrige TON von knapp sieben auf eine rasche Zersetzung oder Vergiftung des Katalysators hin. Ein Indiz dafür ist auch das Ausbleichen der Lösung, die vor Beginn der Bestrahlung in der Farbe des Katalysators (gelblich) erscheint. Niedrige TONs sind ein gemeinsames Charakteristikum homogener Photokatalysatoren und liegen im Bereich der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub> meist unter 500 (Umsätze pro Metallzentrum, vgl. Kap. 4.4).<sup>[46,48,49,94,96–98]</sup> Homogene Photokatalysatoren besitzen zwar in der Regel hohe Aktivitäten und Quantenausbeuten sowie oftmals exzellente Selektivitäten, sind aber aufgrund niedriger Langzeitstabilitäten für eine industrielle Anwendung ungeeignet. Die Verbesserung der Katalysatorstabilität ist daher von hohem Interesse, um eine Anwendbarkeit homogener Photokatalysatoren zu ermöglichen. Die nachfolgenden Kapitel befassen sich mit der Untersuchung verschiedener Parameter, die die Ermittlung deaktivierender Einflüsse auf den katalytischen Umsatz erlauben soll.

## 6.2. Einfluss der Lichtintensität

Neben zahlreichen Untersuchungen mit verschiedenen Derivaten des Re(I)-Katalysators (vgl. Kap. 4.2) existiert eine Fülle an Studien, die auf die Ausnutzung des *Prinzips von Le Chatelier* zur Aktivitätssteigerung abzielen. Nach diesem Prinzip weicht ein chemisches Gleichgewicht einem von außen wirkenden Zwang aus und stellt sich neu ein. Diese Gleichgewichtsverlagerung kann zum Erzielen höherer Produktausbeuten oder zur Beschleunigung von Reaktionen genutzt werden. So wurde beispielsweise versucht, über die Variation der Quencherkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit des ersten Schrittes im Katalysezyklus (Schema 5) zu beeinflussen, um so die Gesamteffizienz zu erhöhen.<sup>[59]</sup> Tatsächlich ist eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit möglich, allerdings wird bei zu hoher Quencherkonzentration der Stofftransport durch eine erhöhte Viskosität stark eingeschränkt. Diese Diffusionslimitierung wirkt dem beschleunigenden Effekt durch die Ausnutzung des *Prinzips von Le Chatelier* entgegen, sodass eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit über die Variation der Quencherkonzentration nur bedingt möglich ist.

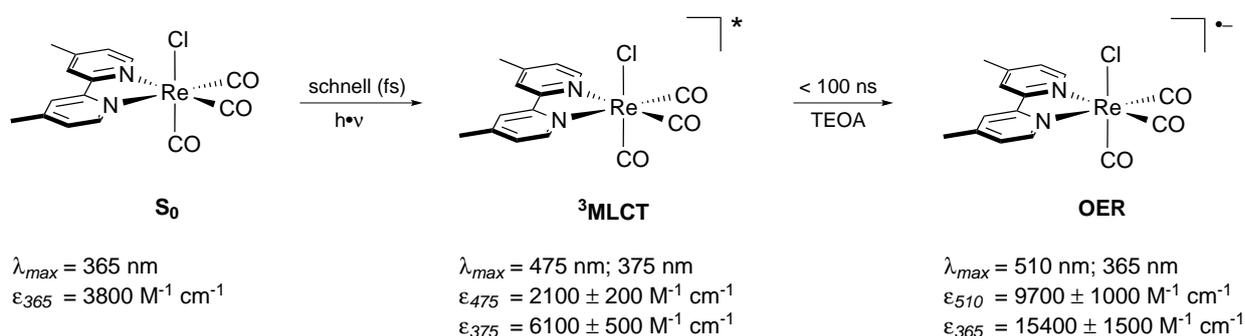
Ein ähnlicher Ansatz (basierend auf dem *Prinzip von Le Chatelier*) ist die Durchführung der Katalyse bei höheren CO<sub>2</sub>-Drücken. Dadurch soll der zweite Schritt im Reduktionsmechanismus, die Abspaltung des Liganden X und die darauf folgende Koordination von CO<sub>2</sub>, beschleunigt werden (Schema 5, S. 17).<sup>[96,104,105]</sup> Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit kann durch höhere Drücke gesteigert werden, solange das System zweiphasig (flüssig/Gas) bleibt. Allerdings geht die Steigerung der TOFs bei Drücken >14 bar mit sinkenden TONs einher, da zunehmend CO in der flüssigen Phase angereichert und somit der letzte Schritt im Zy-

klus inhibiert wird. Bei Drücken  $>56$  bar bildet sich ein einphasiges System, in dem eine Abspaltung des Kohlenmonoxids im letzten Schritt derartig stark behindert ist, dass sowohl TONs als auch TOFs niedriger ausfallen als bei Normaldruck.<sup>[105]</sup> Der ideale Druck für einen möglichst effizienten Umsatz von  $\text{CO}_2$  ist vom eingesetzten Katalysator und Quencher abhängig.<sup>[96,104,105]</sup>

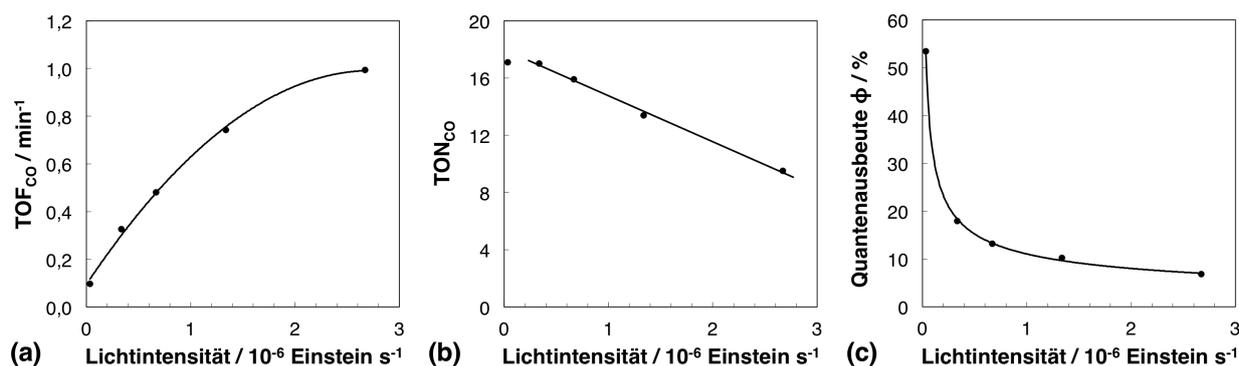
Um die Rückbildung des Katalysators und damit den letzten Schritt im Katalysezyklus zu beschleunigen, wurde in einigen Studien ein Salz zugesetzt, das den Ligand X (Chlorid, Bromid) als Anion enthält.<sup>[55,56,104]</sup> Bei dem in Abbildung 5 (S. 16) gezeigten Katalysator  $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$  konnte durch den Zusatz von  $\text{Et}_4\text{NCl}$  sowohl die Aktivität (TOF) als auch die Stabilität (TON) verbessert werden. Die Quantenausbeute wurde von 9% (ohne Salz) auf 14% (mit Salz) gesteigert.

Interessanterweise wurde die gezielte Variation der Lichtintensität am Modellkomplex bis dato noch nicht ausführlich untersucht. Diese sollte jedoch, neben der Abhängigkeit nach dem Prinzip des äußeren Zwangs, vor allem in Anbetracht der auftretenden Spezies und ihrer spezifischen Absorptionsquerschnitte einen deutlichen Einfluss auf den ersten Schritt in der Katalyse ausüben. Schema 6 zeigt die relevanten Spezies unmittelbar nach der Anregung des Katalysators: sowohl der angeregte Zustand ( $^3\text{MLCT}$ ) als auch die einfach reduzierte Form (OER) des Katalysators absorbieren in einem breiteren spektralen Bereich und mit größeren Extinktionskoeffizienten als der Grundzustand ( $\text{S}_0$ ). Eine erhöhte Lichtintensität könnte sich demnach einerseits beschleunigend auf den ersten Schritt des Mechanismus auswirken (*Prinzip von Le Chatelier*), andererseits könnte der veränderte Photonenfluss die Reaktivität der angeregten und reduzierten Spezies beeinflussen.

Um den Einfluss der genannten Faktoren abschätzen zu können, wurden Experimente bei



**Schema 6:** Anregung von  $[\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{Cl}]$  in den  $^3\text{MLCT}$  Zustand innerhalb Femtosekunden und darauf folgendes reduktives Quenching mit TEOA zur OER Spezies. Absolute Extinktionskoeffizienten sind teilweise auf Basis publizierter Graphen geschätzt.<sup>[62]</sup> Die Extinktionskoeffizienten beziehen sich auf die im Index angegebene Wellenlänge.



**Abbildung 8:** Abhängigkeiten der TON, TOF und Quantenausbeute von der Lichtintensität bei der photokatalytischen Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit einer 0,5 mM Lösung von  $[\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{Cl}]$  in DMF/TEOA (3,4/1). Die Bestrahlung erfolgte mit blauen LEDs ( $\lambda = 450 \pm 30 \text{ nm}$ ). 1 Einstein =  $6,022 \times 10^{23}$  Photonen.

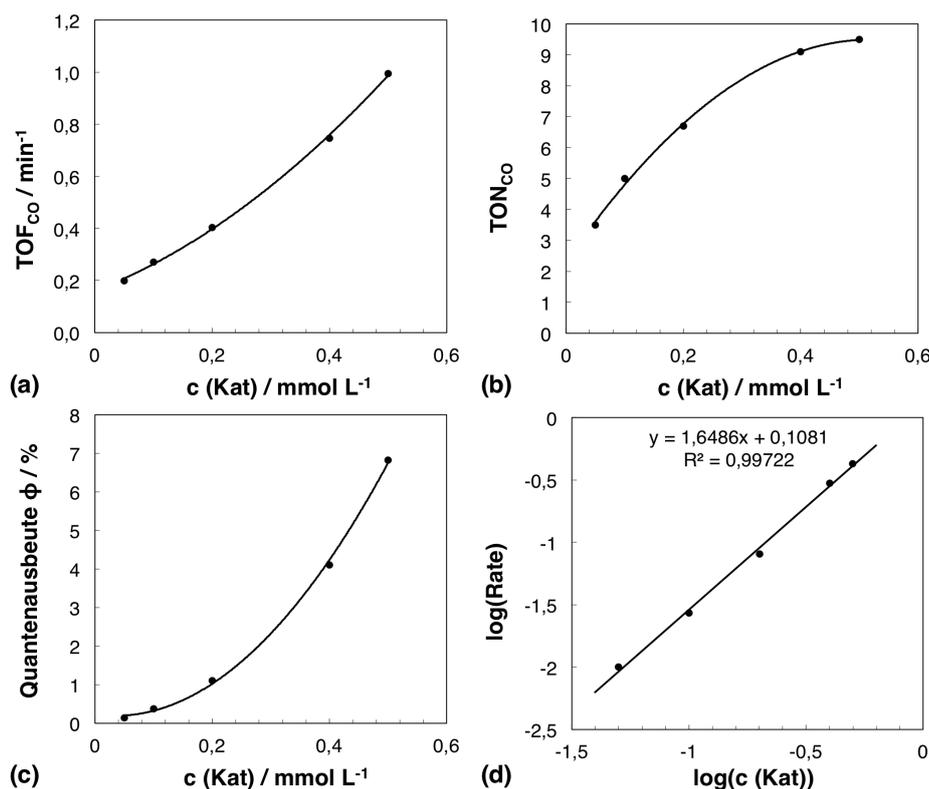
verschiedenen Bestrahlungsintensitäten durchgeführt. Die Anzahl der im Reaktionsgefäß eintreffenden Photonen kann mittels chemischer Aktinometrie bestimmt werden.<sup>[106]</sup> In der vorliegenden Arbeit angegebene Bestrahlungsintensitäten sind also Photonenflüsse, denen das Substrat (der Katalysator) tatsächlich ausgesetzt ist. Abbildung 8 zeigt die Abhängigkeit der Leistungsparameter TOF, TON und Quantenausbeute  $\Phi$  von der Lichtstärke. Mit zunehmendem Photonenfluss steigt die TOF auf einen Umsatz von  $1,0 \text{ min}^{-1}$ . Das entspricht den Erwartungen, da das System dem äußeren Zwang der höheren Photonenkonzentration ausweicht, indem sich das Gleichgewicht zugunsten der OER Spezies verschiebt (vgl. Schema 5, S. 17, und Schema 6, S. 26). Dies führt zu einer Beschleunigung des ersten Schrittes im Mechanismus und trägt somit zur Gesamtreaktionsgeschwindigkeit bei. Im Gegensatz dazu nimmt die TON bei steigender Lichtintensität nahezu linear ab. Die geringere Stabilität des Katalysators bei höherer Bestrahlungsleistung deutet auf einen signifikanten Beitrag des Lichts zu einer Zersetzung oder Deaktivierung des Systems hin. Möglicherweise wird diese durch die höhere Absorption und damit einhergehende zusätzliche Anregung des angeregten  $^3\text{MLCT}$  Zustands oder der OER Spezies begünstigt. Ein weiteres Indiz dafür ist die Abnahme der Quantenausbeute bei steigender Lichtstärke. Ein ähnlicher Zusammenhang von Quantenausbeute und Bestrahlungsintensität wurde bereits in einer früheren Studie mit dem verwandten Komplex  $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]^+$  thematisiert.<sup>[75]</sup> Allerdings führten die Autoren dieser Arbeit den Effekt auf die ungewöhnlich lange Lebenszeit der OER Spezies ( $\tau_{1/2} = 514 \text{ s}$ ) zurück. Durch die Akkumulation der OER Spezies in Lösung wird ein interner Filter erzeugt, der einen Großteil der eingestrahelten Photonen absorbiert. Dieser Mechanismus sollte bei dem hier verwendeten Modellsystem eine untergeordnete Rolle spielen, da die OER Spezies unter den gegebenen katalytischen Bedingungen eine Halbwertszeit von le-

diglich ca. 7 ms besitzt.<sup>[62]</sup> Dennoch nimmt die Anzahl der Photonen bei der Deaktivierung des Katalysators offensichtlich eine zentrale Rolle ein. Aufgrund des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen Quantenausbeute und Lichtintensität führt die Anwendung einer sehr geringen Bestrahlungsleistung zu einer unerwartet hohen Quantenausbeute von  $\Phi = 0,53$ . Unter Einbeziehung der Definition der Quantenausbeute (Gleichung 8 auf Seite 14) fällt auf, dass dieser Wert über dem theoretisch maximal erreichbaren Wert von 50% liegt: für die Reduktion von  $CO_2$  zu  $CO$  werden zwei Elektronen benötigt, für deren Erzeugung (OER) wiederum zwei Photonen benötigt werden. Auf die Ursache dieses „Quantensprungs“ wird in Kapitel 6.7 genauer eingegangen. An dieser Stelle sei erwähnt, dass der Wert von 53% die höchste je gemessene Quantenausbeute für ein derartiges unimolekulares System darstellt. Für den oben erwähnten verwandten Komplex  $[Re(bpy)(CO)_3\{P(OEt)_3\}]^+$  wurde eine Quantenausbeute von 38% berichtet.<sup>[49,75]</sup> Ein höherer Wert ( $\Phi = 0,59$ ) konnte bislang nur mit einer Mischung aus  $[Re(bpy)(CO)_3(CH_3CN)]^+$  und  $[Re\{(MeO)_2bpy\}(CO)_3\{P(OEt)_3\}]^+$  erreicht werden.<sup>[61]</sup>

### 6.3. Auswirkungen der Katalysatorkonzentration

Eine Reihe von Experimenten mit variierender Katalysatorkonzentration bei zugleich konstanter Lichtintensität ( $2,67 \times 10^{-6}$  Einstein  $s^{-1}$ ) wurde durchgeführt, um Aufschluss über die Auswirkung der Konzentration auf TON, TOF und Quantenausbeute zu erhalten. Eine Verdopplung der Katalysatorkonzentration führt in diesem Fall zu einer Halbierung der Photonenzahl pro Katalysator. Das bedeutet, dass die relative Bestrahlungsintensität (Anzahl Photonen pro Katalysator) mit zunehmender Katalysatorkonzentration abnimmt. Unter Einbezug der Ergebnisse aus Abbildung 8 ist daher zu erwarten, dass bei steigender Katalysatorkonzentration niedrigere TOFs, höhere TONs und höhere Quantenausbeuten gemessen werden.

Entgegen dieser Erwartung geht aus Abbildung 9a hervor, dass die Aktivität (TOF) bei zunehmender Katalysatorkonzentration steigt. Dieser Effekt kann auf den zunehmenden Beitrag eines binuklearen Reduktionsmechanismus bei steigender Katalysatorkonzentration zurückgeführt werden: die Wahrscheinlichkeit für einen derartigen Mechanismus steigt bei einem abnehmenden intermolekularen Abstand von  $CO_2$ -Addukten und OER Spezies, da letztere als alternative Quelle für das zweite benötigte Elektron dienen können.<sup>[57]</sup> Dies wird weiterhin durch eine Reaktionsordnung  $>1$  belegt. In dem untersuchten Konzentrationsbereich liegt die Reaktionsordnung bei 1,6 (Abb. 9d). Gemäß den Erwartungen auf Grundlage der Ergebnisse aus Abbildung 8 steigen TON und Quantenausbeute bei zunehmender Ka-

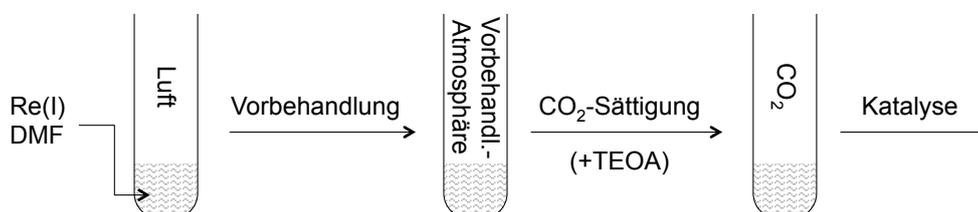


**Abbildung 9:** Abhängigkeiten der TON, TOF und Quantenausbeute von der Katalysatorkonzentration bei der photokatalytischen Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit einer Lösung von  $[\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{Cl}]$  in DMF/TEOA (3,4/1). Die Bestrahlung erfolgte mit blauen LEDs ( $\lambda = 450 \pm 30 \text{ nm}$ ) mit einem Photonenfluss von  $2,67 \times 10^{-6} \text{ Einstein s}^{-1}$ .

talsatorkonzentration (Abb. 9b, c). Allerdings ist für die TONs kein linearer Anstieg zu verzeichnen und die Tendenz der Quantenausbeute entwickelt sich zwar erwartungsgemäß, aber mit scheinbar stark verschobenen Werten. Wird die Kurve aus Abbildung 8c extrapoliert, so sind Aussagen über Quantenausbeuten bei höheren Lichtintensitäten möglich. Eine fünf oder zehnfach höhere Bestrahlungsleistung, verglichen mit der höchsten angewandten Leistung von  $2,67 \times 10^{-6} \text{ Einstein s}^{-1}$ , lässt beispielsweise Quantenausbeuten von 3,8% bzw. 2,8% erwarten. Wenn die Katalysatorkonzentration auf ein Fünftel oder ein Zehntel der ursprünglichen Konzentration von 0,5 mM herabgesetzt wird (was einer fünf bzw. zehnfach höheren relativen Bestrahlungsintensität entspricht), dann werden Quantenausbeuten von lediglich 0,37% bzw. 0,14% gemessen (Abb. 9c). Diese Werte liegen um den Faktor 10 bzw. 20 unter den erwarteten Werten! Die gemessenen TONs und Quantenausbeuten führen daher zu dem Schluss, dass neben der relativen Bestrahlungsintensität ein weiterer Parameter vorherrschen muss, der die Effizienz der Katalyse beeinflusst.

## 6.4. Identifikation deaktivierender Parameter

Um ein besseres Verständnis des Deaktivierungsmechanismus zu erlangen wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, die die Identifikation deaktivierender Parameter und der beteiligten Spezies erlauben sollte. Dafür wurden 0,1 mM Lösungen von  $[\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{Cl}]$  in DMF auf verschiedene Weise vorbehandelt. Anschließend erfolgte die Zugabe von TEOA (falls nicht schon bei der Vorbehandlung zugesetzt) und  $\text{CO}_2$ -Sättigung der Gemische, um die so behandelten Lösungen der Standardprozedur für die Photokatalyse zu unterziehen (Schema 7). Der Vergleich der erzielten Aktivität (TOF) und Stabilität (TON) mit einem Experiment ohne Vorbehandlung erlaubt Rückschlüsse auf eine mögliche Deaktivierung während der Vorbehandlung.



**Schema 7:** Durchführung der Experimente zur Identifikation deaktivierender Parameter. Vorbehandlungen: (1)  $\text{CO}_2$ -Sättigung und Bestrahlung für 10 min; (2)  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Sättigung (95/5), Zugabe von TEOA und Rühren für 4 h unter Lichtausschluss; (3)  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Sättigung (95/5) und Bestrahlung für 10 min; (4) Argon-Sättigung, Zugabe von TEOA und Bestrahlung für 10 min.

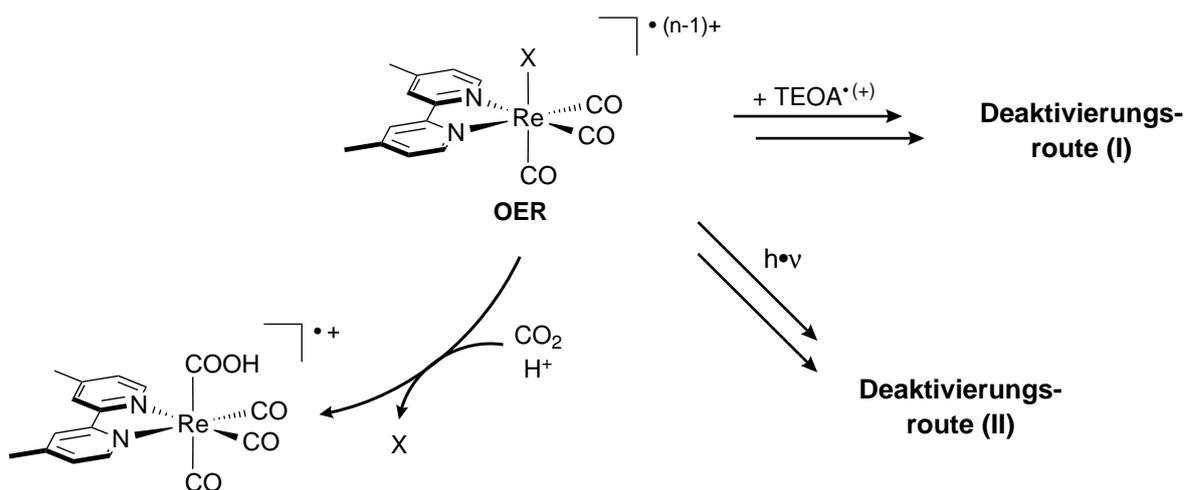
Im ersten Experiment wurde die Lösung mit  $\text{CO}_2$  gesättigt und für 10 min mit  $2,67 \times 10^{-6} \text{ Einstein s}^{-1}$  bestrahlt (vgl. Tab. 1). Verglichen mit einem Experiment ohne Vorbehandlung ist auf Basis der ermittelten TON und TOF keine Deaktivierung zu verzeichnen. Daher kann die weitere Anregung des  $^3\text{MLCT}$ -Zustands als mögliche Deaktivierungsrouten ausgeschlossen werden. Da CO als potentielles Katalysatorgift bekannt ist und TEOA als mögliches Deaktivierungsreagenz in der Rhenium(I) basierten photokatalytischen Reduktion von  $\text{CO}_2$  diskutiert wird,<sup>[59]</sup> wurde die Lösung in einem zweiten Experiment nach Zugabe von TEOA mit einem  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Gasgemisch (95/5) gesättigt und 4 h unter Lichtausschluss gerührt. Auch diese Vorbehandlung hat keine reduzierte Aktivität oder Stabilität zur Folge. Alle Komponenten sind also in Lösung stabil, solange kein Licht eingestrahlt wird. Um den Einfluss von CO auf den Komplex unter Lichteinstrahlung zu untersuchen wurde die Lösung im nächsten Experiment (Tab. 1, Nr. 3) ohne TEOA mit  $\text{CO}_2/\text{CO}$  (95/5) gesättigt und für 10 min bestrahlt. Auch hier unterscheiden sich die anschließend gemessenen Werte der TON und TOF nicht von den Vergleichswerten ohne Vorbehandlung. Es kann daher davon

**Tabelle 1:** Vorbehandlungen und verbleibende Aktivitäten (TOFs) und Produktivitäten (TONs) einer 0,1 mM Lösung von  $[\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{Cl}]$  in DMF/TEOA (3,4/1).<sup>a)</sup>

Nr.	Vorbehandlung			Photokatalyse <sup>b)</sup>	
	Atmosphäre	Quencher	Bestrahlungszeit	TON	TOF / $\text{min}^{-1}$
1	$\text{CO}_2$	–	10 min	$4,4 \pm 0,3^{\text{c}}$	$0,23 \pm 0,01^{\text{c}}$
2	$\text{CO}_2/\text{CO}$ (95/5)	TEOA	– <sup>d)</sup>	$4,4 \pm 0,1^{\text{c}}$	$0,27 \pm 0,01^{\text{c}}$
3	$\text{CO}_2/\text{CO}$ (95/5)	–	10 min	$4,6 \pm 0,2^{\text{c}}$	$0,21 \pm 0,01^{\text{c}}$
4	Ar	TEOA	10 min	$0,0 \pm 0,0^{\text{c}}$	$0,00 \pm 0,00^{\text{c}}$
5	keine Vorbehandlung			$4,5 \pm 0,3^{\text{e}}$	$0,24 \pm 0,02^{\text{e}}$

<sup>a)</sup> Die Bestrahlung erfolgte mit blauen LEDs ( $\lambda = 450 \pm 30 \text{ nm}$ ) mit einem Photonenfluss von  $2,67 \times 10^{-6} \text{ Einstein s}^{-1}$ ; <sup>b)</sup> nach Zugabe von TEOA (falls nicht bereits enthalten) und  $\text{CO}_2$ -Sättigung; <sup>c)</sup> Mittelung von zwei unabhängigen Experimenten; <sup>d)</sup> Rühren für 4 h unter Ausschluss von Licht; <sup>e)</sup> Mittelung von drei unabhängigen Experimenten.

ausgegangen werden, dass  $\text{CO}$  keinen deaktivierenden Einfluss auf den Katalysator ausübt. Im Gegensatz dazu erfolgt bei der Vorbehandlung mit TEOA und Licht unter einer inerten Argonatmosphäre (Experiment Nr. 4) vollständige Deaktivierung. Dies zeigt, dass Deaktivierung nur dann stattfindet, wenn TEOA und Licht gemeinsam präsent sind – selbst dann, wenn weder  $\text{CO}_2$  noch  $\text{CO}$  vorhanden sind. Daher müssen entweder die OER Spezies selbst oder reaktive Nebenprodukte des Quenchingprozesses ursächlich für die abnehmende Akti-

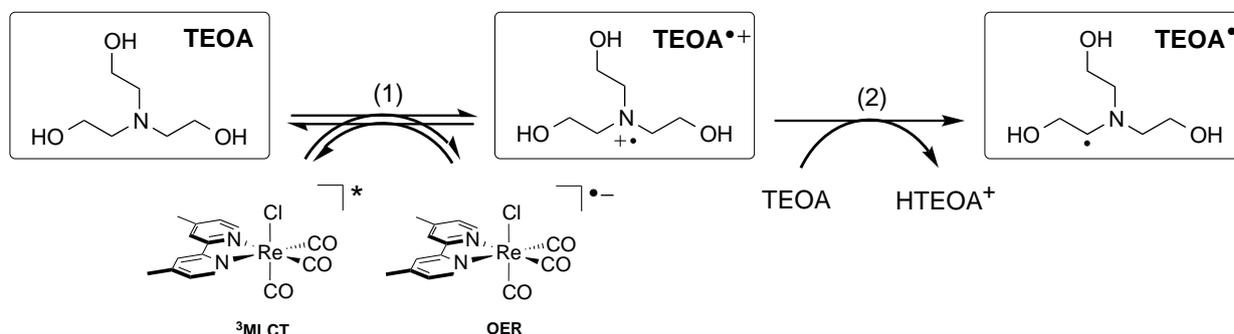

**Schema 8:** Auszug aus dem Katalysezyklus: mögliche Deaktivierungsrouten ausgehend von der OER Spezies.

vität sein. Auch eine Reaktion der OER Spezies mit reaktiven Nebenprodukten ist denkbar. Auf Basis dieser Ergebnisse kommen zwei Mechanismen für die Deaktivierung des Katalysators infrage: (I) Reaktion der OER Spezies mit anderen Radikalen wie z.B.  $\text{TEOA}^{\bullet+}$  oder  $\text{TEOA}^{\bullet}$  ( $= \text{TEOA}^{\bullet(+)}$ ) und (II) unerwünschte Nebenreaktionen durch Anregung der OER Spezies (Schema 8).

## 6.5. Deaktivierung durch Quencherradikale

Die Entstehung von radikalischen Nebenprodukten ist auf Einelektronenprozesse im Quenchingprozess zurückzuführen. Durch den Elektronenübertrag von TEOA auf den  $^3\text{MLCT}$ -Zustand des Komplexes entsteht neben der OER Spezies das positiv geladene Radikal  $\text{TEOA}^{\bullet+}$ , bei dem das ungepaarte Elektron am Stickstoffatom zentriert ist. Es ist bekannt, dass eine schnelle Deprotonierung von  $\text{TEOA}^{\bullet+}$  zu reaktiven  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Aminoradikalen ( $\text{TEOA}^{\bullet}$ ) führt, bei denen das Radikal an einem Kohlenstoffatom lokalisiert ist (Schema 9).<sup>[62,107,108]</sup> Neben der Möglichkeit der Übertragung eines zweiten Elektrons<sup>[62,79,80]</sup> durch diese Spezies tendieren Radikale im Allgemeinen zu Kombinationsreaktionen.<sup>[109]</sup> Obwohl eine Reaktion zweier OER Spezies miteinander (unter Verlust zweier Chloridliganden) in der elektrokatalytischen Reduktion von  $\text{CO}_2$  nachgewiesen wurde, erscheint eine derartige Kombination für die Photokatalyse nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Das Dimerisierungsprodukt  $[\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3]_2$  ist photolabil und dissoziiert unter Lichteinwirkung homolytisch, sodass eine Koordination von  $\text{CO}_2$  weiterhin möglich ist.<sup>[63,64,110]</sup> Die Kombination einer OER Spezies, die selbst radikalisch ist, mit einem Opferdonorradikal wie  $\text{TEOA}^{\bullet+}$  oder  $\text{TEOA}^{\bullet}$  ist hingegen durchaus vorstellbar.

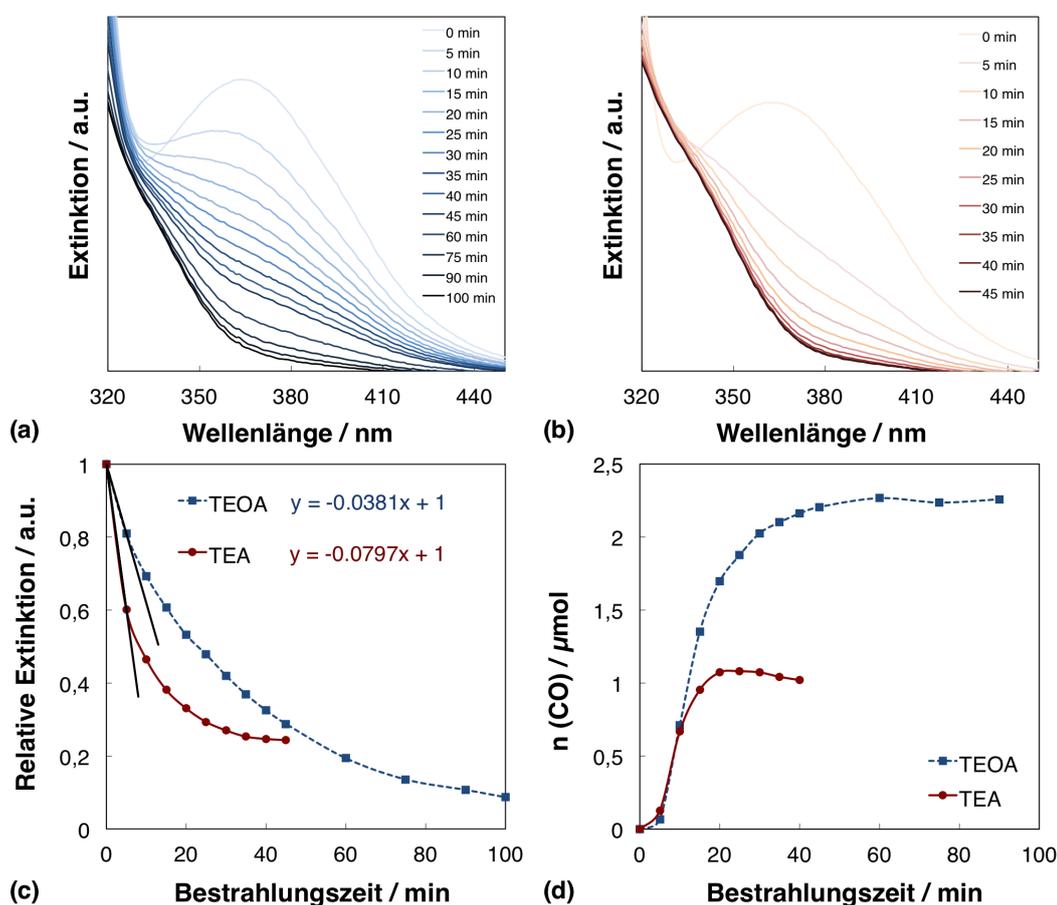
Um eine mögliche Deaktivierung des Katalysators durch Quencherradikale näher zu untersuchen, wurden Experimente mit zwei verschiedenen Opferdonoren durchgeführt. Triethylamin



**Schema 9:** Entstehung des positiv geladenen  $\text{TEOA}^{\bullet+}$ -Radikals im Quenchingprozess und anschließende Deprotonierung zu  $\text{TEOA}^{\bullet}$ .

(TEA) und Triethanolamin (TEOA) sind zwei für diesen Zweck ideal geeignete Verbindungen, da sie dem gleichen Zersetzungsmechanismus folgen (Schema 9). So entstehen durch den Quenchingprozess zunächst die positiv geladenen Radikale  $TEA^{\bullet+}$  und  $TEOA^{\bullet+}$ , nach schneller Deprotonierung werden die reaktiven kohlenstoffzentrierten Radikale  $TEA^{\bullet}$  und  $TEOA^{\bullet}$  erhalten. Diese unterscheiden sich aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften in ihrer Reaktivität:  $TEA^{\bullet}$  ist durch die elektronenschiebenden Alkylsubstituenten reaktiver als  $TEOA^{\bullet}$ , dessen Hydroxygruppen diesen Effekt abschwächen. Wenn eine Deaktivierung des Katalysators durch Reaktion mit einem Opferdonorradikal vorliegt, dann sollte die Deaktivierungsgeschwindigkeit folglich durch die unterschiedliche Reaktivität beeinflusst werden und entsprechend bei der Verwendung von TEA als Quencher höher sein.

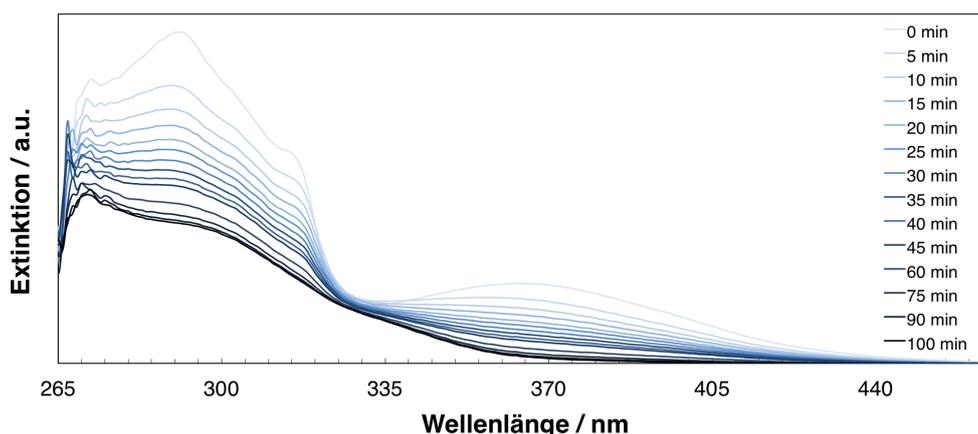
Die Deaktivierung des Katalysators geht mit einer Entfärbung der Lösung einher. Daher



**Abbildung 10:** Abnahme der MLCT Absorptionsbande bei  $\lambda = 365$  nm während der Bestrahlung mit blauen LEDs ( $\lambda = 450 \pm 30$  nm) in Gegenwart von (a) TEOA und (b) TEA als Opferelektronendonoren sowie (c) Verfolgung der Absorption bei  $\lambda = 365$  nm und (d) der CO-Entwicklung.

kann die Abnahme der Konzentration aktiven Katalysators durch UV/Vis-Spektroskopie verfolgt werden. Die Experimente mit TEA und TEOA als Opferdonor wurden in einer gasdichten Schlenk-Quarzküvette unter  $CO_2$ -Atmosphäre durchgeführt und die Deaktivierung des Katalysators an Hand des Absorptionsmaximums bei  $\lambda = 365$  nm verfolgt. Dieser Übergang entspricht dem Ladungstransfer vom Zentralmetall auf den dmb-Ligand ( $Re \rightarrow dmb$  charge transfer) und ist relevant für die photokatalytische Aktivität. Parallel zu den Absorptionsmessungen wurde der CO-Gehalt durch GC-Messungen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10 zusammengefasst. In der Tat ist bei der Verwendung von TEA als Opferamin eine deutlich schnellere Abnahme der Absorptionsbande zu verzeichnen als bei TEOA. Aus Abbildung 10c geht hervor, dass die Deaktivierung im Falle von TEA etwa doppelt so schnell abläuft. Dies korreliert mit der katalytischen Aktivität für die CO-Produktion: bei der Verwendung von TEA stagniert die CO-Entwicklung bereits nach 20 min, während das System mit TEOA etwa 40 min lang aktiv ist und ungefähr doppelt so viel  $CO_2$  umsetzt (Abb. 10d). Diese Ergebnisse unterstützen die Hypothese, dass eine Reaktion mit Quencherradikalen ursächlich für die Deaktivierung des Katalysators ist.

Ob das Radikal am dmb-Ligand angreift oder ob das Metallzentrum (nach Dissoziation von Chlorid) an der Reaktion beteiligt ist, kann auf Basis der vorliegenden Daten nicht abschließend geklärt werden. Das SOMO der OER Spezies ist größtenteils am dmb-Ligand lokalisiert, sodass ein Angriff des Quencherradikals dort am wahrscheinlichsten erscheint. Diese Überlegung wird auch durch die Tatsache gestützt, dass die starke Absorptionsbande bei  $\lambda = 290$  nm, die durch  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergänge innerhalb des Bipyridinliganden erzeugt wird,



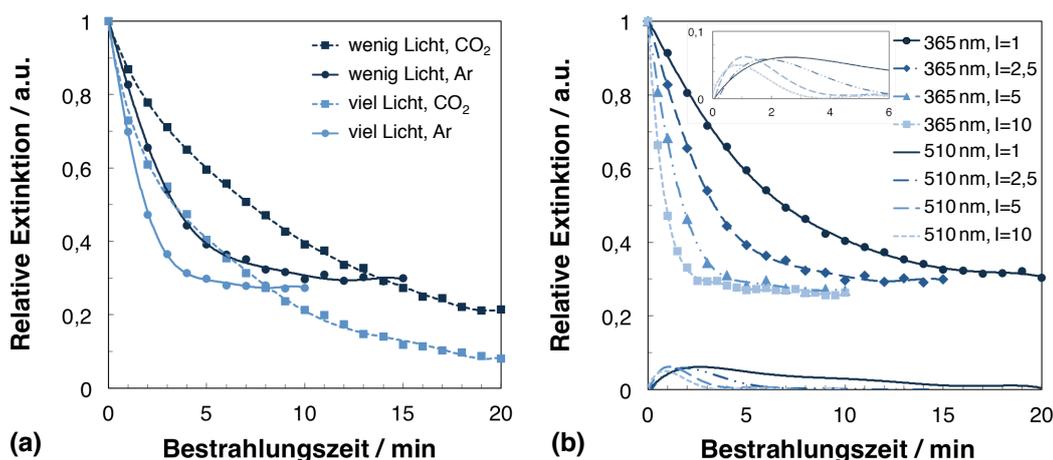
**Abbildung 11:** Abnahme der MLCT Absorptionsbande bei  $\lambda = 365$  nm und der Absorptionsbande bei  $\lambda = 290$  nm, die durch  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergänge innerhalb des Bipyridinliganden erzeugt wird, während der Bestrahlung einer  $CO_2$ -gesättigten  $[Re(dmb)(CO)_3Cl]$ -Lösung in DMF/TEOA (3,4/1).

ebenso abnimmt wie die MLCT-Absorptionsbande (Abb. 11). Dies lässt auf eine Zerstörung des aromatischen Systems schließen.

Die Isolierung und Aufreinigung deaktivierter Katalysatorspezies ist experimentell äußerst anspruchsvoll, da eine Vielzahl radikalinduzierter Derivatisierungen vorstellbar ist. Dies wird auch durch Spektren von *in situ* NMR-Experimenten belegt, deren Komplexität eine Auswertung hinsichtlich Qualifizierung und Quantifizierung nicht ermöglicht. Hinweise auf freien dmb-Ligand wurden, auch mittels ESI-MS-Messungen, nicht gefunden, sodass eine Dissoziation des Liganden ausgeschlossen und eine Reaktion mit Opferaminradikalen als wahrscheinlich angesehen werden kann. Um eine derartige Kombination von Radikalen zu unterbinden, kann versucht werden, dem Quencherradikal alternative Optionen zur Abreaktion zu bieten. Experimente mit einem Radikalfänger werden in Kapitel 6.8 näher thematisiert.

## 6.6. Deaktivierung durch übermäßige Photoneneinwirkung

Ein weiterer in Kapitel 6.4 vorgeschlagener Mechanismus der Deaktivierung ist die übermäßige Einwirkung von Photonen auf den Katalysator (Schema 8, S. 31). Eine Verminderung der Aktivität durch weitere Anregung des <sup>3</sup>MLCT-Zustands wurde bereits durch Experimente mit unterschiedlicher Vorbehandlung (Kap. 6.4 und Tab. 1) ausgeschlossen. Auf Basis der deutlich intensiveren und breiteren Absorption der OER Spezies verglichen mit dem Grundzustand (Schema 6, S. 26) ist eine Deaktivierung des Katalysators durch Anregung der OER Spezies jedoch durchaus denkbar. Um diesen Zusammenhang genauer zu untersuchen wurden weitere Bestrahlungsexperimente in einer gasdichten Schlenk-Quarzküvette unter Variation der Lichtintensität und der Atmosphäre durchgeführt. Zunächst wurden zwei Katalysatorlösungen mit konstantem Photonenfluss ( $1,67 \times 10^{-7}$  Einstein  $s^{-1}$ ) bestrahlt, wobei eine der Lösungen mit CO<sub>2</sub>, die andere mit Argon gesättigt war. Beim Vergleich der UV/Vis-Spektren beider Ansätze fällt auf, dass in Abwesenheit von CO<sub>2</sub> eine deutlich schnellere Abnahme der Absorption zu verzeichnen ist (Abb. 12a, dunkelblaue Kurven). Dies deutet auf konkurrierende Reaktionspfade hin: ausgehend von der OER Spezies kann entweder (1) die Dissoziation von Chlorid und Koordination von CO<sub>2</sub> oder (2) die Zersetzung des Katalysators, beispielsweise durch Anregung der OER Spezies, erfolgen (Schema 8, S. 31). Die Bestrahlung der Lösungen mit der doppelten Lichtintensität ( $3,34 \times 10^{-7}$  Einstein  $s^{-1}$ ) bewirkt eine deutliche Beschleunigung der Deaktivierung des Katalysators sowohl unter Argon- als auch unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre (Abb. 12a, hellblaue Kurven), was im Einklang mit den Ergebnissen aus Abbildung 8 (S. 27) steht.



**Abbildung 12:** Verfolgung der Absorption einer 0,1 mM  $[Re(dmb)(CO)_3Cl]$ -Lösung in DMF/TEOA (3,4/1) bei  $\lambda = 365$  nm (bzw. 510 nm) während der Bestrahlung mit blauen LEDs ( $\lambda = 450 \pm 30$  nm) in Gegenwart von (a)  $CO_2$  (gestrichelte Kurven) oder Argon (durchgezogene Kurven) bei einer Intensität von  $1,67 \times 10^{-7}$  Einstein  $s^{-1}$  (dunkelblaue Kurven) oder  $3,34 \times 10^{-7}$  Einstein  $s^{-1}$  (hellblaue Kurven); (b) Argon bei Intensitäten von  $0,67 \times 10^{-7}$  Einstein  $s^{-1}$  ( $I=1$ ),  $1,67 \times 10^{-7}$  Einstein  $s^{-1}$  ( $I=2,5$ ),  $3,34 \times 10^{-7}$  Einstein  $s^{-1}$  ( $I=5$ ),  $6,68 \times 10^{-7}$  Einstein  $s^{-1}$  ( $I=10$ ).

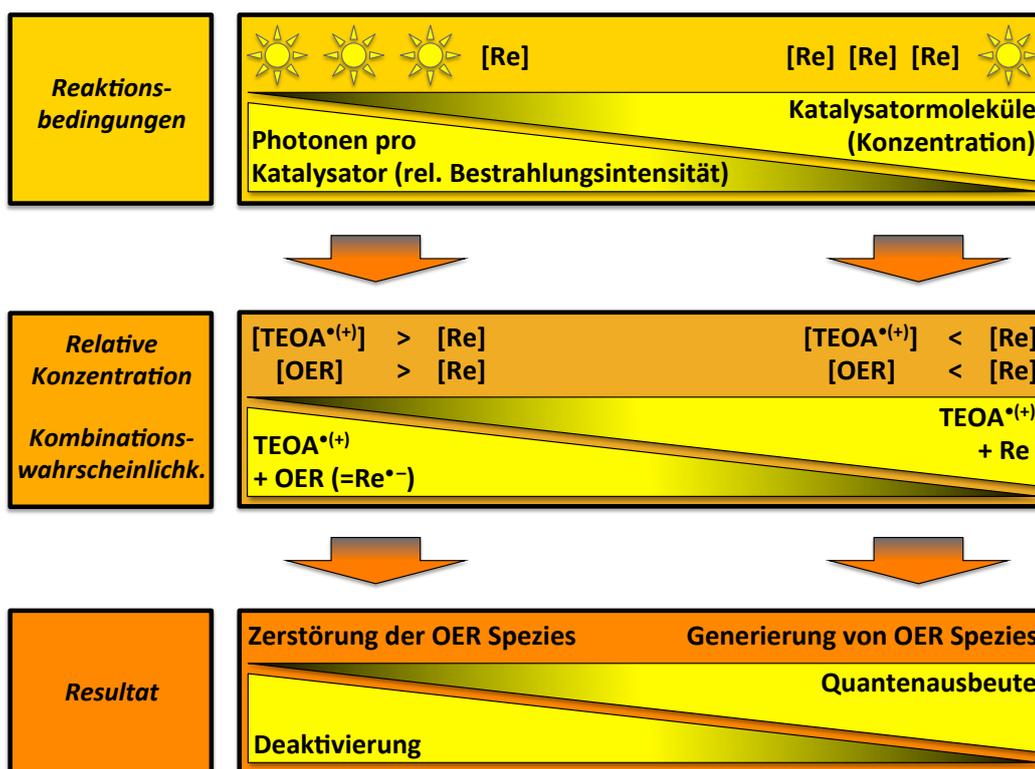
Eine Reihe von Bestrahlungsexperimenten unter Argonatmosphäre gewährt einen tieferen Einblick in diesen Zusammenhang. Je stärker der Photonenfluss, desto schneller verläuft die Deaktivierung (Abb. 12b). Die Abwesenheit von  $CO_2$  verlängert die Lebensdauer der OER Spezies, da der wichtigste Reaktionspartner aus dem System entfernt wurde. Die relative Konzentration der OER Spezies kann mittels UV/Vis-Spektroskopie durch die Verfolgung des charakteristischen Absorptionsmaximums bei  $\lambda = 510$  nm (vgl. Schema 6, S. 26) beobachtet werden und ist in Abbildung 12b unterhalb einer relativen Extinktion von 0,1 abgebildet und als Inset vergrößert dargestellt. Intuitiv wäre zu erwarten, dass bei hoher Bestrahlungsintensität eine hohe Konzentration an OER Spezies in Lösung vorliegt, da in diesem Fall viele Komplexe angeregt werden und effizientes Quenching bei gleichzeitiger Abwesenheit von  $CO_2$  zu einer Akkumulation des reduzierten Komplexes führen sollte. Interessanterweise scheint die relative Maximalkonzentration der OER Spezies vollkommen unabhängig von der eingesetzten Bestrahlungsintensität zu sein (Abb. 12b). Das lässt darauf schließen, dass die OER Spezies in einer Nebenreaktion verbraucht wird und ein Fließgleichgewicht mit einer niedrigen Sättigungskonzentration vorliegt. Höhere Bestrahlungsintensitäten bewirken zwar eine effizientere Produktion der OER Spezies, zugleich aber auch einen schnelleren Verbrauch, sodass im Fall des stärksten Photonenflusses ( $6,68 \times 10^{-7}$  Einstein  $s^{-1}$ ) bereits nach weniger als fünf Minuten eine vollständige Entfärbung der Lösung zu verzeichnen ist (Abb. 12b, hellste Kurve). Im Gegensatz dazu kann bei der niedrigsten angewandten Be-

strahlungsintensität von  $0,67 \times 10^{-7}$  Einstein  $s^{-1}$  auch nach mehr als zehn Minuten noch OER Spezies detektiert werden (Abb. 12b, dunkelste Kurve). Die Fläche, die von den Kurven eingeschlossen wird, korreliert mit der Gesamtzahl an auftretenden OER Spezies von Beginn des Experiments bis zur vollständigen Deaktivierung des Katalysators und ist umso größer, je niedriger die Bestrahlungsintensität ist. Da die Anzahl der auftretenden OER Spezies einen direkten Einfluss auf den  $CO_2$ -Umsatz hat, kann damit erklärt werden, warum bei niedrigen Lichtintensitäten die höchsten Umsätze und damit die höchsten TONs erreicht werden (vgl. Abb. 8b, S. 27). Unter Einbeziehung der Reaktivität der OER Spezies wird klar, dass die Reaktion mit  $CO_2$  und die Deaktivierung durch Photonen miteinander konkurrieren. Das wird auch durch die Tatsache belegt, dass die Detektion der OER Spezies bei der Durchführung der Experimente unter  $CO_2$ -Atmosphäre nicht gelingt – deren Reaktion mit  $CO_2$  ist so schnell, dass die Gleichgewichtskonzentration unter der Nachweisgrenze liegt.<sup>[62]</sup>

Um einer photoneninduzierten Deaktivierung vorzubeugen kann versucht werden, mit gepulstem Licht selektiv den Grundzustand anzuregen und die Bestrahlung der OER Spezies auszusetzen. Experimente dazu werden in Kapitel 6.9 näher beschrieben.

## 6.7. Zusammenspiel kritischer Deaktivierungsparameter

Aus den Kapiteln 6.5 und 6.6 geht hervor, dass die Deaktivierung des Photokatalysators sowohl durch Opferaminradikale als auch durch übermäßige Photoneneinwirkung hervorgerufen wird. Dabei können keine absoluten Werte für eine zu hohe Radikal- oder Photonenkonzentration benannt werden, da das Zusammenspiel der beiden Parameter sowie weitere externe Einflüsse (z. B. Katalysatorkonzentration) eine entscheidende Rolle für die tatsächliche Deaktivierung spielen. So bewirkt eine hohe Bestrahlungsintensität eine erhöhte Produktion der OER Spezies, was zu einem Konzentrationsanstieg sowohl letzterer als auch von Opferaminradikalen führt. Eine höhere Radikalkonzentration führt wiederum zu einer stärkeren Deaktivierung. Niedrige TONs im Falle hoher Bestrahlungsintensität (Abb. 8b, S. 27) lassen sich also auf Grundlage des radikalischen Deaktivierungsmechanismus erklären, gleichzeitig kann aber auch die photoneninduzierte Zersetzung der OER Spezies als Erklärungsansatz dafür dienen. Um ein umfassenderes Verständnis der deaktivierenden Parameter zu erlangen muss daher eine gesamtheitliche Betrachtung und die Relativierung aller Einflüsse erfolgen. Das Zusammenspiel kritischer Deaktivierungsparameter ist in Schema 10 dargestellt. Daraus geht hervor, dass sich Lichtintensität und Katalysatorkonzentration gegenläufig auf die Deaktivierung auswirken, sodass es sinnvoller erscheint, von einer relativen Bestrahlungs-



**Schema 10:** Schematische Darstellung der Auswirkung experimenteller Bedingungen auf Quantenausbeute und Deaktivierungsprozesse. Die Bestrahlungsintensität und die Katalysatorkonzentration bestimmen die Verhältnisse von (1) Katalysator im elektronischen Grundzustand (Re), (2) OER Spezies und (3) Quencherradikal (TEOA<sup>•(+)</sup>). Hohe Bestrahlungsintensität bei niedriger Katalysatorkonzentration, also viele Photonen pro Komplex, führen beispielsweise zu einer hohen relativen Konzentration an Quencherradikalen und OER Spezies (linke Seite). Dies bedingt eine hohe Wahrscheinlichkeit für eine anschließende Kombination zweier Radikale (OER Spezies + TEOA<sup>•(+)</sup>) und damit für die Deaktivierung des Katalysators.

tensität zu sprechen, die die Anzahl der Photonen pro Komplex beschreibt. Dies lässt sich am Beispiel der Ergebnisse aus Abbildung 9 (S. 29) veranschaulichen: in diesem Fall wird die Gesamtanzahl der Radikale infolge konstanter Lichtintensität lediglich durch die Katalysatorkonzentration und deren Absorptionsquerschnitt beeinflusst. Bei einer höheren Katalysatorkonzentration wird aufgrund einer gestiegenen Absorption (und damit einhergehend mehr Anregungsprozessen) eine etwas höhere Radikalkonzentration erwartet, zugleich aber auch eine deutlich größere Anzahl an Katalysatoren im elektronischen Grundzustand, da insgesamt weniger Photonen pro Komplex zur Verfügung stehen (Schema 10, rechte Seite). Die relative Bestrahlungsintensität nimmt bei einer steigenden Katalysatorkonzentration also ab, während die Anzahl der Komplexe, die im elektronischen Grundzustand vorliegen, zunimmt. Daraus folgt, dass bei ausreichend niedriger relativer Bestrahlungsintensität nur

ein geringer Anteil aller Komplexe angeregt ( $Re^*$ ) wird und daher weniger Radikale (OER,  $TEOA\cdot$  und  $TEOA\cdot^{+}$ ) verglichen mit Komplexen im Grundzustand ( $Re$ ) vorhanden sind. Die Verhältnisse, die im Grenzfall auf der rechten Seite in Schema 10 vorherrschen, lassen sich auch folgendermaßen ausdrücken:

$$\frac{[Re]}{[Re^*]} \approx \frac{[Re]}{[OER]} \approx \frac{[Re]}{[TEOA\cdot^{(+)}}} \gg 1 \quad (11)$$

Bei einer niedrigen Radikalkonzentration sinkt die Wahrscheinlichkeit für eine Kombination zweier Radikale, während gleichzeitig die Reduktion eines Katalysators durch ein reaktives Opferaminradikal wahrscheinlicher wird. Aufgrund der hohen Reaktivität der Quencherradikale kann diese Reaktion ohne eine weitere Anregung des Komplexes erfolgen.<sup>[62,79,80]</sup> Dies bietet eine elegante Route der Radikalvernichtung bei gleichzeitiger Erzeugung einer OER Spezies, die das so gewonnene Elektron der  $CO_2$ -Reduktion zuführt. Auf diesem Weg ist es also bei geschickter Wahl der Reaktionsbedingungen (niedrige Lichtintensität, hohe Katalysatorkonzentration) möglich, mit nur einem Photon zwei Elektronen für die Reduktion zu gewinnen, sodass Quantenausbeuten über 50% ermöglicht werden (vgl. Abb. 8c auf S. 27 und Definition der Quantenausbeute in Gleichung 8 auf Seite 14).

Bei Anwendung hoher Photonenflüsse und/oder geringer Katalysatorkonzentrationen ergibt sich eine hohe relative Bestrahlungsintensität (Schema 10, linke Seite). Dadurch werden permanent Anregungsprozesse vollzogen, infolge derer eine hohe OER- und Quencherradikalkonzentration vorherrscht, während kaum Komplexe im elektronischen Grundzustand vorzufinden sind. Dies begünstigt sowohl die Kombination eines Opferaminradikals mit einer OER Spezies als auch eine höhere Wahrscheinlichkeit für übermäßige Photoneneinwirkung auf die OER Spezies. Da deren Konzentration wesentlich höher ist als die der Komplexe im Grundzustand, existiert kein wirksamer interner „Filter“, der die Anregung der OER Spezies verhindern oder abschwächen könnte. Die Verhältnisse der verschiedenen Spezies im Grenzfall der linken Seite in Schema 10 lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

$$\frac{[Re]}{[Re^*]} \approx \frac{[Re]}{[OER]} \approx \frac{[Re]}{[TEOA\cdot^{(+)}}} \ll 1 \quad (12)$$

Eine „dunkle“ Reduktion eines Rheniumkomplexes durch ein Quencherradikal (ohne Anregung) ist unter diesen Bedingungen unwahrscheinlich, da kaum Katalysator im elektronischen Grundzustand vorhanden ist. Dagegen tragen die hohe OER- und Quencherradi-

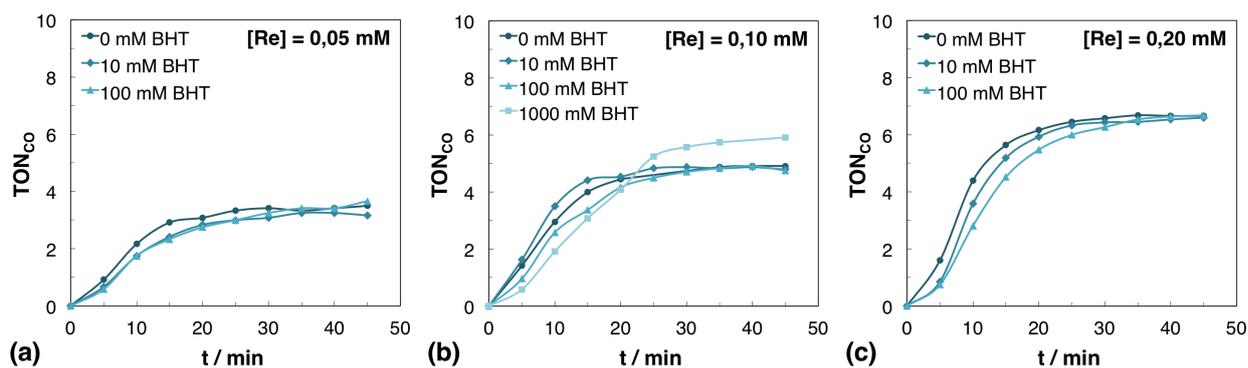
konzentration sowie die relative Bestrahlungsintensität gleichermaßen sowohl zu radikalinduzierten als auch lichtinduzierten Deaktivierungsprozessen bei. Das erklärt die überraschend niedrigen TONs und Quantenausbeuten, die bei niedriger Katalysatorkonzentration mit hoher Bestrahlungsintensität gemessen wurden (vgl. Abb. 9b, c auf S. 29).

Die in diesem Kapitel dargelegten Zusammenhänge sind nicht nur für das hier untersuchte System  $[Re(dmb)(CO)_3Cl]$  von entscheidender Bedeutung, sondern nehmen eine zentrale Rolle in sämtlichen homogenen photokatalytischen Prozessen ein. Bei all diesen Systemen ist der erste Schritt in der Katalyse in der Regel die Anregung des Komplexes, gefolgt von reaktivem oder oxidativem Quenching durch Übertragung eines Elektrons. Dadurch werden unabhängig vom eingesetzten Katalysator und Quencher sowohl Quencherradikale als auch radikalische Komplexe erhalten. Letztere besitzen meist deutlich stärkere Absorptionsbanden als die entsprechenden Ausgangskomplexe, sodass neben Radikalkombinationen auch immer eine photoneninduzierte Deaktivierung stattfinden kann.<sup>[111]</sup> Verschiedene Ansätze zur Vermeidung derartiger Katalysatordeaktivierung beinhalten die Abkehr von Opferelektronendonoren oder -akzeptoren sowie die Reduktion der durchschnittlichen Lebenszeit der radikalischen Katalysatorspezies, die in Kapitel 7.2 thematisiert wird. Darüber hinaus kann versucht werden, die radikalische Katalysatorspezies (hier: OER) durch externe Maßnahmen vor deaktivierenden Einflüssen zu schützen. Ansätze dazu werden in den beiden folgenden Kapiteln erläutert.

## 6.8. Versuch der Umsatzsteigerung durch Radikalfänger

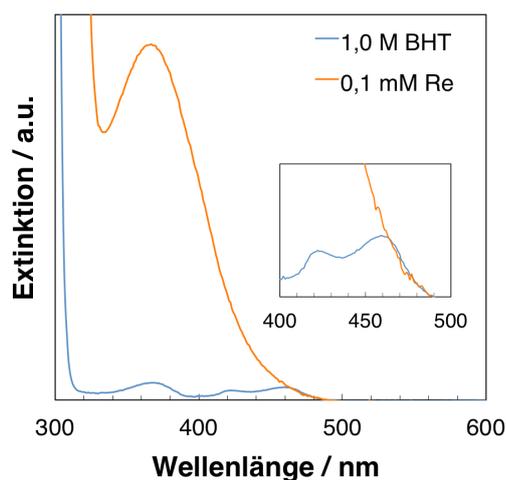
Auf der Basis der bisher präsentierten Ergebnisse wurde der Versuch unternommen, die radikalinduzierte Deaktivierung des Katalysators durch den Zusatz eines Radikalfängers zu unterbinden. Die Grundidee ist, dass die reaktiven  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminoradikale bevorzugt mit einem Radikalfänger, der im Überschuss zugegeben wird, reagieren, anstatt eine Kombinationsreaktion mit einer OER Spezies einzugehen. Diese wiederum besitzt zwar ein hohes Reduktionspotential, das Radikal ist aber über den gesamten Bipyridinligand delokalisiert und somit stabilisiert, sodass eine Reaktion der OER Spezies mit dem Radikalfänger als unwahrscheinlich angenommen wird.

Abbildung 13 zeigt den zeitlichen Verlauf des photokatalytischen Umsatzes für Experimente, bei denen 3,5-Bis(*t*butyl)-4-hydroxytoluol (BHT) als Radikalfänger in unterschiedlichen Mengen zugesetzt wurde. Die Experimente wurden bei drei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen durchgeführt, um eine mögliche Auswirkung der Konzentration zu untersuchen.



**Abbildung 13:** Umsatz/Zeit-Diagramme für die photokatalytische Reduktion von  $\text{CO}_2$  bei verschiedenen BHT- und Katalysatorkonzentrationen (BHT = 3,5-Bis( $t$ butyl)-4-hydroxytoluol).

Wie bereits in Kapitel 6.3 ausführlich diskutiert, ist auch hier ersichtlich, dass für Experimente mit höherer Katalysatorkonzentration durchschnittlich höhere TONs erreicht werden. Jedoch konnte bei keinem der Experimente ein positiver Effekt auf die Aktivität oder Stabilität verzeichnet werden, der auf den Einsatz von BHT zurückzuführen wäre. Lediglich bei der Anwendung von 1 M BHT fällt auf, dass der Umsatz zeitlich geringfügig verzögert einsetzt und leicht erhöhte TONs erreicht werden (Abb. 13b). Dies ist aber nicht auf die beabsichtigte Wirkung von BHT zurückzuführen, sondern auf einen bei dieser Konzentration allmählich einsetzenden „inner filter effect“, der bewirkt, dass die eingestrahlte Lichtstärke durch BHT geringfügig abgeschwächt wird. Der Radikalfänger absorbiert bei der eingestrahnten Wellenlänge ( $\lambda = 450 \pm 30 \text{ nm}$ ) nur äußerst schwach, was sich jedoch bei einer Konzentration von 1 M bemerkbar macht (Abb. 14). So erreichen weniger Photonen den Katalysator, und die



**Abbildung 14:** Absorptionsspektren von 3,5-Bis( $t$ butyl)-4-hydroxytoluol (BHT; 1,0 M) und  $[\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{Cl}]$  (Re; 0,1 mM) im Vergleich.

Umsatzkurve verhält sich analog zu einer Verminderung der eingestrahnten Lichtintensität: die TOF sinkt, die TON steigt (vgl. Abb. 8a, b auf S. 27).

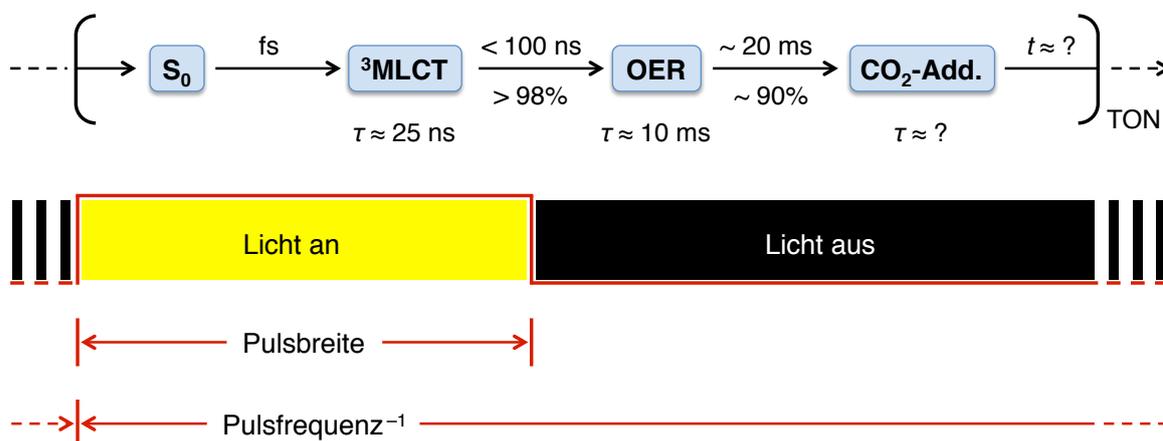
Der Einsatz von BHT als Radikalfänger zur Verminderung der radikalinduzierten Deaktivierung konnte nicht den gewünschten Effekt erzielen. Dies liegt möglicherweise daran, dass die Anforderungen an einen wirksamen Radikalfänger von BHT nicht erfüllt werden. Experimente mit weiteren Radikalfängern könnten eine Steigerung der TON bewirken, die Ermittlung der relevanten Parameter dafür ist aufgrund ihrer Vielfalt jedoch äußerst komplex. So muss gegebenenfalls eine Fülle verschiedenster Radikalfänger bei variablen Reaktionsbedingungen getestet werden, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Dabei muss sichergestellt werden, dass der Radikalfänger selektiv nur mit Quencherradikalen reagiert und darüber hinaus sowohl in Form des Ausgangsmaterials als auch in abreagierter Form im eingestrahnten Wellenlängenbereich nicht absorbiert. Eine wahre Herausforderung an die statistische Versuchsplanung! Ein weitaus interessanterer Ansatz, die Deaktivierung des Katalysators zu unterbinden, wird im folgenden Kapitel vorgestellt.

## 6.9. Unterdrückung lichtinduzierter Deaktivierung mittels gepulster Bestrahlung

Die Ergebnisse aus Kapitel 6.6 zeigen, dass bei dauerhafter Bestrahlung der Katalyselösung eine Deaktivierung durch die Anregung der OER Spezies erfolgt. Diese konkurriert mit der Dissoziation von Chlorid und der folgenden Koordination von  $CO_2$ . Für eine Optimierung der Katalysatorstabilität wäre daher eine geringere Lichtintensität bei Gegenwart der OER Spezies wünschenswert. Bei der Absenkung des kontinuierlichen Photonenflusses sinkt jedoch auch die Aktivität (TOF), was eine unerwünschte Verlangsamung des Gesamtprozesses mit sich bringt (vgl. Abb. 8, S. 27). Durch den Einsatz von gepulstem Licht sollte versucht werden, selektiv den Grundzustand des Katalysators zu bestrahlen und den Photonenfluss unmittelbar nach der Produktion der OER Spezies zu kappen, sodass eine übermäßige Bestrahlung letzterer vermieden wird. Die Dissoziation von Chlorid und Koordination von  $CO_2$  sowie alle Folgeschritte bis zur Freisetzung von CO können analog zur Elektrokatalyse ohne Lichteinwirkung ablaufen, sodass nach einer gewissen Zeit wieder der Grundzustand des Katalysators populiert wird.

### 6.9.1. Struktur des zeitabhängigen Photonenflusses

Um eine selektive Bestrahlung des Grundzustandes ( $S_0$ ) gewährleisten zu können, muss die Zeitskala des Katalysemechanismus genauestens analysiert werden. Die Geschwindigkeit der Reaktion zur Bildung der OER Spezies aus dem Katalysator im elektronischen Grundzustand legt dabei die zu verwendende Pulsbreite fest, während die Dauer der  $CO_2$ -Reduktion durch die OER Spezies bis zur Rückbildung des Katalysators im Grundzustand maßgeblich die Pulsfrequenz bestimmt. Natürlich handelt es sich bei chemischen Reaktionen immer um Produktverteilungen (vgl. Gleichung 13 auf S. 44), sodass für ein zeitlich sinnvoll durchführbares Experiment gewisse Kompromisse getroffen werden müssen. Einige zeitliche Parameter können darüber hinaus nur geschätzt werden, und es muss durch Variation von Pulsbreite und -frequenz ausgetestet werden, welche Bedingungen zu einer Steigerung der Produktivität beitragen können.



**Schema 11:** Zeitabhängiges Auftreten der verschiedenen Spezies in der Katalysatorlösung<sup>[62]</sup> und Ableitung von idealer Pulsbreite und -frequenz für die gepulste Bestrahlung.  $S_0$  = Katalysator im elektronischen Grundzustand,  $^3MLCT$  = Katalysator im elektronisch angeregten Zustand, OER = einelektronenreduzierter Katalysator,  $CO_2$ -Add. =  $CO_2$ -Addukt,  $\tau$  = Lebensdauer einer Spezies unter den gegebenen Bedingungen.

Die Kinetik der OER-Bildung ist gut untersucht und die wichtigsten Daten sind in Schema 11 (vgl. auch Schema 6, S. 26) zusammengefasst. Demnach erfolgt die Anregung des Grundzustands  $S_0$  und Interkombination zum  $^3MLCT$ -Zustand innerhalb von Femtosekunden, während das reduktive Quenching mit TEOA bei Raumtemperatur weniger als 100 ns beansprucht. Die Menge der jeweiligen Spezies zu einem Zeitpunkt  $t$  wird folgendermaßen beschrieben:

$$N(t) = N(t_0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (13)$$

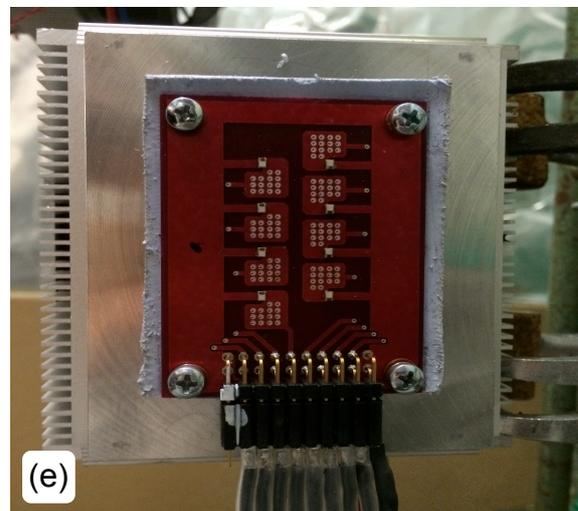
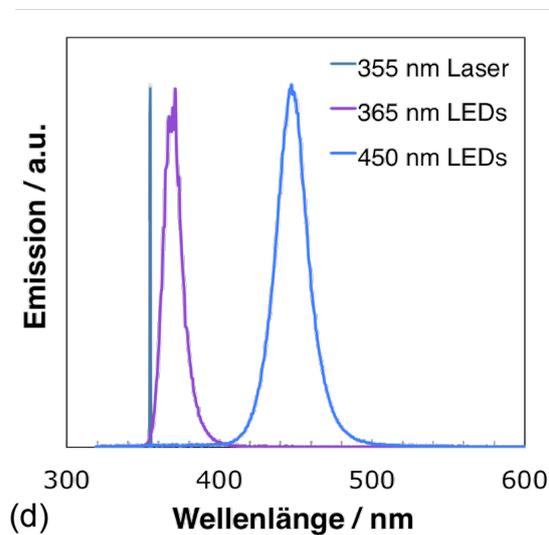
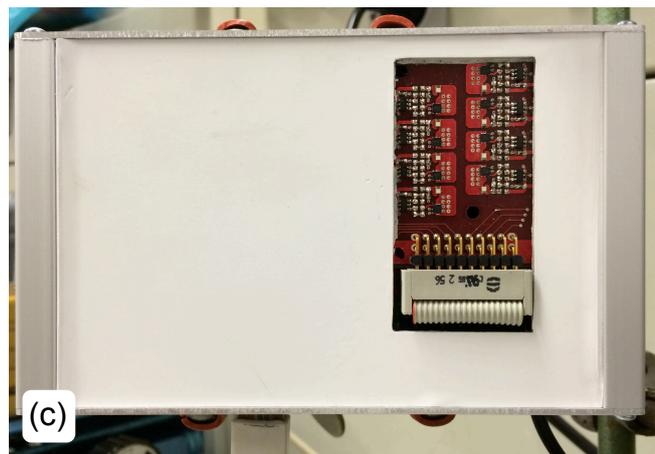
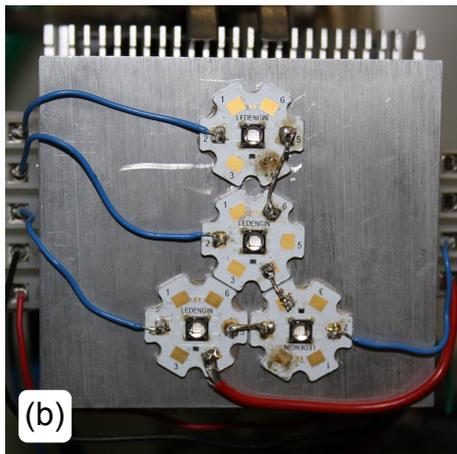
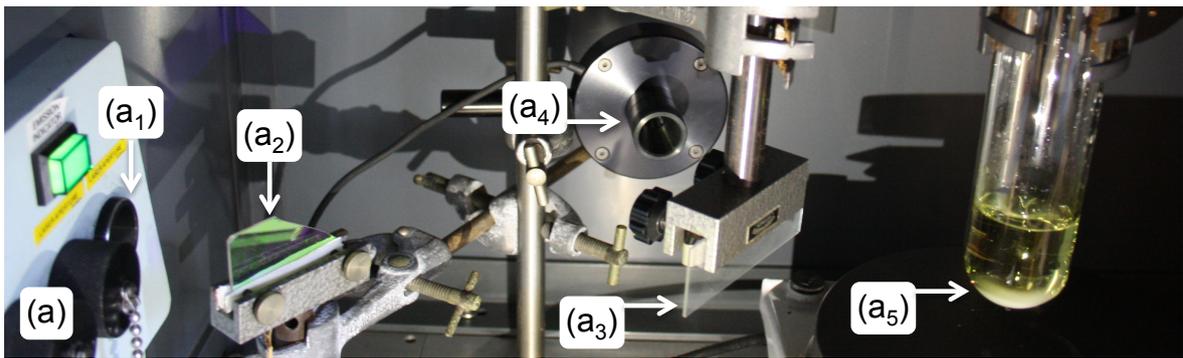
wobei  $N(t)$  die Anzahl der Spezies zum Zeitpunkt  $t$ ,  $N(t_0)$  die Anzahl der Spezies zu Beginn und  $\tau$  die Lebenszeit der Spezies bei den gegebenen Bedingungen ist. Mit den Werten aus Schema 11 ergibt sich, dass nach 100 ns also mehr als 98% der angeregten Komplexe zu OER Spezies umgesetzt worden sind. Um eine übermäßige Bestrahlung der OER Spezies zu vermeiden, müssen daher Pulsbreiten von wenigen Nanosekunden realisiert werden. Die damit einhergehende Bestrahlung des angeregten Zustandes ( $^3MLCT$ ) wirkt sich nicht deaktivierend aus, wie in Kapitel 6.4 bereits gezeigt wurde.

Die nötige Pulsfrequenz kann aufgrund unvollständiger Daten für die Folgereaktionen nur geschätzt werden, wird aber vor allem durch die verhältnismäßig langsame Reaktion der OER Spezies mit  $CO_2$  bestimmt. Mit einer Lebensdauer von  $\tau \approx 10$  ms sind nach ca. 20 ms erst etwa 90% der OER Spezies zu  $CO_2$ -Addukt umgesetzt. Da dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im gesamten Katalysezyklus ist, laufen die darauf folgenden Reaktionsschritte wesentlich schneller ab. Die Pulse sollten folglich einen Mindestabstand von 20 ms haben, was einer maximalen Frequenz von 50 Hz entspricht. Tiefere Frequenzen (größere Pulsabstände) könnten nötig sein, falls die unbekanntes Zeitkonstanten unterschätzt wurden.

Die Erzeugung derartig gepulster Strahlung ist mit Hilfe von Lasern möglich, deren Vergleich mit einer Dauerbestrahlung durch LED-Lichtquellen jedoch nicht trivial ist. Daher wurde für diese Experimente in Zusammenarbeit mit der Elektronikwerkstatt der Fakultät für Physik (TUM) ein neues LED-basiertes Bestrahlungs-Setup konzipiert, entworfen und gebaut. Dieses ermöglicht die Festlegung von Pulsbreite, Pulsfrequenz und Maskierung einzelner LEDs zur Regulierung der Bestrahlungsintensität. Sowohl Laser als auch gepulste LEDs wurden im Vergleich mit kontinuierlich strahlenden LEDs eingesetzt. Im folgenden Kapitel werden diese Lichtquellen näher beschrieben.

### 6.9.2. Lichtquellen für gepulste und kontinuierliche Bestrahlung

Abbildung 15 fasst die für den Vergleich von gepulster und kontinuierlicher Bestrahlung verwendeten Lichtquellen zusammen. Der Nd:YAG-Laser (Abb. 15a) sendet Photonen mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 1064$  nm aus. Durch Frequenzverdopplung und -verdreifung können Wellenlängen von  $\lambda = 532$  nm und 355 nm erzeugt werden. Die niederenergetischen



**Abbildung 15:** Lichtquellen für gepulste und kontinuierliche Bestrahlung: (a) Laser Setup ( $\lambda = 355$  nm; gepulst), (b) UV-LEDs ( $\lambda = 365 \pm 20$  nm; kontinuierlich), (c) blaue LEDs ( $\lambda = 450 \pm 30$  nm; gepulst), (d) Emissionsspektren der gezeigten Lichtquellen, (e) blaue LEDs ( $\lambda = 450 \pm 30$  nm; kontinuierlich).

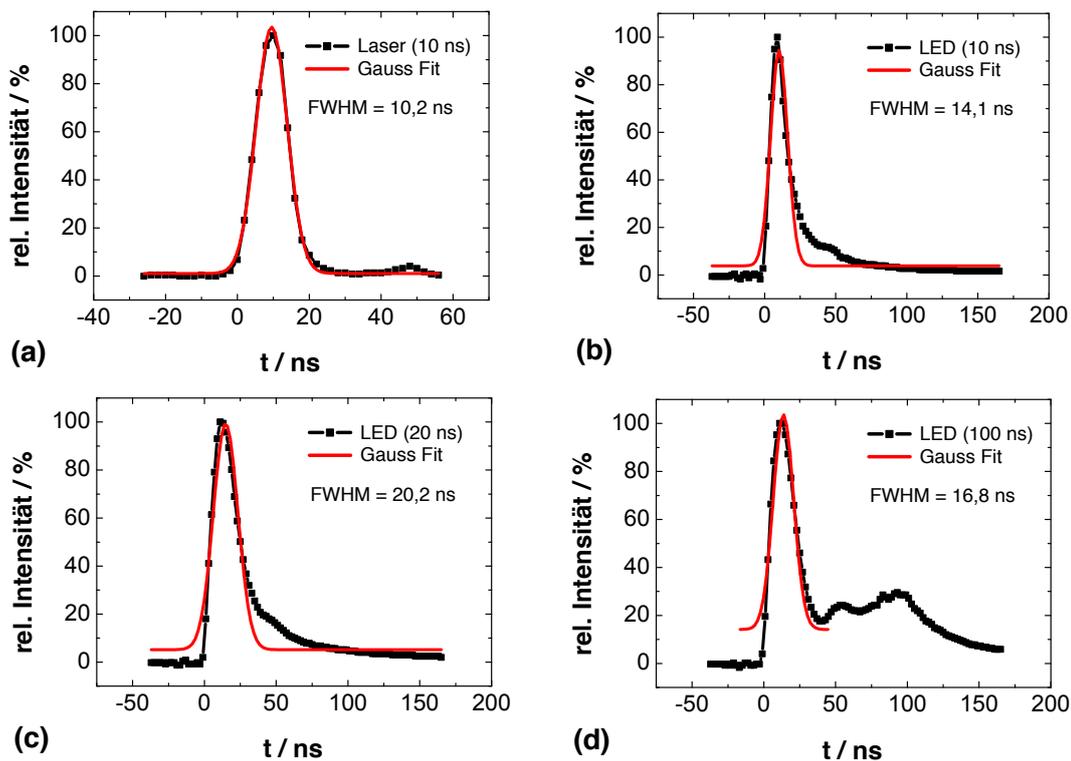
Anteile des Laserlichts werden vor und hinter der Blende ( $a_1$ ) herausgefiltert, sodass die Bestrahlung der Katalysatorlösung mit gepulstem Licht einer distinkten Wellenlänge von  $\lambda = 355$  nm erfolgt (Abb. 15d). Ein spezieller experimenteller Aufbau mit dem Nd:YAG-Laser gewährleistet die quantifizierbare Bestrahlung der Katalysatorlösung. Der Laserstrahl tritt dabei aus der in Abbildung 15a gezeigten Blende ( $a_1$ ) aus und trifft zunächst auf einen Filter ( $a_2$ ), der den restlichen bei der Frequenzverdopplung und -verdreifachung verbliebenen grünen Anteil des Lichts ausspiegelt und Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 355$  nm passieren lässt. Ein konstanter Anteil des ultravioletten Lichts (ca. 4%) wird von einem Glasträger ( $a_3$ ) auf einen Leistungsmesskopf ( $a_4$ ) reflektiert, der Rest erreicht das Reaktionsgefäß ( $a_5$ ). Mittels Aktinometrie kann die Anzahl an Photonen ermittelt werden, die bei einem bestimmten am Leistungsmessgerät angezeigten Wert im Reaktionsgefäß ankommt. So kann später die Laserleistung entsprechend reguliert werden, bis der Wert am Leistungsmessgerät angezeigt wird, der der gewünschten Photonenmenge für die Katalyse entspricht. Durch die kontinuierliche relative Leistungserfassung während des Experiments kann auf etwaige Leistungsschwankungen des Lasers reagiert werden. Diese können bei längerer Bestrahlung z.B. aufgrund geringer Raumtemperaturdifferenzen auftreten. Für den Vergleich mit kontinuierlicher Bestrahlung werden LEDs mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 365 \pm 20$  nm verwendet (Abb. 15b, d).

Ein exakterer Vergleich kann erreicht werden, wenn für gepulste und kontinuierliche Bestrahlung möglichst ähnliche Lichtquellen benutzt werden. Für die Fertigung des gepulsten LED-Setups (Abb. 15c) sowie des in Abbildung 15e gezeigten Setups für die Dauerbestrahlung wurden daher identische LEDs (aus einer Charge) mit einer Emission von  $\lambda = 450 \pm 30$  nm verbaut (Abb. 15d). Die für die Erzeugung der Pulse nötige Platine wurde (ohne die entsprechenden pulserzeugenden Bauteile) auch für die Dauerbestrahlungslichtquelle verwendet, sodass bei beiden Experimenten identische Geometrien gegeben sind.

Während die Pulserzeugung beim Laser durch das Zusammenspiel mehrerer Blitzlampen mit einer Pockels-Zelle erfolgt, sorgt bei den gepulsten LEDs eine aufwändige Elektronik für die Steuerung des Photonенflusses. Diese erlaubt eine Regulierung der Pulsbreite in Abständen von 10 ns, eine nahezu beliebige Wahl der Frequenz und die Maskierung (Abschaltung) einzelner LEDs. Zudem können bei ausreichend kurzen Pulsen und niedrigen Pulsfrequenzen (Abkühlzeit) verglichen mit dem durchschnittlichen Photonенfluss der kontinuierlich strahlenden LEDs etwa vier bis fünf mal so starke Photonенflüsse während eines Pulses erzeugt werden. Der Photonенfluss bei kontinuierlich strahlenden LEDs ist durch eine mögliche Zerstörung der Dioden bei zu starker Temperaturentwicklung limitiert. Mit dem Nd:YAG-Laser lassen sich im Vergleich zu LEDs wesentlich höhere Lichtintensitäten realisieren, sodass die

Auswirkungen extremer gepulster Bestrahlung untersucht werden können. Die Pulsbreite ist bei Verwendung des Lasers auf 10 ns festgelegt, lediglich die Frequenz kann variiert werden (20 Hz, 10 Hz, 4 Hz, 2 Hz).

Zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit des neuen gepulsten LED-Setups wurden zeitaufgelöste Photodiodenmessungen durchgeführt. So kann verifiziert werden, ob der erzeugte Lichtpuls den vorgenommenen Einstellungen entspricht und die gewünschte Pulsbreite aufweist. Abbildung 16 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen für eingestellte Pulsbreiten von 10 ns, 20 ns und 100 ns sowie den Vergleich mit der Messung eines Laserpulses. Für letzteren lässt sich durch die Anpassung einer Gausskurve an die Messdaten wie erwartet eine Halbwertsbreite von 10 ns ermitteln (Abb. 16a). Bei der LED-basierten Pulserzeugung fällt auf, dass die eingestellten Pulsbreiten nicht immer den tatsächlich erhaltenen Pulsbreiten entsprechen. Die Einstellung von 10 ns führt beispielsweise zu einer tatsächlichen Pulsbreite von 14 ns. Weiterhin ist der zeitliche Verlauf der Pulse durch steile Anstiegsflanken, jedoch langsames Abklingen geprägt. Am Beispiel des 100 ns Pulses wird ersichtlich, dass während der ersten 15-20 ns ein Großteil der Photonen in einem Gauss-ähnlichen zeitlichen Verlauf



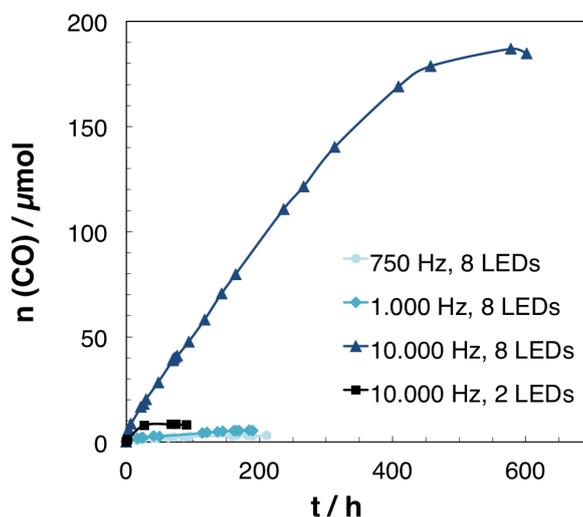
**Abbildung 16:** Zeitaufgelöste Photodiodenmessungen des Laserpulses sowie der LED-Pulse bei eingestellten Pulsbreiten von 10 ns, 20 ns und 100 ns. FWHM = Halbwertsbreite.

erzeugt wird, danach die Emission aber auf ein Niveau von 20-30% der maximalen Leistung abfällt. Nach 100 ns klingt die Emission schließlich exponentiell ab. Für die Anwendung des gepulsten LED-Setups in der Photokatalyse sind vor allem die kurzen Pulse (14 ns und 20 ns) von Interesse, sodass von einer detaillierten Charakterisierung längerer Pulse an dieser Stelle abgesehen wird.

Sowohl der Nd:YAG-Laser (355 nm) als auch die gepulsten LEDs (450 nm) sind somit für eine kontrolliert zeitabhängige Bestrahlung geeignet. Beide Lichtquellen regen mit den emittierten Wellenlängen selektiv den MLCT-Übergang des Rheniumkatalysators an, sodass der  $^3MLCT$ -Zustand populiert wird. In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der gepulsten Bestrahlungsexperimente erläutert.

### 6.9.3. Bestrahlung mit gepulsten LEDs

In ersten Bestrahlungsexperimenten mit den gepulsten LEDs (Pulsbreite = 14 ns, Pulsfrequenz = 10 Hz) konnte bei der Verwendung von  $[Re(dmb)(CO)_3Cl]$  als Katalysator keine  $CO$ -Entwicklung beobachtet werden. Auch eine gepulste Bestrahlung für die Dauer mehrerer Tage erzielte zunächst keinen  $CO_2$ -Umsatz. Erst die gezielte Variation der Bestrahlungsparameter unter Verwendung des aktiveren Katalysators  $[Re(bpy)(CO)_3Br]$  führte zur Reduktion von  $CO_2$ . Die Wiederholung aller Schlüsselexperimente aus den Kapiteln 6.2 und



**Abbildung 17:** Umsatz/Zeit-Diagramm für die photokatalytische Reduktion von  $CO_2$  in einer 1 mM Lösung von  $[Re(bpy)(CO)_3Br]$  in DMF/TEOA (3,4/1) bei Bestrahlung mit gepulsten blauen LEDs ( $\lambda = 450 \pm 30$  nm; Pulsbreite = 14 ns) mit verschiedenen Pulsfrequenzen. Der maximale Photonenfluss (alle 8 LEDs während des Pulses) beträgt  $2,27 \times 10^{-5}$  Einstein/s.

6.3 mit  $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$  bestätigte, dass die diskutierten Zusammenhänge von Lichtintensität, Katalysatorkonzentration und Deaktivierung sowie die gezogenen Schlussfolgerungen auch für diesen Katalysator gültig sind. Für die zeitlichen Zusammenhänge sollten ähnliche Parameter wie in Schema 11 (S. 43) gezeigt gelten.

Abbildung 17 zeigt die Aktivität des Katalysators bei verschiedenen Frequenzen mit einer Pulsbreite von 14 ns. Bei 750 Hz und 1.000 Hz sind nur äußerst geringe Aktivitäten zu verzeichnen, erst eine Erhöhung der Frequenz auf 10.000 Hz erzeugt einen relevanten Umsatz. Die Wiederholung des hochfrequenten Experiments mit nur zwei statt acht LEDs zeigt, dass bei dieser Serie offensichtlich nicht die Frequenz, sondern der Photonenfluss der limitierende Parameter für die Katalysatoraktivität ist. Es scheint eine Mindestintensität zu geben, die erforderlich ist, um überhaupt  $\text{CO}_2$ -Reduktion zu ermöglichen. Tabelle 2 listet die durchschnittlichen Photonenflüsse in Abhängigkeit von den in Abbildung 17 verwendeten Parametern auf. Das Experiment mit dem höchsten Photonenfluss (10.000 Hz bei 8 LEDs und einer Pulsbreite von 14 ns:  $3,17 \times 10^{-9} \text{ Einstein s}^{-1}$ ) weist eine TON von knapp 9 auf und erreicht damit immerhin halb so viele Umsätze wie ein entsprechendes Experiment mit kontinuierlicher Bestrahlung und 3000facher Lichtintensität ( $9,17 \times 10^{-6} \text{ Einstein s}^{-1}$ ). Wird der Photonenfluss um einen Faktor von vier vermindert ( $7,93 \times 10^{-10} \text{ Einstein s}^{-1}$ ), dann sinkt die TON bereits auf einen Wert von 0,4. Dies zeigt, dass die Anzahl der emittierten Photonen pro Puls zu gering ist, um bei niedrigeren Frequenzen eine ausreichende

**Tabelle 2:** Vergleich der durchschnittlichen Photonenflüsse bei verschiedenen Pulsfrequenzen (Pulsbreite = 14 ns) und deren Auswirkung auf die TON.

Frequenz [Hz]	N (LED)	Pulsintensität <sup>a)</sup> [Einstein Puls <sup>-1</sup> ]	Durchschn. Photonenfluss [Einstein s <sup>-1</sup> ]	TON <sup>b)</sup>
750	8	$3,17 \times 10^{-13}$	$2,38 \times 10^{-10}$	0,2
1.000	8	$3,17 \times 10^{-13}$	$3,17 \times 10^{-10}$	0,3
10.000	8	$3,17 \times 10^{-13}$	$3,17 \times 10^{-9}$	8,8
10.000	2	$7,93 \times 10^{-14}$	$7,93 \times 10^{-10}$	0,4
Referenz (kont. Bestrahlung) <sup>c)</sup>			$9,17 \times 10^{-6}$	18,1

<sup>a)</sup> pro LED und Puls (14 ns) werden  $2,39 \times 10^{10}$  Photonen ( $3,97 \times 10^{-14}$  Einstein) emittiert, sodass während eines Pulses mit 8 LEDs ein maximaler Photonenfluss von  $2,27 \times 10^{-5} \text{ Einstein s}^{-1}$  herrscht; <sup>b)</sup> bei Bestrahlung einer  $\text{CO}_2$ -gesättigten 1 mM Lösung von  $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$  in DMF/TEOA (3,4/1); <sup>c)</sup> bei Verwendung von 8 LEDs mit einem Gesamtstrom von 4 Ampere.

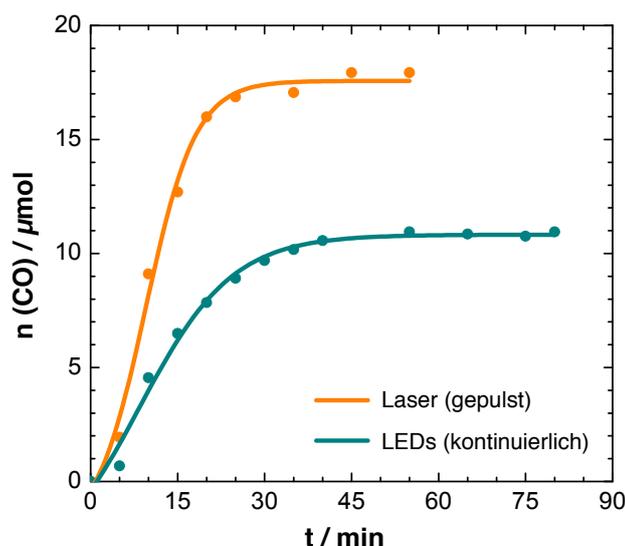
Anregung des Katalysators zu bewirken. Bei den verwendeten hohen Frequenzen kann der gewünschte Pulseffekt nicht eintreten, die Bestrahlung mit 10.000 Hz gleicht vielmehr einer kontinuierlichen schwachen Bestrahlung. In Kapitel 6.9.1 wurde die angestrebte Frequenz auf 50 Hz oder weniger festgelegt, da nur unter diesen Bedingungen die Anregung der OER Spezies vermieden werden kann. Für eine ausreichende Anregung des Katalysators müssten bei derart niedrigen Frequenzen die LEDs mindestens 200 mal so leistungsfähig sein, um entsprechend starke Pulse zu erzeugen. Da dies mit den gegebenen technischen Voraussetzungen nicht erreichbar ist, wurde für weitere Experimente auf das in Kapitel 6.9.2 beschriebene Laser-Setup umgestiegen.

#### 6.9.4. Bestrahlung mit gepulstem Laser

Mit dem in Abbildung 15a (S. 45) gezeigten Laser-Setup können sehr viel stärkere Pulsintensitäten als mit dem gepulsten LED-Setup erzeugt werden. Selbst bei der geringsten einstellbaren Bestrahlungsleistung beinhaltet ein Puls etwa 5000 mal mehr Photonen als bei der Verwendung der gepulsten LEDs bei höchster Leistung. Zudem wird dieses Pulspaket in einem etwas kürzeren Zeitrahmen (10 ns statt 14 ns, vgl. Abb. 16, S. 47) abgegeben, sodass während des Pulses enorme maximale Photonenflüsse auftreten. Damit kann ein mit dem gepulsten LED-Setup vergleichbarer durchschnittlicher Photonenfluss bereits bei deutlich niedrigeren Frequenzen erreicht werden. Eine Pulsintensität von  $8,85 \times 10^{14}$  Photonen pro Puls ( $1,47 \times 10^{-9}$  Einstein Puls $^{-1}$ ) erzeugt bei einer Frequenz von 4 Hz einen durchschnittlichen Photonenfluss von  $5,87 \times 10^{-9}$  Einstein s $^{-1}$  (s. Tab. 3, S. 52; vgl. auch gepulste LEDs, Tab. 2, S. 49:  $3,17 \times 10^{-9}$  Einstein s $^{-1}$  bei 10.000 Hz).

Erste Versuche mit gepulster Laserbestrahlung zeigten, dass verschiedene Katalysatoren bereits nach wenigen Minuten messbare Aktivität aufweisen. Die Untersuchung und der Vergleich mit kontinuierlicher Bestrahlung wird auf Basis dieser Ergebnisse mit dem Komplex  $[Re(bpy)(CO)_3Cl]$  durchgeführt, da die Bipyridinderivate im Allgemeinen höhere Aktivitäten als die Dimethylbipyridinderivate zeigen und somit kürzere und aussagekräftigere Experimente ermöglichen. Gleichzeitig ist mit der Wahl des Chloridliganden anstelle des Bromidliganden eine bessere Korrelation mit den in Schema 6 (s. 26) gezeigten kinetischen Daten gewährleistet, da die Lebenszeit der verschiedenen Spezies (z.B. OER Spezies) maßgeblich durch den Halogenidligand beeinflusst wird.<sup>[81]</sup>

Mit dem gewählten Komplex wurden mehrere Versuchsreihen mit unterschiedlichen Pulsparametern durchgeführt. Abbildung 18 zeigt den Vergleich der Aktivitäten bei gepulster Laser- und kontinuierlicher LED-Bestrahlung. Letztere erfolgte dabei mit den in Abbil-



**Abbildung 18:** Umsatz/Zeit-Diagramm für die photokatalytische Reduktion von  $\text{CO}_2$  in einer  $0,1 \text{ mM}$  Lösung von  $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$  in  $\text{DMF}/\text{TEOA}$  (3,4/1). Die Bestrahlung erfolgte mit UV-LEDs ( $\lambda = 365 \pm 20 \text{ nm}$ ) mit einem Photonenfluss von  $3,7 \times 10^{-6} \text{ Einstein s}^{-1}$  bzw. mit einem gepulsten Laser ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ; Pulsbreite =  $10 \text{ ns}$ ; Pulsfrequenz =  $20 \text{ Hz}$ ; Pulsintensität =  $2,17 \times 10^{-8} \text{ Einstein Puls}^{-1}$ , max. Photonenfluss =  $2,17 \text{ Einstein s}^{-1}$ , durchschn. Photonenfluss =  $4,34 \times 10^{-7} \text{ Einstein s}^{-1}$ ).

dung 15b (S. 45) gezeigten UV-LEDs bei einem Photonenfluss von  $3,7 \times 10^{-6} \text{ Einstein s}^{-1}$ . Für die Laserbestrahlung wurde eine Frequenz von  $20 \text{ Hz}$  bei einer Pulsbreite von  $10 \text{ ns}$  gewählt und die Einstellung der Pulsintensität so vorgenommen, dass ein durchschnittlicher Photonenfluss von  $4,34 \times 10^{-7} \text{ Einstein s}^{-1}$  entsteht. Dieser ist damit höher angesetzt als in den Experimenten mit gepulsten LEDs und soll messbare Umsätze in realisierbaren Gesamt-Zeitspannen ermöglichen. Zugleich liegt die durchschnittliche Bestrahlungsintensität bei gepulster Bestrahlung mit dem Laser aber noch um einen Faktor 10 unter der durchschnittlichen Intensität der kontinuierlichen Bestrahlung mit den UV-LEDs. Abbildung 18 zeigt, dass die zeitabhängige Strukturierung des Photonenstroms erstmals eine Steigerung sowohl der TON als auch der TOF erlaubt. Entgegen den Ergebnissen aus Kapitel 6.2 ist die TOF bei niedrigerer Bestrahlungsleistung höher – ein Effekt, der nur durch selektive und intensive Bestrahlung des Grundzustands erreicht werden kann! An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der maximale Photonenfluss während eines Pulses mit  $2,17 \text{ Einstein s}^{-1}$  um sechs Größenordnungen höher ist als die durchschnittliche (und damit maximale) Leistung der kontinuierlich strahlenden UV-LEDs. Derartig hohe Photonenflüsse ließen gemäß Kapitel 6.2 eine extreme Deaktivierung des Katalysators vermuten. Erstaunlicherweise liegt die TON bei gepulster Laserbestrahlung aber sogar deutlich über der TON

der LED-Bestrahlung – das ist nur möglich, wenn die Bestrahlung der OER Spezies weitgehend verhindert wird, was durch die Anwendung sehr kurzer Pulse im Nanosekundenbereich und niedriger Frequenzen gelingt.

Dennoch ist auch im Fall der gepulsten Bestrahlung eine Deaktivierung des Katalysators zu verzeichnen. Diese kann darauf zurückgeführt werden, dass die gewählten Pulsparameter noch nicht vollständig den Ansprüchen, die durch die kinetischen Zusammenhänge festgelegt sind, genügen: mit einer Lebensdauer des <sup>3</sup>MLCT-Zustands von  $\tau \approx 25$  ns sind nach 10 ns bereits 33% des Komplexes zur OER Spezies umgesetzt (Gleichung 13, S. 44). Ein Teil der OER Spezies wird also unmittelbar nach deren Erzeugung direkt mit einer extremen Lichtleistung bestrahlt und unterliegt photoneninduzierter Deaktivierung. Die Anwendung noch kürzerer Pulse muss daher als entscheidendes Kriterium für eine weitere Steigerung der Katalysatorstabilität in Betracht gezogen werden.

Eine kleine Verbesserung kann aber bereits mit der Variation der Pulsparameter erzeugt werden, wie Tabelle 3 veranschaulicht. Bei geringeren durchschnittlichen Photonenflüssen kann unter Beibehaltung der sonstigen Parameter eine Steigerung der TON um 40% (von 8,2 auf 11,4) erreicht werden. Beachtlich ist, dass die Quantenausbeute durch diese Variation mehr als verdreifacht wird. Durch eine weitere Verringerung des durchschnittlichen Photonenflusses, bei der u.a. die Frequenz herabgesetzt wird, kann die Quantenausbeute auf einen Wert von über 60% gesteigert werden. Damit wird der in Kapitel 6.2 durch Optimierung des kontinuierlichen Photonenflusses erhaltene Wert sogar noch übertroffen! Unter diesen Bedingungen wird mit den eingestrahnten Photonen also noch effizienter der Grundzustand

**Tabelle 3:** Vergleich von TON, TOF und Quantenausbeute ( $\Phi$ ) bei gepulster und kontinuierlicher Bestrahlung einer CO<sub>2</sub>-gesättigten 0,1 mM [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl]-Lösung in DMF/TEOA (3,4/1) mit einem Laser bei  $\lambda = 355$  nm bzw. UV-LEDs bei  $\lambda = 365 \pm 20$  nm.

Frequenz [Hz]	Pulsintensität <sup>a)</sup> [Einstein Puls <sup>-1</sup> ]	Durchschn. Photonenfluss [Einstein s <sup>-1</sup> ]	TON	TOF [min <sup>-1</sup> ]	$\Phi$ <sup>b)</sup> [%]
20	$2,17 \times 10^{-8}$	$4,34 \times 10^{-7}$	8,2	0,5	4,1
20	$2,12 \times 10^{-9}$	$4,24 \times 10^{-8}$	11,4	0,2	13,1
4	$1,47 \times 10^{-9}$	$5,96 \times 10^{-9}$	8,5	0,1	60,5
kont. UV-LEDs		$3,70 \times 10^{-6}$	5,0	0,3	0,3

<sup>a)</sup> Pulslänge = 10 ns; <sup>b)</sup> gemäß Definition durch Gleichung 8 auf Seite 14.

angeregt, als unter den besten mit kontinuierlicher Bestrahlung erreichbaren Bedingungen. Hier sei nochmals darauf hingewiesen, dass gemäß Definition durch Gleichung 8 (S. 14) der theoretische Maximalwert der Quantenausbeute 50% beträgt, da für die Reduktion eines CO<sub>2</sub>-Moleküls zwei Elektronen (und daher zwei Photonen) benötigt werden. Die erreichte Quantenausbeute von 60,5% zeigt, dass mit einem Teil der eingestrahnten Photonen jeweils zwei Elektronen erzeugt wurden, was als Beleg für die hohe Effizienz der gepulsten Bestrahlung gewertet werden kann. Der Mechanismus für die Erzeugung von zwei Elektronen mit einem Photon kann in Kapitel 6.7 nachgelesen werden.

## 6.10. Fazit

Am Beispiel einkerniger Modellkomplexe auf Rheniumbasis konnten durch zahlreiche Untersuchungen allgemeiner Einflüsse die relevanten Stellschrauben für Aktivität, Stabilität sowie Effizienz bei der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub> ermittelt werden. Die Experimente haben zu einem fundierteren Verständnis des katalytischen Mechanismus und der damit verbundenen Deaktivierungsreaktionen beigetragen. Letztere spielen eine zentrale Rolle bei allen homogenen Photokatalysatoren, sodass die präsentierten Ergebnisse auch Relevanz für andere photokatalytische Systeme bergen. Eine mögliche Unterdrückung oder Vermeidung der Deaktivierungsreaktion(en) ist daher von wesentlicher Bedeutung für die Verbesserung photokatalytischer Systeme. Mit Hilfe gaschromatographischer und spektroskopischer Untersuchungen gelang der Nachweis, dass die OER Spezies maßgeblich an der Deaktivierung des Rheniumkatalysators beteiligt ist. Grundsätzlich wurden zwei mögliche deaktivierende Einflüsse ermittelt: (I) radikalische Kombination und (II) photoneninduzierte Zersetzung.

Der Versuch, eine Deaktivierung des Katalysators durch den Einsatz von Radikalfängern zu vermeiden, führte bisher nicht zum gewünschten Erfolg, könnte aber durch eine umfassende Untersuchung mit weiteren Variationen der experimentellen Bedingungen gelingen. Die Unterdrückung der Deaktivierung durch eine zeitabhängige Regulation des Photonenflusses im Nanosekundenbereich stellte sich hingegen als vielversprechender Ansatz zur Erhöhung der Katalysatorstabilität, -aktivität und -effizienz heraus. Erstmals gelang durch die gezielte Strukturierung des Photonenflusses eine Steigerung sowohl der TON als auch der TOF, und zwar bei einer insgesamt niedrigeren durchschnittlichen Bestrahlungsintensität als beim Vergleichssystem mit kontinuierlicher Bestrahlung durch UV-LEDs! Dies führte dazu, dass neben TON und TOF auch die Quantenausbeute erheblich verbessert wurde (von 0,3% auf 4,1%). Eine weitere Variation der Parameter der gepulsten Bestrahlung ermöglichte eine Steigerung der Stabilität (TON) und Quantenausbeute ( $\Phi$ ). Letztere übersteigt mit 60,5%

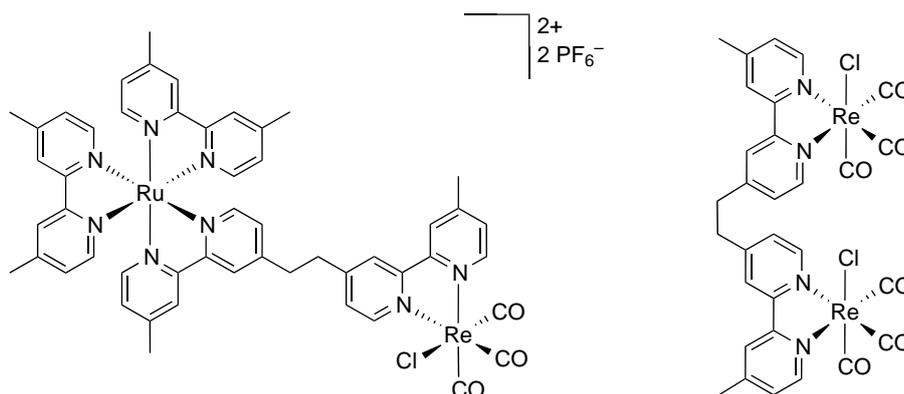
alle bislang gemessenen Werte, einschließlich des Wertes, der durch Optimierung der kontinuierlichen Bestrahlung mit LEDs erreicht werden konnte. Dies belegt die hohe Effizienz einer zeitabhängigen Bestrahlungsintensität für die photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub>. Insgesamt kann der Einsatz von gepulstem Licht für die Photokatalyse als innovatives Konzept zur Steigerung der Katalysatorstabilität, -aktivität und Gesamteffizienz betrachtet werden. Die gezeigten Experimente geben einen Überblick über die wichtigsten Parameter und stellen erst den Beginn einer neuen Ära im Bereich der Photokatalyse dar!

## 7. Effizienzsteigerung mit multinuklearen Katalysatoren

### 7.1. Konzeption eines Rhenium(I)/Ruthenium(II)-Katalysators

Rhenium(I)-Komplexe zählen bis heute zu den aktivsten und selektivsten  $\text{CO}_2$ -Photoreduktionskatalysatoren. Die Erhöhung ihrer Langzeitstabilität ist ein wichtiger Aspekt, um eine Effizienzsteigerung zu erreichen. Ein Ansatz dafür ist die Erweiterung des katalytischen Systems um einen Photosensibilisator auf Ruthenium(II)-Basis, um die Aufgabe des Rheniumkomplexes auf die selektive Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu beschränken und den elektronischen Anregungsprozess auszulagern. Durch die höhere und breitere Absorption der Rutheniumkomplexe sollte eine effizientere Nutzung des Lichts möglich sein (vgl. Abb. 6, S. 19). In Kapitel 4.3 wurden die Voraussetzungen für effiziente multinukleare Photokatalysatoren diskutiert – demnach sollte die Verknüpfung zweier Komplexe über eine kurze, gesättigte Alkylkette, idealerweise eine Ethylbrücke, erfolgen.

Je nach Art der verknüpften Komplexe wirken, wie in Kapitel 4.4 diskutiert, unterschiedliche Effekte. Ein wichtiger Aspekt ist beispielsweise die Herkunft des zweiten für die Reduktion von  $\text{CO}_2$  benötigten Elektrons. Diese wurde in der Literatur lange Zeit kontrovers diskutiert. Die Übertragung eines weiteren Elektrons durch ein Opferamin wurde bereits früh postuliert,<sup>[55]</sup> spätere Untersuchungen zeigten aber, dass die Bereitstellung des zweiten Elektrons auch durch eine weitere OER Spezies erfolgen könnte.<sup>[61]</sup> Schließlich konnte die Arbeitsgruppe um *Rieger* zeigen, dass beide Mechanismen ihre Berechtigung haben und abhängig von den Reaktionsbedingungen unterschiedlich stark ausgeprägt sein können.<sup>[57,81]</sup> Werden zwei Rhenium(I)-Komplexe durch kovalente Verknüpfung in räumliche Nähe gezwungen, so ist selbst bei äußerst niedrigen Konzentrationen noch ein deutlicher Beitrag des binuklearen Reduktionsmechanismus zu verzeichnen, bei dem das zweite Elektron durch eine benachbarte OER Spezies bereitgestellt wird. Das bewirkt sowohl eine durchschnittlich höhere Aktivität (TOF) als auch eine höhere Stabilität (TON), da dieser Effekt zusätzlich zu einem jederzeit möglichen Elektronenübertrag durch das Opferamin stattfindet. Die kovalente Verknüpfung eines Rhenium(I)-Komplexes mit einem Ruthenium(II)-Komplex hingegen unterstützt den Elektronentransfer von Ruthenium auf Rhenium und beschleunigt so die Gesamtgeschwindigkeit des Reduktionsprozesses. Dies geht meist auch mit einer Erhöhung der TON einher, da bis zur vollständigen Deaktivierung des Katalysators mehr  $\text{CO}_2$  umgesetzt werden kann. Die optimale Ausnutzung der beiden diskutierten Effekte gelingt mit den in Abbildung 19 gezeigten binuklearen Katalysatoren. Mit dem Ru(II)/Re(I)-Katalysator wird der Elektronentransfer von Ruthenium auf Rhenium optimiert, während der Re(I)/Re(I)-Katalysator

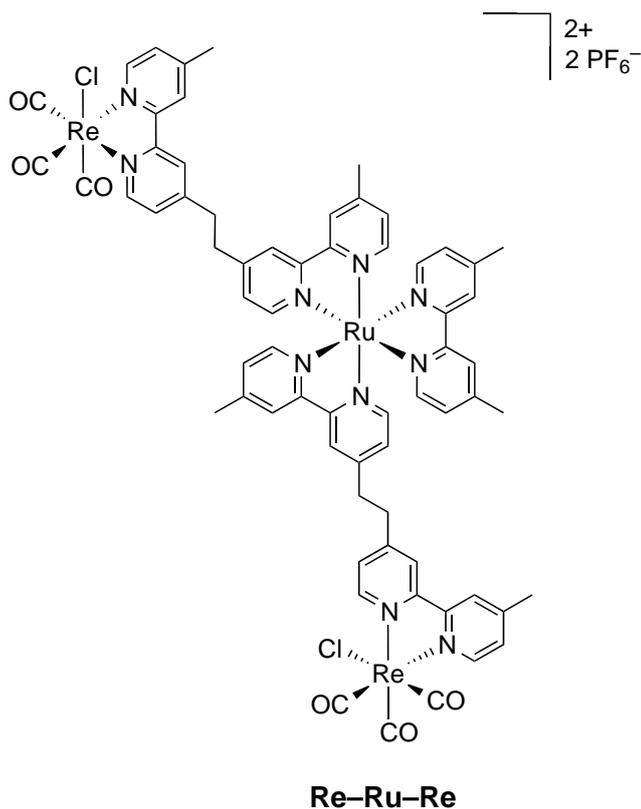


**Abbildung 19:** Binukleare Katalysatoren zur photokatalytischen Reduktion von  $\text{CO}_2$ .<sup>[57,81,95]</sup>

den Beitrag des binuklearen Reduktionsmechanismus maximiert.<sup>[57,81,95]</sup> Für den Entwurf eines neuartigen, leistungsstarken multinuklearen Katalysators werden daher folgende strukturelle Anforderungen identifiziert:

- (1) Eine effiziente Reduktion von  $\text{CO}_2$  kann durch das Zusammenwirken von zwei Rhenium(I)-Komplexen in räumlicher Nähe erfolgen.
- (2) Die kovalente Verknüpfung eines Rhenium(I)-Komplexes mit einem Ruthenium(II)-Komplex führt zu einer stärkeren Absorption des eingestrahlt Lichts sowie zu einer Beschleunigung des Elektronentransfers von Ruthenium auf Rhenium und kann zu erhöhten Produktausbeuten beitragen.
- (3) Kovalente Verknüpfungen sollten auf Basis kurzer, gesättigter Alkylketten (idealerweise Ethylbrücken) erfolgen.
- (4) Der Erhalt einer substituierbaren Position am Ruthenium(II)-Komplex ermöglicht eine spätere Derivatisierung bzw. Erweiterung des multinuklearen Systems, die die Grundlage für eine Verknüpfung der selektiven  $\text{CO}_2$ -Reduktion mit einer selektiven Oxidation schaffen kann.

Unter Beachtung der vier genannten Bedingungen wurde der in Abbildung 20 gezeigte trinukleare Katalysator entworfen. Zwei Rhenium(I)-Zentren sind kovalent mit einem Ruthenium(II)-Komplex verknüpft, sodass effizienter Elektronentransfer von Ruthenium auf Rhenium erfolgen können sollte. Die räumliche Nähe der beiden Rheniumzentren sollte darüber hinaus ausreichend sein, um einen binuklearen Mechanismus zu ermöglichen. So wurden alle bislang in der Literatur bekannten positiven Effekte in einem Katalysator vereint und



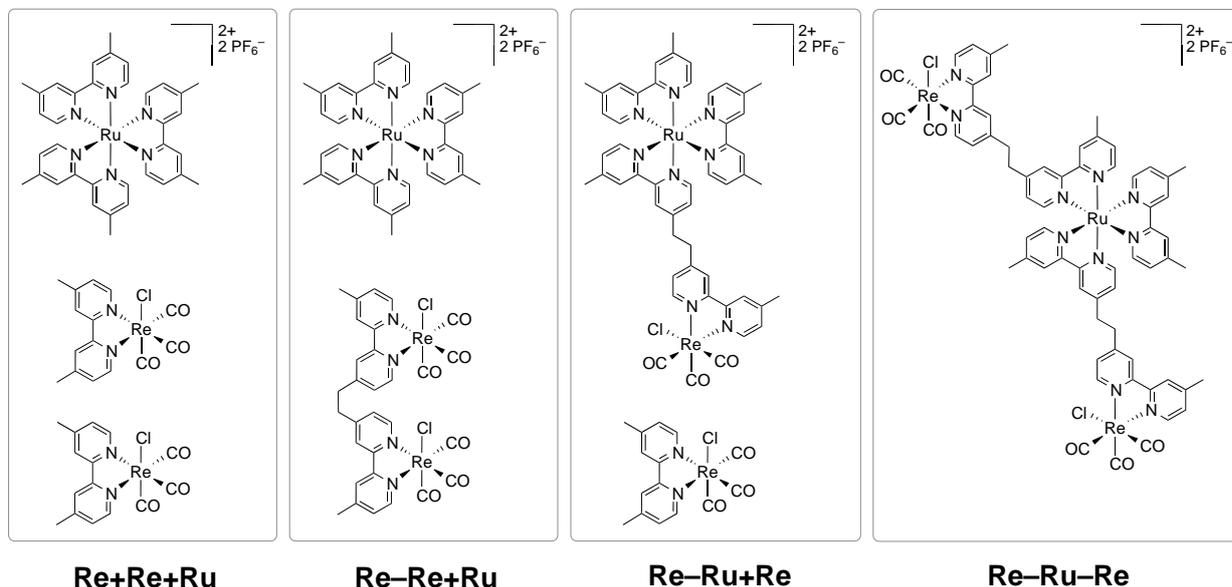
**Abbildung 20:** Trinuklearer Katalysator zur photokatalytischen Reduktion von  $\text{CO}_2$ .

es kann eine äußerst hohe Aktivität erwartet werden. Der dmb-Ligand am Rutheniumzentrum kann darüber hinaus in späteren Untersuchungen substituiert werden und erlaubt eine Erweiterung des Systems um ein selektives Oxidationszentrum.

Eine zentrale Frage der vorliegenden Arbeit war, die Verbrückung welcher Elemente für eine Leistungssteigerung relevanter ist, also wie stark deren Effekt relativ zu anderen Verbrückungen wirkt, um daraus strukturelle Merkmale für noch effizientere multinukleare Katalysatoren ableiten zu können. In den folgenden Kapiteln wird eine ausführliche Untersuchung des entworfenen trinuklearen Katalysators und der Vergleich mit ähnlichen Systemen präsentiert.

## 7.2. Untersuchung der Effekte unterschiedlicher Verbrückung

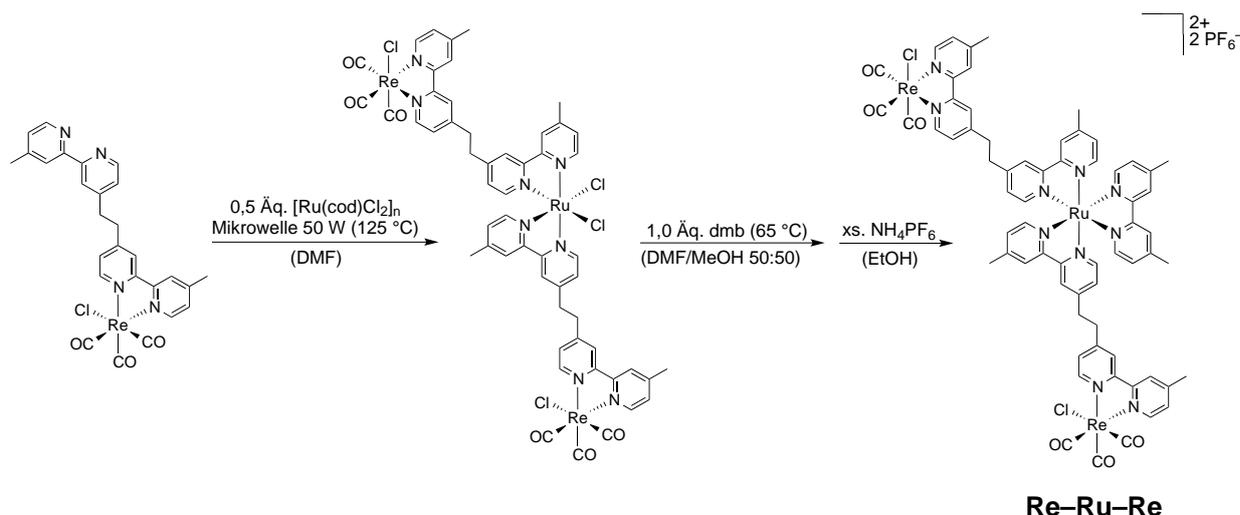
### 7.2.1. Auswahl und Synthese der untersuchten Systeme



**Abbildung 21:** Modellsysteme **Re+Re+Ru**, **Re-Re+Ru** und **Re-Ru+Re** für den Vergleich der katalytischen Aktivität mit dem trinuklearen Katalysator **Re-Ru-Re**.

Abbildung 21 zeigt die Zusammenstellung verschiedener Systeme, die eine Untersuchung des Beitrags einzelner Brücken zur Gesamtaktivität erlauben soll. Ausgehend von dem entworfenen trinuklearen Katalysator **Re-Ru-Re** wurden durch gezielte Entfernung eines oder beider verbrückender Liganden drei Vergleichssysteme geschaffen, die sich lediglich in der Verlinkung der jeweiligen Reaktionszentren unterscheiden. Jedes System beinhaltet zwei identische Rhenium(I)-Komplexe zur selektiven Reduktion von  $\text{CO}_2$  sowie einen Ruthenium(II)-Komplex als Photosensibilisator und Oxidationszentrum.

Die einkernigen Komplexe  $[\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{Cl}]$  (**Re**)<sup>[112]</sup> und  $[\text{Ru}(\text{dmb})_3](\text{PF}_6)_2$  (**Ru**)<sup>[113]</sup> wurden gemäß bekannter Vorschriften hergestellt. Die Synthese des zweikernigen Katalysators  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{dmb}-\text{dmb})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  (**Re-Re**, dmb-dmb = 1,2-Bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan) erfolgte nach einer leicht abgewandelten Version einer publizierten Vorschrift für das Brom-Derivat des Komplexes.<sup>[57]</sup> Für den verbleibenden gemischten zweikernigen Komplex  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{dmb}-\text{dmb})\text{Ru}(\text{dmb})_2](\text{PF}_6)_2$  (**Re-Ru**) sowie den dreikernigen Komplex  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{dmb}-\text{dmb})\text{Ru}(\text{dmb})(\text{dmb}-\text{dmb})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$  (**Re-Ru-Re**) wurde eine dreistufige Synthese entwickelt, die exemplarisch für letzteren in Schema 12 gezeigt ist.

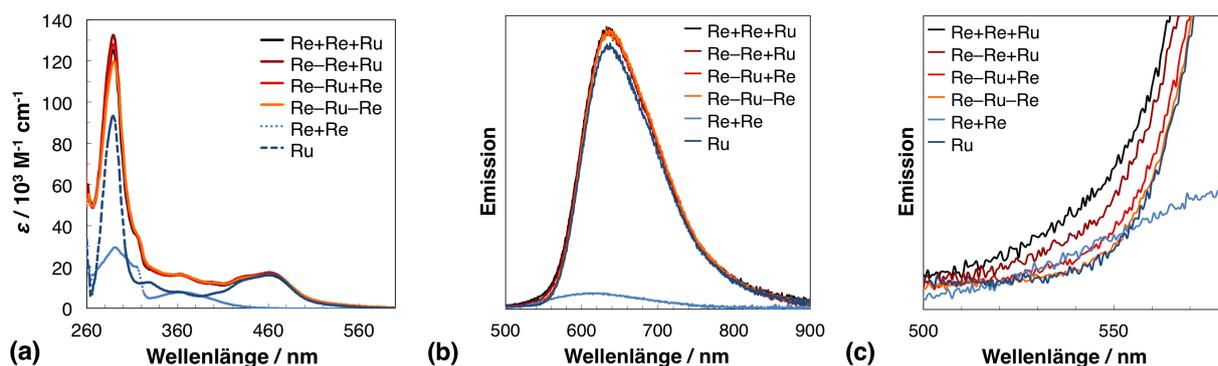


**Schema 12:** Synthese des trinuklearen Katalysators **Re–Ru–Re**.

Der erste Schritt beinhaltet die Synthese von  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{dmb-dmb})]$  für beide Komplexe, gefolgt von dem Aufbau des Photozentrums im zweiten und dritten Schritt. Für die Herstellung von **Re–Ru–Re** werden in einem Mikrowellenreaktor bei moderater Bestrahlung (50 W) zwei Äquivalente  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{dmb-dmb})]$  mit einem Äquivalent  $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$  ( $\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ) umgesetzt, während für die Synthese von **Re–Ru**  $\text{dmb}$  statt  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{dmb-dmb})]$  eingesetzt wird. Die Durchführung dieses Schrittes unter wasserfreien Bedingungen verhindert die Hydrolyse der Chloridliganden am Rutheniumzentrum. Im darauf folgenden Schritt wird durch die Zugabe von Methanol die Dissoziation der Chloridliganden am Rutheniumzentrum begünstigt, sodass die Koordination von  $\text{dmb}$  (für die Synthese von **Re–Ru–Re**) oder  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{dmb-dmb})]$  (für die Synthese von **Re–Ru**) erfolgen kann. Durch anschließende Salzmetathese werden die  $\text{Cl}^-$ -Gegenionen durch  $\text{PF}_6^-$ -Ionen ausgetauscht. Alle Komplexe wurden ausführlich charakterisiert ( $^1\text{H-NMR}$ , ESI-MS, UV/Vis-Spektroskopie, Photolumineszenz sowie Elementaranalyse). Komplexe mit Carbonylliganden wurden zusätzlich infrarotspektroskopisch untersucht. Die vollständigen Ergebnisse sind im Experimententeil zusammengefasst und werden im Folgenden auszugsweise näher erläutert.

### 7.2.2. Photophysikalische Eigenschaften

Die Metallzentren der bi- und trinuklearen Komplexe **Re–Re**, **Re–Ru** und **Re–Ru–Re** sind durch nicht konjugierte Alkylketten kovalent miteinander verknüpft, sodass eine elektronische Kommunikation zwischen den Zentren im elektronischen Grundzustand ( $S_0$ ) aus-



**Abbildung 22:** (a) UV/Vis Spektren und (b) (normalisierte) Emissionsspektren der vier trinuklearen Systeme sowie der homonuklearen Einzelsysteme **Re+Re** und **Ru** (je  $25 \mu\text{M}$  DMF-Lösungen). Die Emissionsspektren von **Re+Re** und **Ru** sind in ihrer Originalintensität abgebildet (nicht normalisiert), alle weiteren Spektren sind auf die Summe dieser beiden Spektren normalisiert. Die Anregung erfolgte bei  $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$ . (c) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt von (b).

geschlossen sein sollte. Die in Abbildung 22a gezeigten UV/Vis Spektren bestätigen diese These, da sich die Daten aller vier trinuklearen Systeme stark ähneln. Die Spektren sind additiv; das bedeutet, dass sich die Extinktion bei einer bestimmten Wellenlänge aus der Summe der einzelnen Extinktionen der entsprechenden einkernigen Komplexe zusammensetzt. Sie entspricht also in allen Fällen genau zweimal der Extinktion von **Re** plus einmal der Extinktion von **Ru**. Da dies unabhängig von der Präsenz oder Absenz einer kovalenten Verknüpfung zutrifft, ist keine elektronische Wechselwirkung der Metallzentren im Grundzustand vorhanden. Absorptionsmaxima und zugehörige Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Der Vergleich mit Absorptionsspektren der Einzelkomponenten **Re** und **Ru** zeigt, dass die breite Absorption im sichtbaren Bereich ( $\lambda = 420 - 500 \text{ nm}$ ) durch das Photozentrum **Ru** hervorgerufen wird, während **Re** lediglich im UV-Bereich bis maximal  $\lambda = 420 \text{ nm}$  absorbiert. Die energetisch niedrigsten Übergänge mit Absorptionsmaxima bei  $\lambda = 460 \text{ nm}$  (**Ru**) und  $\lambda = 363 \text{ nm}$  (**Ru** und **Re**) können MLCT-Übergängen ( $d\pi \rightarrow \pi^*$ ) zugeordnet werden. Höherenergetische Absorptionen im UV-Bereich bei  $\lambda \approx 290 \text{ nm}$  werden durch Übergänge innerhalb der dmb-Liganden ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) erzeugt.<sup>[43,114–117]</sup>

Die normalisierten Emissionsspektren der vier dreikernigen Systeme ähneln sich ebenfalls sehr stark und weisen ein Emissionsmaximum bei  $\lambda = 633 - 634 \text{ nm}$  auf (Tab. 4 und Abb. 22b,c). Die Spektren werden durch eine starke Emission von **Ru** dominiert, die bei einem Maximum von  $\lambda = 633 \text{ nm}$  mit einer verhältnismäßig hohen Quantenausbeute ( $\Phi_{em} = 0,083$ ) auftritt (Tab. 5, S. 65). Der Beitrag von **Re** mit einem Maximum bei  $\lambda = 609 \text{ nm}$  ist aufgrund einer sehr niedrigen Quantenausbeute ( $\Phi_{em} = 0,007$ ) eher

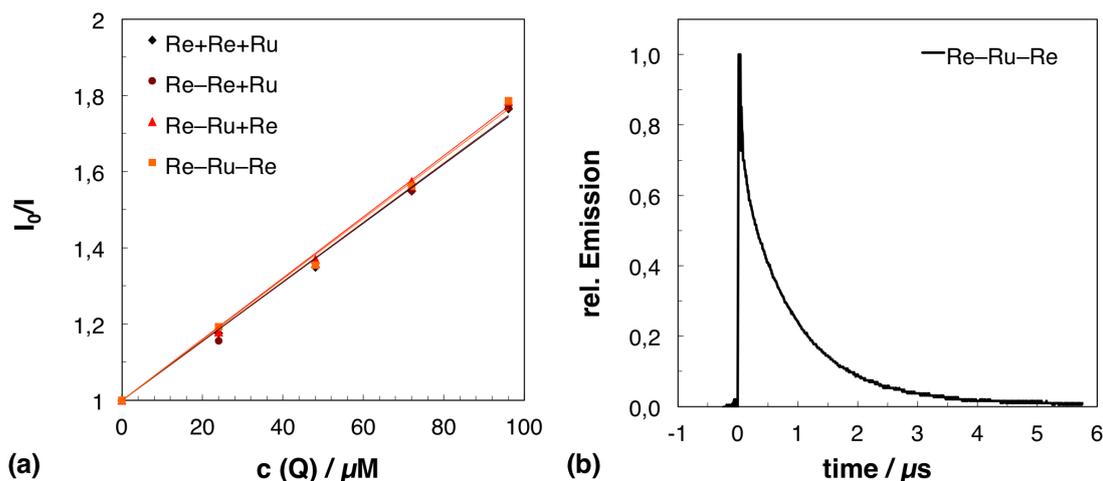
**Tabelle 4:** Photophysikalische Daten der vier trinuklearen Modellsysteme sowie deren einzelner Komponenten: Absorptions- ( $\lambda_{abs}$ ) und Emissionsmaxima ( $\lambda_{em}$ ), *Stern-Volmer-Konstanten* ( $K_{SV}$ ), Lebenszeiten der angeregten Zustände ( $\tau$ ) sowie Geschwindigkeitskonstanten für den Quenching Prozess ( $k_Q$ ). Die Anregung für emissionsbasierte Daten erfolgte mit  $\lambda_{ex} = 365 \pm 20$  nm.

System	[Re] <sup>a)</sup> [ $\mu$ M]	[Ru] <sup>a)</sup> [ $\mu$ M]	$\lambda_{abs}$ ( $\epsilon$ ) <sup>b)</sup> [nm] ( $[10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$ )	$\lambda_{em}$ <sup>b)</sup> [nm]	$K_{SV}$ <sup>b)</sup> [ $\text{M}^{-1}$ ]	$\tau$ <sup>b,c)</sup> [ns]	$k_Q$ <sup>d)</sup> [ $\text{M}^{-1} \text{ ns}^{-1}$ ]
<b>Re+Re+Ru</b>	50	25	460 (16,2), 362 (16,2), 289 (125,4)	633	7923	879	9,01
<b>Re–Re+Ru</b>	50	25	460 (17,3), 363 (16,6), 289 (132,6)	633	8043	881	9,13
<b>Re–Ru+Re</b>	50	25	460 (17,2), 363 (16,1), 289 (128,1)	634	8183	892	9,17
<b>Re–Ru–Re</b>	50	25	460 (16,5), 363 (16,5), 290 (119,9)	634	8083	899	8,99
<b>Re–Ru</b>	25	25	462 (17,1), 361 (11,9), 289 (107,7)	634	7704	890	8,66
<b>Re+Ru</b>	25	25	461 (16,5), 360 (12,0), 289 (107,9)	633	8120	876	9,27
<b>Ru</b>	0	25	462 (16,6), 327 (12,6), 289 (93,4)	633	9104	888	10,25
<b>Re</b>	25	0	364 (3,9), 291 (14,8)	609	–	27 <sup>e)</sup>	–

a) Konzentration der Metallzentren; b) in entgaster DMF-Lösung gemessen,  $\epsilon$  = Extinktionskoeffizient; c) Lebenszeit nach Anregung mit einem Laserpuls (10 ns) bei  $\lambda_{ex} = 355$  nm; d) aus  $K_{SV}$  und  $\tau$  berechnet; e) aus Literatur<sup>[62]</sup> (in MeCN).

schwach, aber noch detektierbar. Interessanterweise scheint die Emission des <sup>3</sup>MLCT Zustands des Rheniumkomplexes abhängig vom System unterschiedlich stark ausgeprägt zu sein (Abb. 22c). Auf die Ursache dieser Beobachtung wird in Kapitel 7.2.3 ausführlicher eingegangen.

Die Photolumineszenz der vier trinuklearen Systeme kann effizient mit 1-Benzyl-1,4-dihydronicotinamid (BNAH) gequenchet werden. Aus den in Abbildung 23a gezeigten *Stern-Volmer-Plots* lassen sich nahezu identische *Stern-Volmer-Konstanten* ( $K_{SV}$ ) ermitteln. Abbildung 23b zeigt die zeitaufgelöste Messung der Emissionsintensität nach Anregung mit einem Laserpuls am Beispiel des trinuklearen Komplexes **Re–Ru–Re**. Daraus lässt sich die

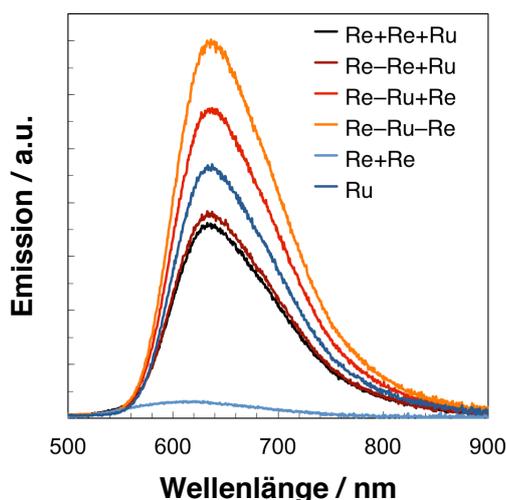


**Abbildung 23:** (a) Stern-Volmer-Plots entgaster DMF-Lösungen der vier trinuklearen Systeme. Die Anregung erfolgte bei  $\lambda_{ex} = 365$  nm, Quencher (Q) = 1-Benzyl-1,4-dihydronicotinamid (BNAH),  $I_0$  = Emissionsintensität ohne Quencher,  $I$  = Emissionsintensität mit Quencher; (b) zeitaufgelöste Emissionsintensität nach Anregung mit einem kurzen Laserpuls (10 ns) bei  $\lambda_{ex} = 365$  nm.

Lebenszeit des angeregten Zustands des jeweiligen Systems bestimmen. Da auch diese mit  $\tau = 880 - 900$  ns eng beieinander liegen, folgt, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für den Quenchingprozess ( $k_Q$ ) bei allen Systemen ähnlich sein muss. Diese liegt für die vier trinuklearen Modellssysteme im Bereich um  $9 \text{ M}^{-1} \text{ ns}^{-1}$ . Die ähnlichen Quencheffizienzen gewährleisten eine Vergleichbarkeit der katalytischen Aktivität aller vier gewählten Systeme, die Aussagen über den Effekt der kovalenten Verbrückungen zulassen wird.

### 7.2.3. Elektronischer Energietransfer

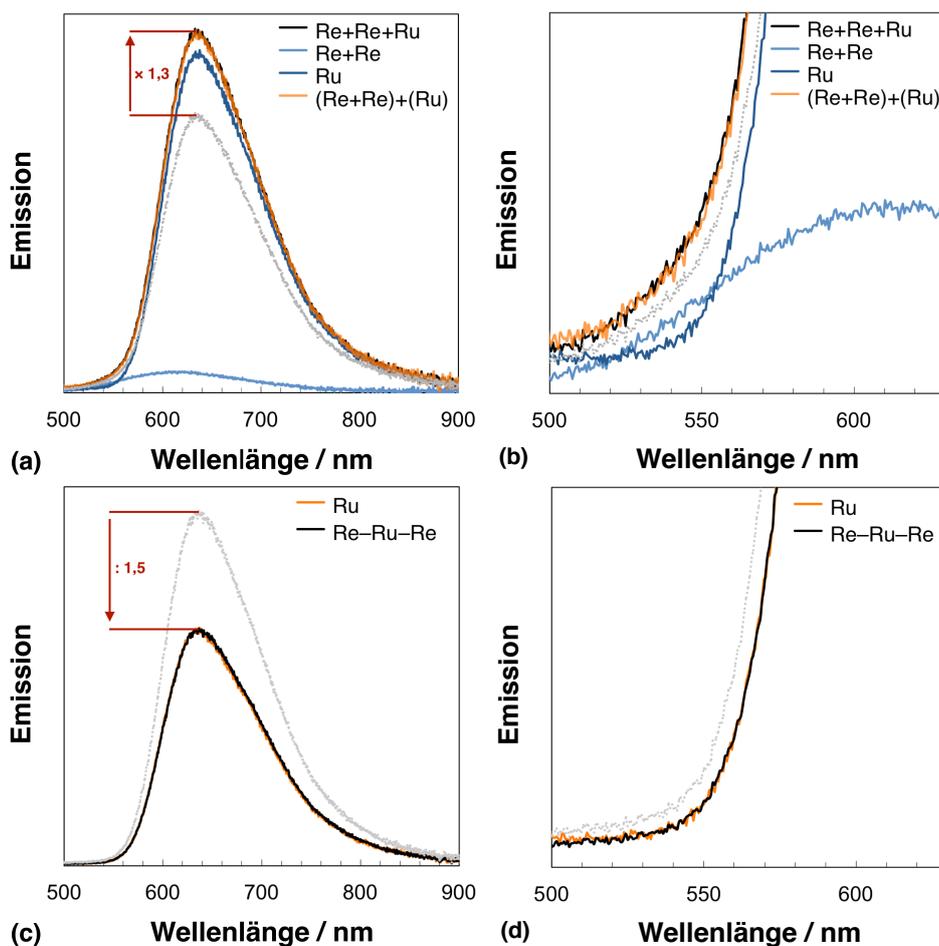
Abbildung 24 zeigt die Emissionsspektren der vier Modellssysteme und ihrer Einzelkomponenten in Originalintensität, also ohne Normalisierung. Unter der Annahme, dass auch im angeregten Zustand keine elektronische Wechselwirkung zwischen den Komplexzentren stattfindet, sollte die Summe der Spektren von **Ru** und **Re+Re** dem Emissionsspektrum von **Re+Re+Ru** gleichen. Die Emissionsintensität von **Re+Re+Ru** ist zwar deutlich niedriger als die berechnete Summe, durch Normalisierung ist eine Überlagerung der gemessenen mit der berechneten Kurve jedoch möglich (Abb. 25a, b). Die geringere Intensität korreliert mit einer niedrigeren Emissionsquantenausbeute für das trinukleare System ohne kovalente Verknüpfungen verglichen mit einer Lösung, die nur **Ru** enthält (Tab. 5, S. 65). Diese Beobachtung kann durch einen Filtereffekt erklärt werden: bei der Anregungswellenlänge ( $\lambda_{ex} = 365 \pm 20$  nm) absorbieren eine  $50 \mu\text{M}$  Lösung von **Re** (entsprechend  $25 \mu\text{M}$



**Abbildung 24:** Emissionsspektren der vier trinuklearen Systeme sowie der homonuklearen Einzelsysteme **Re+Re** und **Ru** (je  $25 \mu\text{M}$  DMF-Lösungen) in ihrer Originalintensität (nicht normalisiert). Die Anregung erfolgte bei  $\lambda_{ex} = 365 \pm 20 \text{ nm}$ , Konzentrationen der einzelnen Komplexzentren sind  $[\text{Re}] = 50 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Ru}] = 25 \mu\text{M}$ .

**Re+Re**) und eine  $25 \mu\text{M}$  Lösung von **Ru** ungefähr gleich stark, sodass die Extinktion von **Re+Re+Ru** doppelt so groß ist wie die der Einzelkomponenten (additive Spektren). Da Absorption und Extinktion über einen logarithmischen Zusammenhang miteinander korrelieren, absorbiert eine  $25 \mu\text{M}$  Lösung des trinuklearen Modellsystems **Re+Re+Ru** (entsprechend  $50 \mu\text{M}$  **Re** +  $25 \mu\text{M}$  **Ru**) weniger als doppelt so viele Photonen wie eine  $50 \mu\text{M}$  Lösung **Re** oder eine  $25 \mu\text{M}$  Lösung **Ru**. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen werden nur 83% der jeweiligen Komplexe verglichen mit den homonuklearen Lösungen angeregt. Da nur Ruthenium einen relevanten Beitrag zur Emission leistet, ist diese aufgrund geringerer Anregung im trinuklearen Modellsystem gegenüber den homonuklearen Lösungen vermindert (eine detaillierte Berechnung kann in der kürzlich veröffentlichten Ausführung<sup>[118]</sup> nachgelesen werden).

Der beschriebene Filtereffekt gilt für alle vier trinuklearen Modellsysteme, sodass bei Abwesenheit elektronischer Kommunikation im angeregten Zustand eine verminderte Emission für jedes der Systeme zu erwarten ist. Aus Tabelle 5 und Abbildung 24 geht jedoch hervor, dass die Quantenausbeuten bei einer Anregung bei  $\lambda_{ex} = 365 \pm 20 \text{ nm}$  mit zunehmender kovalenter Verknüpfung der Zentren steigen. Gleichzeitig sinkt der Beitrag der Emission des angeregten Zustands von Rhenium (Abb. 22c, S. 60) in der Reihenfolge **Re+Re+Ru** > **Re-Re+Ru** > **Re-Ru+Re** > **Re-Ru-Re**, sodass eine komplette Überlagerung der Emissionsspektren von Modellsystemen mit mindestens einer kovalenten Verknüpfung mit dem berechneten Summenspektrum von **Re+Re** + **Ru** nicht möglich ist. Tatsächlich kann aber



**Abbildung 25:** (a) und (b): Emissionsspektren von **Re+Re** und **Ru** sowie deren berechnetes Summenspektrum **(Re+Re)+(Ru)**. Eine Überlagerung des für das Modellsystem **Re+Re+Ru** gemessenen Spektrums (grau) mit dem berechneten Summenspektrum ist durch Multiplikation mit dem Faktor 1,3 möglich. (c) und (d): Emissionsspektren von **Ru** und **Re-Ru-Re** (grau). Eine Überlagerung beider Spektren durch Normalisierung mit dem Faktor 1,5 ist möglich. Die Anregung erfolgte bei  $\lambda_{ex} = 365 \pm 20$  nm.

das Emissionsspektrum von **Re-Ru-Re** sogar mit dem Spektrum einer reinen **Ru**-Lösung überlagert werden, was beweist, dass die Emission des dreikernigen Komplexes ausschließlich von Ruthenium ausgeht, während die Rheniumzentren trotz Anregung nicht emittieren. Unter Einbeziehung der Tatsache, dass die Quantenausbeute in diesem Fall aber deutlich höher ist, obwohl Rhenium keinen Beitrag mehr zur Emission leistet, muss die Energie der angeregten Rheniumzentren auf Ruthenium übertragen worden sein! Da die Emission ausgehend von Ruthenium effizienter ist, also mit höheren Emissionsquantenausbeuten einhergeht, kann erklärt werden, wie durch elektronischen Energietransfer höhere Emissionsquantenausbeuten im Vergleich zu einer reinen **Ru**-Lösung erreicht werden, obwohl im

trinuklearen Modellsystem weniger Rutheniumzentren angeregt werden. Eine vergleichbares Phänomen wird auch bei ähnlichen Komplexen beobachtet.<sup>[91,119]</sup>

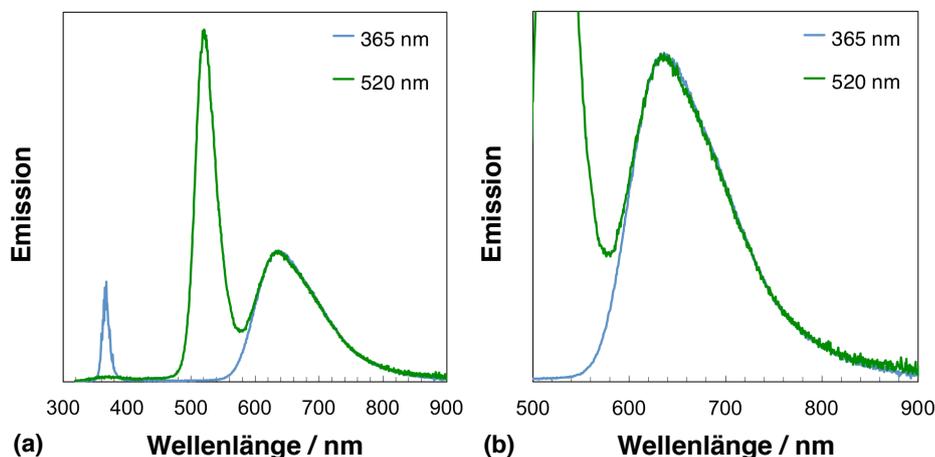
Die präsentierten Daten zeigen, dass kovalente Verknüpfung der Rhenium- und Rutheniumzentren die Bildung des **Ru** <sup>3</sup>MLCT-Zustands fördern, da Re(I)-Zentren als Lichtantennen agieren, sobald Bestrahlung mit ultraviolettem oder blauem Licht erfolgt. Um den elektronischen Energietransfer noch umfangreicher zu untersuchen, wurden die Quantenausbeuten nochmals bei Bestrahlung mit grünem Licht bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{ex} = 520 \pm 30$  nm bestimmt. Licht dieser Wellenlänge kann von den Rheniumzentren nicht absorbiert werden, sodass auch kein Energietransfer von Rhenium auf Ruthenium erfolgen kann. Daher sollten die gemessenen Quantenausbeuten aller Systeme identisch sein. Tabelle 5 zeigt, dass dies innerhalb der Fehlergrenzen auch der Fall ist. Abweichungen könnten eine Folge unzureichend genauer Integration zur Berechnung der Fläche unter der Emissionskurve sein – das Signal der Emission überlappt mit Streulicht der Anregungsquelle, wie in Abbildung 26 zu sehen ist. Bei der Bestrahlung mit grünem Licht werden also wie erwartet selektiv die Rutheniumzentren angeregt, und zwar unabhängig von einer etwaigen kovalenten Verknüpfung

**Tabelle 5:** Emissionsquantenausbeuten der vier trinuklearen Modellsysteme sowie deren einzelner Komponenten bei Anregung mit  $\lambda_{ex} = 365 \pm 20$  nm und  $\lambda_{ex} = 520 \pm 30$  nm. Quantenausbeuten beziehen sich auf Ruthenium, wenn nicht anders vermerkt.

System	[Re] <sup>a)</sup> [ $\mu$ M]	[Ru] <sup>a)</sup> [ $\mu$ M]	$\Phi_{em}$ <sup>b)</sup>	$\Phi_{em}$ <sup>c)</sup>
<b>Re+Re+Ru</b>	50	25	0,065	0,085
<b>Re–Re+Ru</b>	50	25	0,068	0,083
<b>Re–Ru+Re</b>	50	25	0,103	0,090
<b>Re–Ru–Re</b>	50	25	0,125	0,077
<b>Re–Ru</b>	25	25	0,108	0,089
<b>Re+Ru</b>	25	25	0,073	0,082
<b>Ru</b>	0	25	0,083 <sup>d)</sup>	0,083 <sup>d)</sup>
<b>Re</b>	25	0	0,007 <sup>e)</sup>	0,000 <sup>e)</sup>

a) Konzentration der Metallzentren; b)  $\lambda_{ex} = 365 \pm 20$  nm; c)  $\lambda_{ex} = 520 \pm 30$  nm; d) literaturbekannter Wert,<sup>[120]</sup> umgerechnet<sup>[121]</sup> für DMF; e) Quantenausbeuten für Rhenium.

mit Rheniumzentren. Die Untersuchung der katalytischen Aktivität wurde bei Bestrahlung mit grünem Licht durchgeführt, um eine höhere Vergleichbarkeit zu erreichen und Aussagen über die Geschwindigkeit des Elektronentransfers von Ruthenium auf Rhenium sowie einen möglichen binuklearen Mechanismus treffen zu können.

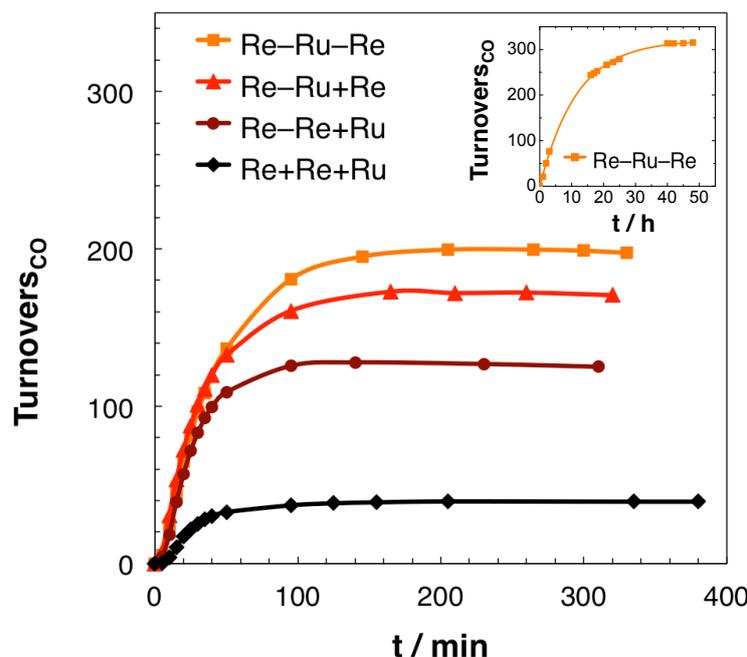


**Abbildung 26:** Normalisierte Emissionsspektren von **Re–Ru–Re** bei Anregung mit  $\lambda_{ex} = 365 \pm 20$  nm bzw.  $\lambda_{ex} = 520 \pm 30$  nm.

#### 7.2.4. Vergleich der katalytischen Aktivitäten

Die vier trinuklearen Modellsysteme wurden in der photokatalytischen Reduktion von  $\text{CO}_2$  getestet, um den Einfluss der verschiedenen kovalenten Verbindungen auf die Aktivität und Stabilität zu ermitteln. Bei Bestrahlung gemischter Re(I)/Ru(II)-Systeme mit grünem Licht wird selektiv das Rutheniumzentrum angeregt. Dessen  $^3\text{MLCT}$  Zustand kann durch BNAH reduktiv abgefangen werden, sodass die OER Spezies des Rutheniumkomplexes entsteht. Durch inter- oder intramolekularen Elektronentransfer wird die OER Spezies des Rheniumkomplexes erhalten, an dem anschließend die  $\text{CO}_2$ -Reduktion stattfindet.<sup>[92]</sup> In der Regel wird der Katalyselösung TEOA zugesetzt, das in diesem System aber nur als Base dient. Es kann den angeregten Zustand von Ruthenium nicht reduktiv abfangen, hat aber die Aufgabe, das durch den Quenchingprozess entstandene  $\text{BNAH}^{\bullet+}$  zu deprotonieren. Eine schnelle Deprotonierung ist nötig, um den Rücktransfer des Elektrons von  $\text{BNAH}^{\bullet+}$  zu Ruthenium zu unterbinden.<sup>[91,92]</sup>

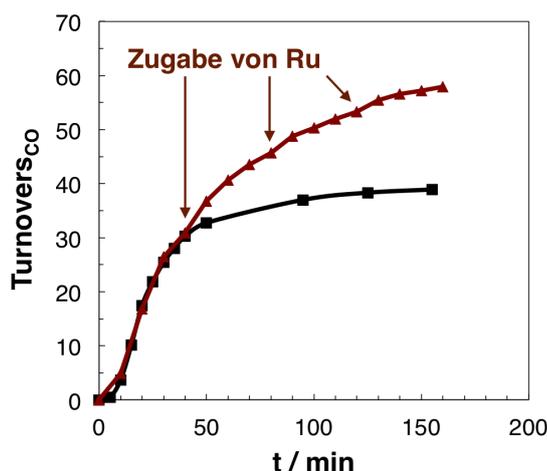
In einem typischen Experiment wurde das entsprechende Modellsystem jeweils in DMF (0,03 mM) gelöst, BNAH (0,1 M) und TEOA (1,7 M) zugesetzt, die Lösung mit  $\text{CO}_2$  gesättigt und anschließend mit grünem Licht ( $\lambda = 520 \pm 30$  nm) bei Raumtemperatur bestrahlt.



**Abbildung 27:** Umsatz/Zeit-Diagramm für 0,03 mM Lösungen der vier trinuklearen Modellsysteme in DMF/TEOA (3,4/1) bei Bestrahlung mit grünem Licht ( $\lambda = 520 \pm 30$  nm) und Verwendung von BNAH (0,1 M) als Quencher. Inset: 0,05 mM **Re-Ru-Re** und 2,5% der ursprünglichen Bestrahlungsintensität.

Die Systeme zeigen moderate bis gute Aktivitäten während der ersten Bestrahlungsstunde (Abb. 27). Der Rückgang der Aktivität während der zweiten Bestrahlungsstunde kann auf die Zersetzung des Photosensibilisators zurückgeführt werden, wie ein Kontrollexperiment mit periodischer Zugabe von **Ru** bestätigt (Abb. 28). Bei diesem konnte durch den Zusatz von frischem Photosensibilisator eine höhere und länger andauernde Aktivität beobachtet werden.

Den Erwartungen entsprechend schneidet das Modellsystem ohne kovalente Verknüpfungen (**Re+Re+Ru**) am schlechtesten ab, was durch eine moderate TOF ( $1,3 \text{ min}^{-1}$ ) und TON (40) zum Ausdruck gebracht wird (Tab. 6, S. 69). An dieser Stelle sei jedoch darauf hingewiesen, dass diese Werte bereits erheblich höher sind als die unter vergleichbaren Bedingungen mit einem rein rheniumbasierten System erzielbaren Werte (TOF =  $0,2 \text{ min}^{-1}$ ; TON = 3,5; vgl. Abb. 9a, b auf S. 29). Die Verbindung der beiden Rheniumzentren über eine Ethylbrücke erzeugt eine deutliche Steigerung sowohl der Aktivität (TOF =  $3,8 \text{ min}^{-1}$ ) als auch der Stabilität (TON = 129). Es ist bekannt, dass die  $\text{CO}_2$ -Reduktion am Rheniumzentrum in derartigen Systemen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.<sup>[92]</sup> Unter Einbeziehung der Tatsache, dass die massive Deaktivierung des Photozentrums die Entstehung



**Abbildung 28:** Umsatz/Zeit-Diagramm für das Modellsystem **Re+Re+Ru** ohne (schwarz) und mit (braun) periodischer Zugabe von **Ru** nach 40, 80 und 120 Minuten.

von CO in allen vier Systemen gleichermaßen einschränkt wird klar, dass die Geschwindigkeit der CO<sub>2</sub>-Reduktion für die Gesamtaktivität eine entscheidende Rolle spielt. Offensichtlich trägt der binukleare Reduktionsmechanismus, der durch die erzwungene räumliche Nähe im Falle des binuklearen Rheniumkatalysators ermöglicht wird, erheblich zur Beschleunigung des CO<sub>2</sub>-Reduktionsprozesses bei, selbst in gemischten Re(I)/Ru(II)-Systemen. Daher kann in dem Zeitrahmen, in dem aktiver Photosensibilisator vorhanden ist (also vor dessen Deaktivierung), mehr CO durch den schnelleren binuklearen **Re–Re**-Komplex produziert werden als durch das langsamere mononukleare **Re**-System.

Eine größere Auswirkung auf die Katalysatorleistung wird indes beobachtet, wenn Photosensibilisator (**Ru**) und Reduktionskatalysator (**Re**) miteinander verbunden werden. Die Aktivität (TOF) erreicht bei den beiden Systemen, bei denen dies der Fall ist (**Re–Ru+Re** und **Re–Ru–Re**), einen Wert von mehr als 4,0 min<sup>-1</sup>. Die Verbindung von Photo- und Reduktionszentrum über eine Ethylbrücke ermöglicht intramolekularen Elektronentransfer und beschleunigt so die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit.<sup>[93]</sup> Interessanterweise scheint diese Steigerung der Rate unabhängig von der Anzahl der mit dem Rutheniumzentrum verbundenen Rheniumkomplexe zu sein. Ähnliche TOFs für **Re–Ru+Re** und **Re–Ru–Re** sprechen dafür, dass die räumliche Nähe der Rheniumkomplexe in **Re–Ru–Re** nicht ausreicht, um einen binuklearen Mechanismus zu ermöglichen. Gleichwohl zeigen die Daten, dass die Ermöglichung des intramolekularen Elektronentransfers einen etwas größeren Beitrag zur Gesamtreaktionsgeschwindigkeit leistet als die Forcierung des binuklearen Mechanismus. Dies wird durch eine höhere TOF für **Re–Ru+Re** (4,3 min<sup>-1</sup>) im Vergleich zu **Re–Re+Ru**

( $3,8 \text{ min}^{-1}$ ) zum Ausdruck gebracht. Ein dominierender binuklearer Mechanismus kann im Fall von **Re–Ru+Re** sicherlich ausgeschlossen werden, da keine räumliche Nähe zwischen den Rheniumzentren besteht – hier wird lediglich der effiziente Elektronentransfer von Ruthenium auf Rhenium ermöglicht. Im Vergleichssystem **Re–Re+Ru** hingegen muss der Elektronentransfer von Ruthenium auf Rhenium über Stoßprozesse erfolgen, die Verbindung der beiden Rheniumkomplexe ermöglicht aber einen binuklearen Mechanismus.

Was die Langzeitstabilität der Katalysatoren betrifft, so kann die TON erhöht werden, indem mehr Rheniumkomplexe mit dem Rutheniumzentrum verbunden werden. Der dreikerne Katalysator **Re–Ru–Re** erreicht unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen eine TON von knapp 200 und stellt sich damit als das beste der untersuchten Systeme heraus. Durch die kovalente Verbindung aller Zentren wird, wie bereits diskutiert, der Elektronentransfer von Ruthenium auf Rhenium erleichtert. Auf diese Weise wird die Lebenszeit der OER Spezies von Ruthenium verkürzt.<sup>[92]</sup> In den vorangegangenen Kapiteln wurde eingehend diskutiert, dass eine übermäßige Bestrahlung der OER Spezies zur Deaktivierung des Katalysators führt. Daher bewirkt eine Verkürzung der Lebenszeit der OER Spezies bei sonst gleichen Bedingungen (v.a. Bestrahlungsintensität) automatisch eine Erhöhung der Katalysatorstabilität und damit der TONs. Als logische Konsequenz ist der dreikernige Komplex **Re–Ru–Re** der beste Katalysator unter den betrachteten Systemen.

**Tabelle 6:** TOFs und TONs für 0,03 mM Lösungen der vier trinuklearen Modellsysteme in DMF/TEOA (3,4/1) bei Bestrahlung mit grünem Licht ( $\lambda = 520 \pm 30 \text{ nm}$ ) und Verwendung von BNAH (0,1 M) als Quencher. Werte sind pro Rutheniumzentrum (pro System) berechnet.

System	TOF / $\text{min}^{-1}$	TON
<b>Re+Re+Ru</b>	1,3	40
<b>Re–Re+Ru</b>	3,8	129
<b>Re–Ru+Re</b>	4,3	174
<b>Re–Ru–Re</b>	4,2	199
<b>Re–Ru–Re<sup>a)</sup></b>	–	315

<sup>a)</sup> 0,05 mM, Bestrahlungsintensität auf 2,5% reduziert verglichen mit den anderen Experimenten.

Um die TON des aktivsten Katalysators weiter zu erhöhen, wurden die experimentellen Bedingungen für das Katalyseexperiment variiert. Unter der Annahme, dass die Reduktion von  $\text{CO}_2$  auch bei **Re–Ru–Re** der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und unter Einbe-

ziehung der Ergebnisse aus Kapitel 6.2 sollte mit einer geringeren Bestrahlungsleistung eine höhere TON erzielbar sein. So ist die OER Spezies des Photosensibilisators weniger stark einer photoneninduzierten Deaktivierung ausgesetzt, während die Bestrahlungsleistung nach wie vor ausreicht, um genügend Katalysatormoleküle anzuregen. Der Photonenfluss wurde auf 2,5% der ursprünglich verwendeten Intensität herabgesetzt. Um die Ergebnisse überdies mit ähnlichen Katalysatoren vergleichen zu können, wurde die Katalysatorkonzentration auf einen in der Literatur üblichen Wert von 0,05 mM erhöht. Nach 16 h Bestrahlung erreicht die TON einen Wert von 244 und überschreitet damit bereits alle bekannten Werte vergleichbarer Re(I)/Ru(II)-Komplexe.<sup>[90–95]</sup> Bei weiterer Bestrahlung zeigt der Katalysator fortführende Aktivität, bis eine TON von 315 erreicht wird (Abb. 27, Inset). Dies ist die höchste TON, die je für gemischte Re(I)/Ru(II)-Photokatalysatoren berichtet wurde!

### 7.3. Fazit

Der Einsatz gemischter Re(I)/Ru(II)-Katalysatorsysteme für die photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> erlaubt einen effizienten Umsatz des Moleküls zu CO. Ein Teil der im Vergleich zu reinen Re(I)-Systemen höheren Aktivität und Stabilität wird allein durch den Einsatz von Rutheniumkomplexen als Photosensibilisator erreicht. So kann die TOF auf mehr als das fünffache (von 0,2 min<sup>-1</sup> auf 1,3 min<sup>-1</sup>) und die TON auf mehr als das zehnfache (von 3,5 auf 40) gesteigert werden, wenn das Re(I)-System um [Ru(dmb)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> erweitert wird und der Rheniumkatalysator damit nicht mehr in den Anregungsprozess involviert ist.

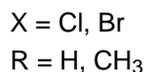
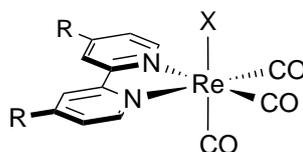
Die kovalente Verbindung der einzelnen katalytisch aktiven Zentren führt zu einer weiteren Erhöhung sowohl der Stabilität als auch der Aktivität der Systeme. Dabei wurde ermittelt, dass die direkte Verknüpfung von Ruthenium mit Rhenium einen etwas stärkeren Effekt bewirkt als die Verbindung zweier Rheniumkomplexe. Mit dem neuartigen trinuklearen Komplex **Re–Ru–Re**, der zwei Rheniumkomplexe über ein Rutheniumzentrum verbindet, konnte die Aktivität nochmals um das Dreifache auf einen Wert von 4,2 min<sup>-1</sup> verbessert werden. Eine weitere Erhöhung der Stabilität um das Fünffache führte zu einer TON von knapp 200, die durch eine gezielte Anpassung der experimentellen Bedingungen sogar auf 315 gesteigert werden konnte. Damit ist, beginnend bei den einfachen Rheniumsystemen, eine Verbesserung der Katalysatorstabilität um zwei Zehnerpotenzen gelungen! Die Tatsache, dass mit dem gemessenen Wert alle bislang bekannten Re(I)/Ru(II)-Systeme übertroffen wurden, zeigt, dass die tiefgreifende Untersuchung der strukturellen Parameter multinuklearer Katalysatoren zur Entwicklung effizienterer Photokatalysatoren beitragen kann.

Die hohe Aktivität und Stabilität des trinuklearen Komplexes kann im Wesentlichen auf einen effizienten intramolekularen Elektronentransfer zurückgeführt werden. Durch die kovalente Verbindung der Rhenium- und Rutheniumkomplexe über eine Ethylbrücke ist ein schneller Übertrag des Elektrons von Ruthenium auf Rhenium möglich. Dies vermindert die Lebenszeit der OER Spezies am Rutheniumzentrum und erhöht damit die Stabilität des Systems, da weniger Katalysator durch photoneninduzierte Deaktivierung zerstört wird. Zugleich wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch den im Vergleich zu nicht verbundenen Komplexen schnelleren Elektronentransfer gesteigert.

Neben einem intramolekularen Elektronentransfer erlaubt die Ethylverbrückung außerdem einen äußerst effizienten elektronischen Energietransfer zwischen den Metallkomplexen. Dieser kann in zukünftigen Untersuchungen dazu genutzt werden, das gesamte Spektrum des Lichts durch eine höhere und breitere Absorption aller Komplexzentren noch besser auszunutzen, während zugleich eine strikte Aufteilung der Aufgaben auf die Zentren erhalten bleibt. So kann ein Rheniumkomplex in dem trinuklearen Katalysator **Re–Ru–Re** z.B. ultraviolettes Licht absorbieren und die absorbierte Energie an Ruthenium übertragen, wo schließlich die Reduktion des Katalysators stattfindet. Das generierte Elektron wird über die Ethylbrücke zurück an Rhenium übertragen und ermöglicht dort die Reduktion von CO<sub>2</sub>. Um einen derartigen Mechanismus zu realisieren muss das bisweilen als Base eingesetzte TEOA durch eine andere Base ersetzt werden, die den angeregten Zustand von Rhenium nicht quenchen kann – andernfalls würde eine schnelle Deaktivierung des Reduktionskatalysators durch Quencherradikale erfolgen. Effizienter Elektronen- und Energietransfer stellt die Grundlage für leistungsstarke multinukleare Katalysatoren dar, die durch eine Erweiterung des Rutheniumzentrums eines Tages in der Lage sein könnten, die Reduktion von CO<sub>2</sub> mit einer selektiven Oxidationsreaktion zu koppeln.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

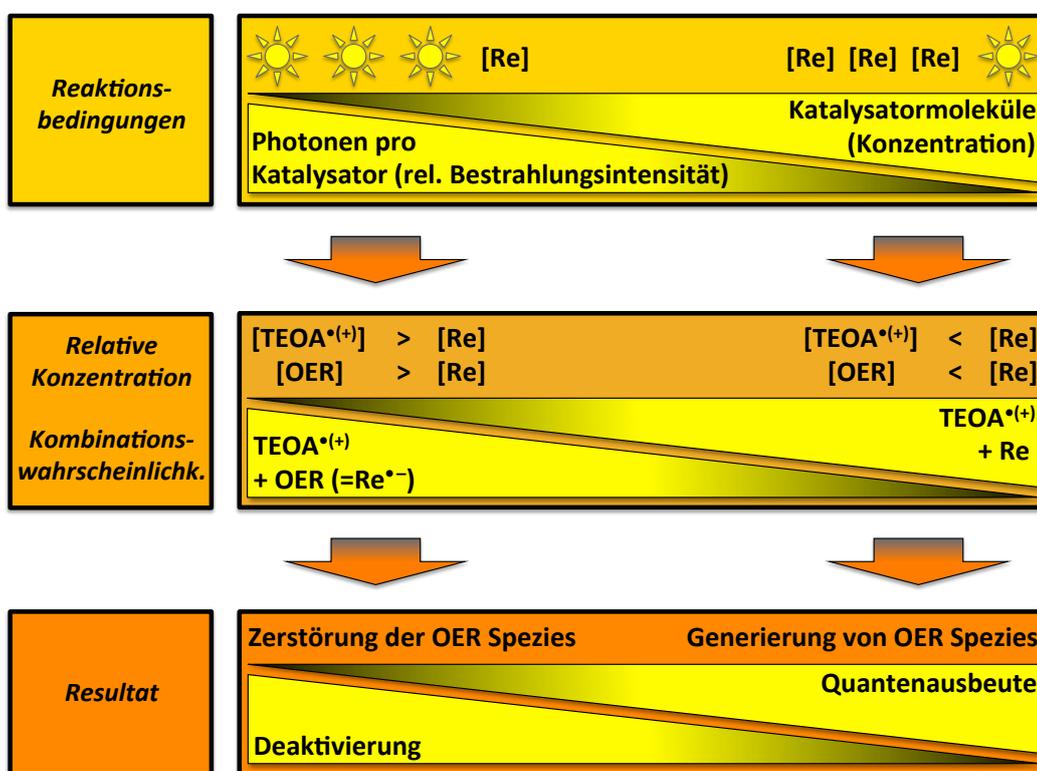
In den vergangenen Jahrzehnten rückte Kohlenstoffdioxid aufgrund einer rasch zunehmenden atmosphärischen Konzentration immer mehr in den Fokus des öffentlichen Interesses. Nach dem heutigen Stand der Wissenschaft ist unumstritten, dass die durch anthropogene Emissionen erhöhten Werte zu einem Temperaturanstieg führen werden, der das Klima unseres Planeten verändern kann. Eine Vielzahl an Bemühungen zielt daher darauf ab, eine weitere Steigerung der atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Konzentration zu verhindern. Zwar kann mit der Abtrennung und Verwendung des Treibhausgases bislang kein relevanter Beitrag geleistet werden; die Erschließung eines neuen C<sub>1</sub>-Syntheseäquivalents für die chemische Industrie stellt jedoch eine wirtschaftlich interessante Alternative zu herkömmlichen Rohstoffen wie Erdöl, Erdgas und Kohle dar. Um das weitgehend reaktionsträge Gas einer mannigfaltigen Chemie zugänglich zu machen, bedarf es einer Aktivierung, die mit einem hohen Energieaufwand einhergeht. Die ökonomisch und ökologisch sinnvolle Umsetzung dieses Konzepts kann nur gelingen, wenn die Aktivierung auf Basis eines nachhaltigen Energiekonzepts durchgeführt wird. Ein interessanter Ansatz ist, Sonnenlicht als Energiequelle zu verwenden, wie es beispielsweise in der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub> erfolgen kann.



**Abbildung 29:** Einfache Modellkatalysatoren auf Re(I)-Basis zur Untersuchung der Einflüsse von Konzentration und Lichtintensität auf die Katalysatoraktivität und -stabilität bei der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub>.

Homogene Photokatalysatoren für die Reduktion von CO<sub>2</sub> sind seit den frühen 80er Jahren bekannt und erreichen oft hohe Aktivitäten und Selektivitäten. Bis heute unterliegen sämtliche Photokatalysatoren jedoch einer schnellen Deaktivierung, die zu geringen Umsatzzahlen pro eingesetztem Katalysator führt, und es existieren keine umfassenden Studien, die Rückschlüsse auf den Mechanismus der Deaktivierung zulassen. Eine zentrale Aufgabe der vorliegenden Dissertation war daher die Ermittlung deaktivierender Parameter und der Versuch, die Stabilität der Katalysatoren durch die Wahl geeigneterer Reaktionsbedingungen zu erhöhen. An einfachen Modellkatalysatoren wurden die Auswirkungen von Konzentration und Lichtintensität auf die katalytische Aktivität untersucht (Abb. 29). Dabei konnten

neben relevanten Stellschrauben für die Erhöhung der Stabilität, Aktivität und Quantenausbeute auch die mechanistischen Grundlagen der Katalysatordeaktivierung ermittelt werden. Als Ergebnis dieser Studien stellte sich heraus, dass die Deaktivierung maßgeblich durch das Verhältnis der verschiedenen auftretenden Spezies (Grundzustand, angeregter Zustand, reduzierter Zustand, Quencherradikale) zueinander beeinflusst wird (Schema 13). Die relativen Konzentrationen dieser Spezies können durch die gezielte Variation der experimentellen Bedingungen beeinflusst werden. So gelang durch geschickte Wahl der katalytischen Bedingungen die Realisierung der höchsten bis dato gemessenen Quantenausbeute ( $\Phi = 53\%$ ) für das Modellsystem (bei kontinuierlicher Bestrahlung mit LEDs). Zwei neuartige Ansätze sollten eine weitere Optimierung der Systeme erlauben: der Einsatz von Radikalfängern und die Bestrahlung mit gepulstem Licht.



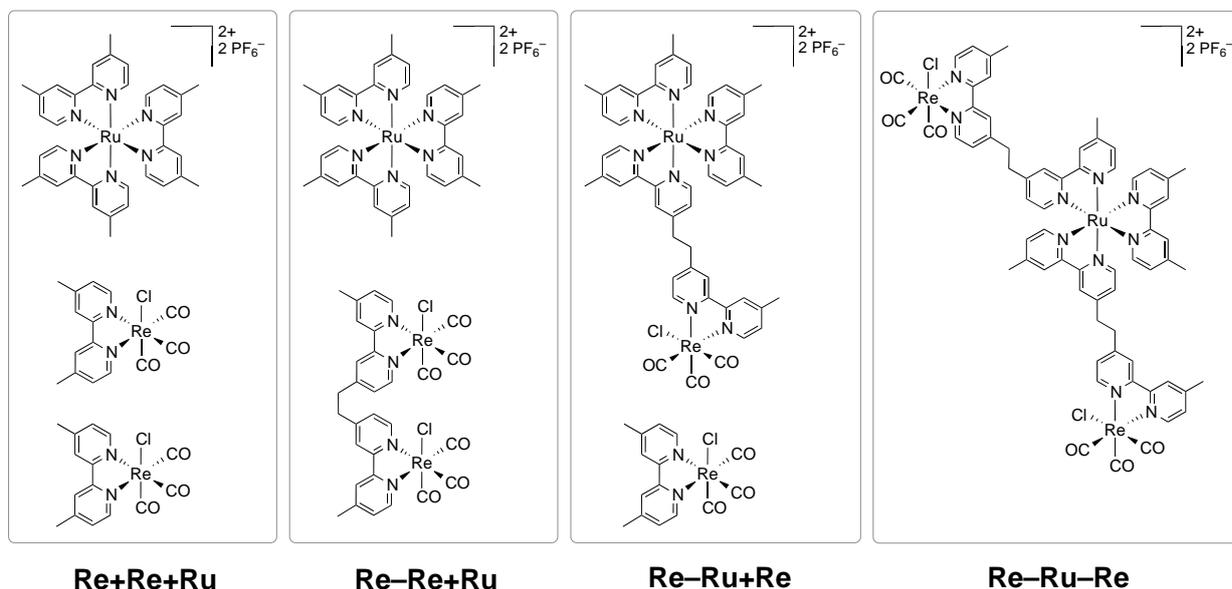
**Schema 13:** Schematische Darstellung der Auswirkung experimenteller Bedingungen auf Quantenausbeute und Deaktivierungsprozesse. Die Bestrahlungsintensität und die Katalysatorkonzentration bestimmen die Verhältnisse von (1) Katalysator im elektronischen Grundzustand (Re), (2) OER Spezies und (3) Quencherradikal (TEOA<sup>•(+)</sup>). Hohe Bestrahlungsintensität bei niedriger Katalysatorkonzentration, also viele Photonen pro Komplex, führen beispielsweise zu einer hohen relativen Konzentration an Quencherradikalen und OER Spezies (linke Seite). Dies bedingt eine hohe Wahrscheinlichkeit für eine anschließende Kombination zweier Radikale (OER Spezies + TEOA<sup>•(+)</sup>) und damit für die Deaktivierung des Katalysators.

Während mit Radikalfängern im Rahmen der Arbeit kein Effekt auf die katalytische Aktivität bewirkt werden konnte, stellt der Einsatz gepulster Bestrahlung ein innovatives Konzept zur Leistungssteigerung homogener Photokatalysatoren dar. Für dessen Erprobung wurden zwei neue Bestrahlungsaufbauten konzipiert und gebaut. Eine Bestrahlungsanlage besteht aus einer Anordnung von 8 LEDs, die durch ein komplexes elektronisches Setup angesteuert werden, das die Variation von Pulsbreite, Pulsfrequenz und Bestrahlungsintensität ermöglicht. Ein spezieller Aufbau mit einem Laser diente als zweite, alternative Bestrahlungsquelle und schuf die Voraussetzung für kontrollierte, quantifizierbare Photonenflüsse bei hohen Leistungen. Das LED-Setup konnte bei den benötigten Pulsparametern (Pulse im Nanosekundenbereich und Frequenzen unter 50 Hz) nicht die für eine ausreichende Anregung erforderliche Leistung erbringen. Mit dem Laseraufbau hingegen konnte erstmals eine gleichzeitige Steigerung der TON, TOF und Quantenausbeute im Vergleich zu kontinuierlicher Bestrahlung mit UV-LEDs realisiert werden. Die Konzentrierung der Photonenwirkung auf kurze Pulse (10 ns) bei einer niedrigen Frequenz (20 Hz) erlaubte dabei sogar eine Reduktion des durchschnittlichen Photonenflusses um 90%! Daran wird eindrucksvoll das Potential gepulster Bestrahlung für den Einsatz in photokatalytischen Prozessen verdeutlicht. Sämtliche homogene Photokatalysatoren folgen im grundlegenden Mechanismus den gleichen Schritten. Nach der Absorption eines Photons wird der angeregte Zustand entweder reduktiv oder oxidativ abgefangen, was zu einelektronenreduzierten (OER) oder -oxidierten (OEO) Spezies mit radikalischem Charakter führt. Diese absorbieren im Allgemeinen ein breiteres Spektrum mit höheren Extinktionskoeffizienten und bilden die Grundlage für photoneninduzierte Deaktivierung des Katalysators. Der Einsatz von gepulster Bestrahlung kann eine Vermeidung der Anregung dieser Spezies bewirken, sodass die Langzeitstabilitäten derartiger Systeme erhöht werden können. Mit der zeitlichen Strukturierung des Photonenflusses wurde ein neuartiges, generell anwendbares Konzept zur Effizienzsteigerung homogener Photokatalysatoren geschaffen, das den Beginn der Entwicklung eines neuen Forschungsfeldes darstellt.

Ein weiterer wichtiger Ansatz, die photokatalytische Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu optimieren, liegt in der Erweiterung des rheniumbasierten Katalysators um einen Ruthenium-Komplex. Dieser kann den Anregungsprozess und die Oxidationsreaktion durchführen, sodass der Rheniumkatalysator nurmehr für die selektive Reduktion zuständig ist. Die in der Photokatalyse eingesetzten Rhenium(I)-Katalysatoren sind zwar prinzipiell in der Lage, alle relevanten Prozesse durchzuführen, mit der Verteilung der Aufgaben auf mehrere Einzelkompartimente gelingt aber eine Effizienzsteigerung, da jeder Komplex speziell auf die ihm zugewiesenen Aufgaben angepasst werden kann. Ruthenium(II)-Bipyridinkomplexe absorbieren einen brei-

teren Bereich des Lichtspektrums mit höheren Extinktionskoeffizienten und können so eine umfassendere Nutzung des Sonnenlichts gewährleisten. Mit gemischten Systemen werden durchschnittlich höhere TONs und TOFs erreicht und eine kovalente Verbindung einzelner Metallkomplexe erlaubt meist eine zusätzliche Steigerung dieser Werte. Bislang war jedoch nicht vollständig geklärt, welche Zentren miteinander verbunden werden müssen, um den positiven Effekt zu maximieren. Mit der Entwicklung eines neuen, trinuklearen Katalysators und dem Vergleich ähnlicher gemischter Systeme mit unterschiedlichen kovalenten Verknüpfungen sollte in der vorliegenden Arbeit aufgeklärt werden, welche Auswirkung die Verknüpfungen an der jeweiligen Position haben (Abb. 30).

Aus dem Vergleich geht hervor, dass die kovalente Verbindung eines Ruthenium(II)-Komplexes mit einem Rhenium(I)-Komplex über eine Ethylbrücke den größtmöglichen Effekt erzielt. Die Verknüpfung zweier Rhenium(I)-Komplexe hat zwar selbst in gemischten Re(I)/Ru(II)-Systemen einen erheblichen Anstieg sowohl der Aktivität als auch der Stabilität zur Folge, eine Verbindung mit dem Rutheniumzentrum ist hierfür aber von noch größerer Bedeutung. Auch bei den gemischten Systemen sind der Anregungsprozess und die kurz danach auftretenden Spezies relevant für den Mechanismus der Katalysatordeaktivierung – die Anbindung von Rheniumkomplexen an das Rutheniumzentrum vermag den Photosensibilisator zu stabilisieren, indem ein effizienter intramolekularer Elektronentransfer begünstigt wird. Damit kann die Lebenszeit des reduzierten Rutheniumkomplexes vermindert werden, was mit ei-



**Abbildung 30:** Gemischte Systeme **Re+Re+Ru**, **Re-Re+Ru** und **Re-Ru+Re** für den Vergleich der katalytischen Aktivität mit dem trinuklearen Katalysator **Re-Ru-Re**.

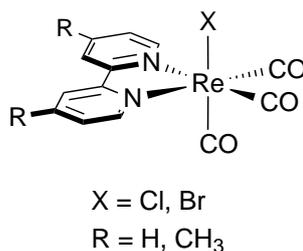
ner höheren Photostabilität einhergeht. So konnte für den neuen trinuklearen Katalysator **Re–Ru–Re** die höchste TON (199) unter den verglichenen Systemen gemessen werden.

Die Untersuchung weiterer photophysikalischer Eigenschaften offenbarte unerwartet hohe Emissionsquantenausbeuten für **Re–Ru–Re** bei Anregung mit ultraviolettem Licht. Diese können mit einer Übertragung der Anregungsenergie von Rhenium auf Ruthenium erklärt werden und sind von Bedeutung für eine Weiterentwicklung des Systems, da in einem effizienten Elektronen- und Energietransfer der Schlüssel für hochaktive sowie hochselektive Katalysatoren liegt. Während die Prozesse der Reduktion und Oxidation den jeweiligen Komplexen zugewiesen bleiben, können alle Zentren Licht absorbieren und die Energie an die relevante Stelle weiterleiten. So kann die Quantenausbeute für den Gesamtprozess gesteigert werden, was einer Erhöhung des Wirkungsgrades gleichkommt.

Der in der vorliegenden Arbeit präsentierte trinukleare Katalysator **Re–Ru–Re** ist nach heutigem Stand der stabilste Photokatalysator für die Reduktion von CO<sub>2</sub>. Unter optimierten experimentellen Bedingungen konnte eine TON von 315 ermittelt werden, welche in vergleichbaren Systemen bislang unerreicht ist. Damit ist, beginnend bei den Rhenium(I)-Komplexen, eine Steigerung der Stabilität über zwei Größenordnungen gelungen! Ein weiterer Quantensprung sollte möglich sein, indem die bisher durch Opferamine bewerkstelligte Bereitstellung von Elektronen durch eine selektive Oxidationsreaktion ersetzt wird. Dies würde eine Vermeidung radikalinduzierter Deaktivierungsmechanismen ermöglichen. Durch die Substitution des dmb-Liganden am Rutheniumzentrum kann der Komplex **Re–Ru–Re** um ein Reaktionszentrum erweitert werden, das z.B. die selektive Oxidation eines Alkohols durchführt. Damit ist mit dem neuen trinuklearen Katalysator **Re–Ru–Re** ein System entwickelt worden, das als Grundlage für die Entwicklung einer neuen Familie homogener Katalysatoren dienen kann, die zwei selektive Halbzellenreaktionen (Reduktion vs. Oxidation) in einem Molekül miteinander verbinden.

## 9. Summary and Outlook

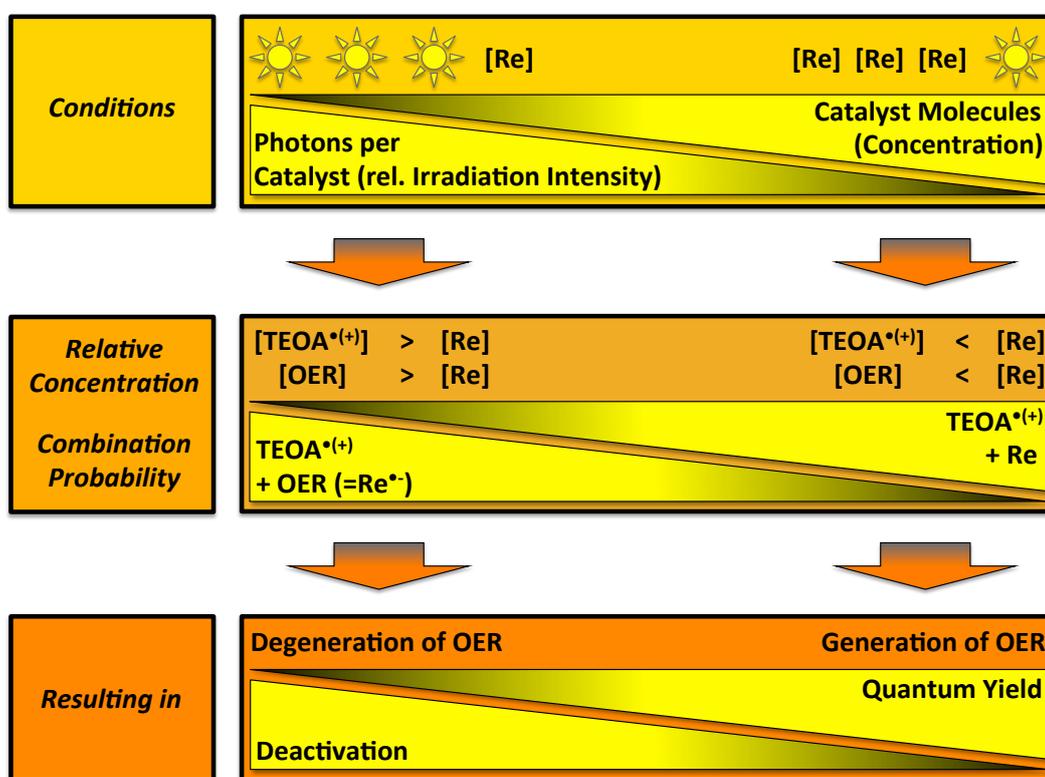
In recent years, carbon dioxide has become a matter of public interest due to its rapidly increasing atmospheric concentration. Based on the current state of knowledge, it is indisputable that the high carbon dioxide concentration caused by anthropogenic emissions will eventually lead to an increase in temperature that is likely to change the climate of our planet. Therefore, numerous efforts focus on the prevention of a further increase of atmospheric carbon dioxide concentration. Even though carbon capture and utilization is not contributing significantly to this end so far, the valorization of a new  $C_1$  building block for chemical industry is an economically tempting alternative to conventional resources like crude oil, natural gas or coal. In order to establish a diverse chemistry for  $CO_2$ , its reluctance to undergo chemical transformations has to be overcome, which generally requires a high energy input. The implementation of this concept in an economically and ecologically rewarding way is only feasible, if activation is performed using a sustainable energy strategy. An interesting approach is the use of sunlight as energy source, which can be accomplished e.g. in photocatalytic reduction of  $CO_2$ .



**Figure 31:** Simple model catalysts based on Re(I) for the investigation of concentration and irradiation intensity and their impact on catalyst activity and stability in photocatalytic reduction of  $CO_2$ .

Homogeneous photocatalysts for the reduction of  $CO_2$  have been known since the early 1980s. Even though they often exhibit high activity and selectivity, to date, all photocatalysts are subject to fast deactivation, resulting in low turnover numbers per catalyst. However, there are no mechanistic studies focusing on the pathway of catalyst deactivation. Therefore, a major objective of this thesis was to determine the deactivating parameters and to try to increase the stability of photocatalysts by identifying more suitable reaction conditions. Simple model catalysts were used to investigate the effect of catalyst concentration and irradiation intensity on catalytic activity and stability (Fig. 31). In addition to the experimental relevant parameters, which allow for increased stability, activity and quantum yields, the mechanistic principles of catalyst deactivation could also be determined. It was

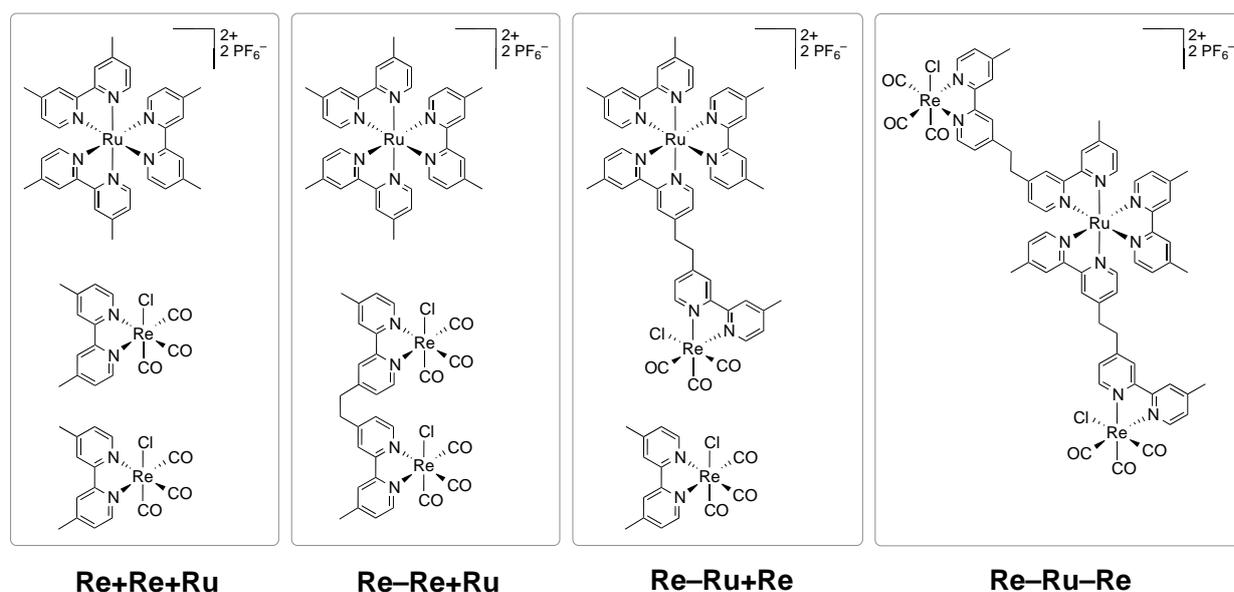
found that deactivation is governed significantly by the relative ratio of present (catalyst) species (ground state, excited state, reduced state, quencher radicals; see scheme 14). The relative concentration of these species can be controlled via systematic variation of the experimental conditions. Thus, applying proper catalytic conditions, the highest quantum yield ( $\Phi = 53\%$ ) determined to date for the model system could be achieved (under continuous irradiation by LEDs). Two completely new approaches bear the potential to further optimize these systems: the use of radical quenchers and the irradiation with pulsed light. While radical quenchers had no effect on the catalytic activity, pulsed irradiation turned out to be an innovative concept to increase the performance of homogeneous photocatalysts. In order to be able to investigate the effects of pulsed irradiation, two new irradiation setups were designed and built. One of them comprises an arrangement of 8 LEDs connected



**Scheme 14:** Schematic representation of the effect of experimental conditions on quantum yields and deactivation processes. The irradiation intensity and the catalyst concentration are decisive for the relative ratios of (1) the catalyst in its electronic ground state (Re), (2) the OER species, and (3) quencher radicals ( $TEOA^{*\ (+)}$ ). For example, high irradiation intensity and low catalyst concentration (thus many photons per catalyst) lead to a high relative concentration of quencher radicals and OER species (left). This results in a high probability of subsequent radical combination ( $OER$  species +  $TEOA^{*\ (+)}$ ) and thus catalyst deactivation.

to a complex electronic setup enabling the variation of pulse width, pulse frequency and irradiation intensity. A special setup with a laser served as a second, alternative irradiation source fulfilling the requirements for controlled and quantifiable photon fluxes at high power. The LED setup could not provide the necessary power for sufficient excitation at the required pulse parameters (pulse width in the range of nanoseconds, frequencies below 50 Hz). However, with the laser setup, for the first time it was possible to increase TON, TOF and quantum yield all at once compared to continuous irradiation by UV LEDs. The concentration of photon exposure in short pulses (10 ns) at low frequencies (20 Hz) even enabled a 90% reduction of the average photon flux! This impressively illustrates the potential of pulsed irradiation in photocatalysis. All homogeneous photocatalysts follow the same initial mechanistic steps. After the absorption of a photon, the excited state is quenched either reductively or oxidatively, leading to one electron reduced (OER) or oxidized (OEO) species with a radical character. In general, these absorb a broader spectrum with higher extinction coefficients, thus providing the conditions for photon-induced deactivation of the catalyst. Using pulsed irradiation, the excitation of these OER/OEO species can be avoided, thereby significantly increasing the long term stability of such systems. Thus, the adapted timing of the photon flux is a new and generally applicable concept to increase efficiencies of homogeneous photocatalysts, representing the onset of a new era in photocatalysis.

Another important approach to optimize the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> is the addition of a Ru(II) center to the Re(I) complex. The Ru(II) complex is known to perform the excitation process as well as the oxidation of the sacrificial amine, while the Re(I) complex is responsible for the selective reduction reaction only. In general, the commonly used Re(I) complexes are capable of performing all three processes, however, distribution of those processes among several reaction centers is beneficial for a higher efficiency, since every complex can be tuned and optimized separately. Ru(II) bipyridin complexes absorb a broader range of the light spectrum with higher extinction coefficients and are thus able to exploit the spectrum of the sunlight more efficiently. Using mixed systems, the average TONs and TOFs are higher, and a covalent connection of two single complexes usually further improves these key characteristics. However, it has not been clear to date which centers have to be connected in order to maximize the positive effect. The development of a new trinuclear catalyst and its comparison with similar mixed systems comprising various covalent connections was the aspired approach in this work, which was expected to enable the elucidation of the effect of every single covalent connection (Fig. 32). The experiments show that the connection of a Ru(II) complex and a Re(I) complex with an ethyl bridge yields the most pronounced effect. Though linking two Re(I) complexes is beneficial even



**Figure 32:** Mixed catalytic systems **Re+Re+Ru**, **Re-Re+Ru**, and **Re-Ru+Re** for the comparison of their catalytic activity to the trinuclear catalyst **Re-Ru-Re**.

in mixed Re(I)/Ru(II) systems, the connection with a Ru(II) complex has a slightly higher impact on catalytic activity and stability. It has to be taken into account that also in these mixed systems, the excitation process and the subsequently formed species are crucial for the deactivation mechanism – connecting Re(I) centers to a Ru(II) complex apparently stabilizes the photosensitizer by enabling efficient intramolecular electron transfer. This reduces the lifetime of the reduced state at the ruthenium center, leading to higher photostability. Thus, the new trinuclear catalyst **Re-Ru-Re** exhibited the highest TON (199) within the systems under investigation.

A more profound investigation of the photophysical properties revealed unexpectedly high emission quantum yields for **Re-Ru-Re** when excited with UV light. This can be attributed to a transfer of excitation energy from rhenium to ruthenium, which is highly relevant for future improvement of this system, as efficient electron and energy transfer is the key to highly active and selective catalysts. While reduction and oxidation centers are still located at the respective complexes, all centers can absorb light and transfer its energy to the relevant position. Thus, the quantum yield for the overall process can be increased, corresponding to an enhanced efficiency.

The trinuclear catalyst **Re-Ru-Re** is the most stable photocatalyst for the reduction of CO<sub>2</sub> to date. Optimized experimental conditions enabled the highest TON (315) ever determined in comparable systems. Taking mononuclear rhenium complexes as starting point, it

was possible to increase the catalyst stability by two orders of magnitude! The next quantum leap should be feasible by substituting sacrificial electron donors by other molecules, to be selectively oxidized. Thereby, radical induced deactivation reactions might be avoided. Substitution of the dmb ligand at the ruthenium center allows for the implementation of an additional reaction center in **Re–Ru–Re**, which could perform the selective oxidation of an alcohol, for example. Thus, the new trinuclear catalyst **Re–Ru–Re** constitutes a system which can serve as basis for the development of a new family of homogeneous catalysts merging two selective half cell reactions (reduction vs. oxidation) in one molecule.

---

# Abschnitt II.

## Experimenteller Teil

### 1. Allgemeines

#### 1.1. Arbeitsweise und Materialien

Alle Synthesen, in denen sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindliche Chemikalien zum Einsatz kamen, wurden unter Verwendung von Standard-Schlenk Technik durchgeführt. Lösungen und trockene Lösungsmittel wurden mittels mit Argon gespülten Kunststoffspritzen unter Argongegenstrom durch Septen zugegeben. Feststoffe wurden in schwachem Argongegenstrom zugegeben und die Atmosphäre nach Zugabe ggf. ausgetauscht. Reaktionen in der Mikrowelle wurden in einem Reaktor mit fokussiertem Mikrowellenstrahl der Firma *CEM* durchgeführt. Als Schutzgas wurde Argon 4.8 verwendet. Lösungsmittel wurden in einem Solvent Purification System (SPS) MB SPS-800 der Firma *MBRAUN* oder nach üblichen Methoden getrocknet und unter Argon auf Molsieb 4Å gelagert. Alle Chemikalien wurden von *Sigma Aldrich*, *Acros* oder *ABCR* bezogen und, falls nicht anders vermerkt, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Diisopropylamin wurde eine Woche über Calciumhydrid getrocknet und anschließend unter Schlenkbedingungen destillativ gewonnen. Die Lagerung erfolgte unter Argon.

#### 1.2. Instrumentelle Analytik

Kernresonanzspektren wurden an einem ARX-300 der Firma *Bruker* bei 19 °C in deuterierten Lösungsmitteln aufgenommen. Chemische Verschiebungen sind in  $\delta$ -Werten [ppm] angegeben und beziehen sich auf das Restprotonensignal des jeweiligen verwendeten Lösungsmittels (Acetonitril –  $\delta = 1.94$  ppm, Chloroform –  $\delta = 7.26$  ppm, *N,N*-Dimethylformamid –  $\delta = 8.03$  ppm). Kopplungskonstanten  $J$  sind in Hertz [Hz] angegeben, Signalmultiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt: s – Singulett, d – Dublett, t – Triplett, m – Multipllett.

Die Aufnahme der ATR-IR-Spektren erfolgte mit einem Vertex 70 FT-IR Spektrometer der Firma *Bruker* in Substanz.

UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen wurden an einem Cary 50 UV/Vis-Spektralphoto-

tometer der Firma *Varian* bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Spektren umfassen einen Wellenlängenbereich von 200 nm bis 800 nm. Die Proben wurden für die Messungen in Acetonitril oder Dimethylformamid (DMF) gelöst.

Emissionsspektren wurden mit einem *Avaspec-2048* Spektrometer bei 25 °C in DMF aufgenommen. Die Anregung erfolgte mit LEDs bei Wellenlängen von  $\lambda_{ex} = 365 \pm 20$  nm (Prismatix Mic-LED-365) oder  $\lambda_{ex} = 520 \pm 30$  nm (Luxeon K2 Emitter LED). Die zeitaufgelöste Messung der Emissionsintensität wurde mit Hilfe einer Photodiode durchgeführt, die im 90°-Winkel zur Anregungsquelle direkt an der Probenküvette installiert wurde. Die Anregung erfolgte mit kurzen Laserpulsen (10 ns; 20 Hz; Nd:YAG) der Wellenlänge  $\lambda_{ex} = 355$  nm. Das an der Photodiode erzeugte elektrische Signal wurde mit Hilfe eines Oszilloskops der Firma *LeCroy* verarbeitet und ausgelesen; dabei wurden jeweils mind. 100 Einzelmessungen gemittelt. Die Bestimmung der Lebenszeit wurde auf Basis eines exponentiellen Fits vorgenommen.

Die Bestimmung der Photonenflüsse der verschiedenen Bestrahlungsquellen bei unterschiedlichen Intensitäten wurde im Rahmen einer Masterarbeit, die von Markus Pschenitza im Arbeitskreis Rieger im Jahr 2015 angefertigt wurde, mittels Aktinometrie durchgeführt. Die Quantifizierung erfolgte auf Basis des Hatchard-Parker-Aktinometers unter Verwendung von Kalium-Eisen(III)-trisoalat-Lösungen. Die Quantenausbeute der photoneninduzierten Reduktion des Fe(III) zu Fe(II) ist bekannt und erlaubt die Berechnung der Anzahl der tatsächlich im Reaktionsgefäß eintreffenden Photonen.<sup>[106,122]</sup> Im Falle des gepulsten Nd:YAG-Lasers wurde die aktinometrische Quantifizierung mit Hilfe eines Leistungsmesskopfes verifiziert, indem sämtliche auf das Reaktionsgefäß treffende Photonen in einem zusätzlichen Experiment bei identischen Einstellungen vom Leistungsmesskopf erfasst wurden.

Die Quantifizierung von CO wurde mit einem Mikrogaschromatograph der Firma *Varian* durchgeführt. Das Gasgemisch wurde dabei auf einer 1 m langen COX-Säule aufgetrennt und mit einem Detektor für thermische Leitfähigkeit (GC-TCD) detektiert. Als Trägergas wurde Helium 5.0 verwendet.

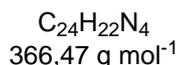
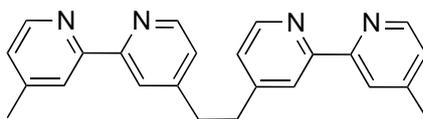
Massenspektren wurden an einem ESI-MS 500 der Firma *Varian* aufgenommen. Dabei wurde das Substrat in Toluol oder Acetonitril vorgelöst, mit Isopropanol und/oder Wasser und/oder Acetonitril weiter verdünnt und anschließend injeziert.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München an einem Vario EL der Firma *Elementar* durchgeführt.

## 2. Synthesen

### 2.1. Verbrückender Ligand

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



Der Ligand wird basierend auf einer abgewandelten Vorschrift von Elliot, Freitag und Blaney hergestellt.<sup>[123]</sup> Zu einer Lösung von Diisopropylamin (1,53 mL; 10,9 mmol; 1,0 Äq.) in THF (25 mL) wird bei  $-20^\circ\text{C}$  n-Butyllithium (1,6 M in Hexan; 7,0 mL; 11,2 mmol; 1,0 Äq.) gegeben. Nach Abkühlung auf  $-78^\circ\text{C}$  wird eine Lösung von 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (2,05 g; 11,1 mmol; 1,0 Äq.) in THF (40 mL) über einen Zeitraum von 25 min zugegeben. Die Lösung wird für 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  und für 30 min bei  $-10^\circ\text{C}$  gerührt. Nach erneuter Abkühlung auf  $-78^\circ\text{C}$  erfolgt die Zugabe von 1,2-Dibromethan (2,0 mL; 32,2 mmol; 2,1 Äq.). Die Suspension wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und mit Wasser (50 mL) versetzt, der pH-Wert durch Zugabe von  $\text{NaHCO}_3$  auf 8 eingestellt und das Gemisch mit Diethylether ( $4 \times 50 \text{ mL}$ ) und DCM ( $3 \times 50 \text{ mL}$ ) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden unter vermindertem Druck verdampft und aus dem weißen Rückstand werden durch Umkristallisation aus Ethylacetat farblose Kristalle (1,42 g; 3,87 mmol; 77%) gewonnen.

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.56 (t,  $J = 5.3 \text{ Hz}$ ,  $4\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.31 (s,  $2\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.23 (s,  $2\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.13 (ddd,  $J = 9.4 \text{ Hz}$ ,  $5.4 \text{ Hz}$ ,  $1.6 \text{ Hz}$ ,  $4\text{H}_{\text{ar}}$ ), 3.09 (s,  $4\text{H}_{\text{al}}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2.45 (s,  $6\text{H}_{\text{al}}$ ,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 156.52 ( $2\text{C}_{\text{ar}}$ ), 155.91 ( $2\text{C}_{\text{ar}}$ ), 150.91 ( $2\text{C}_{\text{ar}}$ ), 149.32 ( $2\text{C}_{\text{ar}}$ ), 149.06 ( $2\text{C}_{\text{ar}}$ ), 148.29 ( $2\text{C}_{\text{ar}}$ ), 124.87 ( $2\text{C}_{\text{ar}}$ ), 123.94 ( $2\text{C}_{\text{ar}}$ ), 122.13 ( $2\text{C}_{\text{ar}}$ ), 121.23 ( $2\text{C}_{\text{ar}}$ ), 36.27 ( $2\text{C}_{\text{al}}$ ), 21.31 ( $2\text{C}_{\text{al}}$ ).

**ESI-MS (Toluol):**  $m/z = 367.0$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ),  $389.0$  ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

**UV/Vis (MeCN):**  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 281 (27.9), 248 (20.7), 241 (22.0).

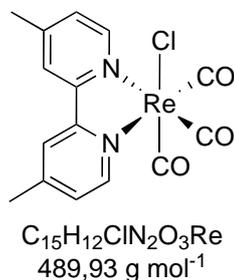
**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4$  (enthält 3.7% Ethylacetat):

ber. [%]: **C** 77.80, **H** 6.16, **N** 14.74,

gef. [%]: **C** 76.96, **H** 6.08, **N** 14.67.

## 2.2. Einkernige Komplexe

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



Der Komplex wird nach einer abgewandelten Vorschrift hergestellt.<sup>[112]</sup> 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (76,4 mg; 0,42 mmol; 1,0 Äq.) und [Re(CO)<sub>5</sub>Cl] (150,0 mg; 0,42 mmol; 1,0 Äq.) werden in absolutiertem Toluol (10 mL) gelöst und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die Mischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und der gelbe Niederschlag durch Filtration gewonnen. Anschließend wird der Niederschlag mit Toluol (1 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet, sodass ein gelbes Pulver (193 mg; 0,39 mmol; 95%) erhalten wird.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 8.88 (d,  $J$  = 5.7 Hz, 2H<sub>ar.</sub>), 7.97 (m, 2H<sub>ar.</sub>), 7.33 (ddd,  $J$  = 5.7 Hz, 1.8 Hz, 0.9 Hz, 2H<sub>ar.</sub>), 2.57 (s, 6H<sub>al.</sub>, CH<sub>3</sub>).

**ESI-MS (MeCN):**  $m/z$  = 455.2 ([M-Cl]<sup>+</sup>), 513.1 ([M+Na]<sup>+</sup>). Das Spektrum zeigt die erwarteten Isotopenverteilungen.

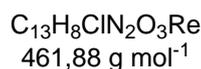
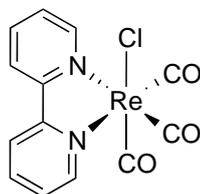
**IR:**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 2017 (s), 1923 (s), 1908 (s), 1872 (s).

**UV/Vis (DMF):**  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [10<sup>3</sup> L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 364 (3.9), 291 (14.8).

**Elementaranalyse** für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Re:

ber. [%]: C 36.77, H 2.47, N 5.72,

gef. [%]: C 36.63, H 2.45, N 5.67.

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

Der Komplex wird analog der Vorschrift für [Re(dmb)(CO)<sub>3</sub>Cl] hergestellt: 2,2'-Bipyridin (64,8 mg; 0,42 mmol; 1,0 Äq.) und [Re(CO)<sub>5</sub>Cl] (150,0 mg; 0,42 mmol; 1,0 Äq.) werden in absolutiertem Toluol (10 mL) gelöst und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die Mischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und der gelbe Niederschlag durch Filtration gewonnen. Anschließend wird der Niederschlag mit Toluol (1 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet, sodass ein gelbes Pulver (188 mg; 0,41 mmol; 98%) erhalten wird.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>Cl):** δ [ppm] = 9.04 – 8.99 (m, 2H<sub>ar.</sub>), 8.18 – 8.11 (m, 2H<sub>ar.</sub>), 8.02 (td, *J* = 7.9 Hz, 1.6 Hz, 2H<sub>ar.</sub>), 7.49 (ddd, *J* = 7.3 Hz, 5.5 Hz, 1.3 Hz 2H<sub>ar.</sub>).

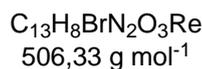
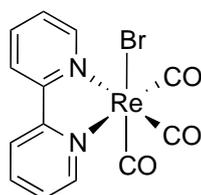
**IR:** ν [cm<sup>-1</sup>] = 2014 (s), 1873 (s).

**UV/Vis (DMF):** λ<sub>max</sub> [nm] (ε [10<sup>3</sup> L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 369 (3.4), 295 (14.5).

**Elementaranalyse** für C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Re:

ber. [%]: **C** 33.81, **H** 1.75, **N** 6.07,

gef. [%]: **C** 33.88, **H** 1.67, **N** 6.03.

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

Der Komplex wird analog der Vorschrift für [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br] hergestellt: 2,2'-Bipyridin (64,8 mg; 0,42 mmol; 1,0 Äq.) und [Re(CO)<sub>5</sub>Br] (168,6 mg; 0,42 mmol; 1,0 Äq.) werden in absolutiertem Toluol (10 mL) gelöst und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die Mischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und der gelbe Niederschlag durch Filtration gewonnen. Anschließend wird der Niederschlag mit Toluol (1 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet, sodass ein gelbes Pulver (204 mg; 0,40 mmol; 97%) erhalten wird.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  [ppm] = 9.03 (ddd,  $J$  = 5.5 Hz, 1.6 Hz, 0.8 Hz, 2H<sub>ar.</sub>), 8.43 (dt,  $J$  = 8.2 Hz, 1.1 Hz, 2H<sub>ar.</sub>), 8.19 (td,  $J$  = 8.0 Hz, 1.6 Hz, 2H<sub>ar.</sub>), 7.63 (ddd,  $J$  = 7.7 Hz, 5.5 Hz, 1.3 Hz, 2H<sub>ar.</sub>).

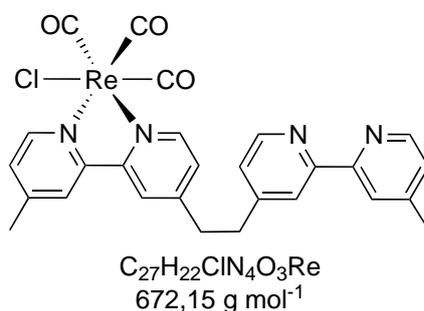
**IR:**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 2014 (s), 1906 (s), 1882 (s).

**UV/Vis (DMF):**  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [10<sup>3</sup> L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 374 (2.6), 293 (13.3).

**Elementaranalyse** für C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Re:

ber. [%]: **C** 30.84, **H** 1.59, **N** 5.53,

gef. [%]: **C** 30.82, **H** 1.58, **N** 5.44.

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

Die Synthese erfolgt nach einer abgewandelten Vorschrift von Wallendael et al.<sup>[124]</sup> Eine Lösung von [Re(CO)<sub>5</sub>Cl] (300 mg; 0,83 mmol; 1,0 Äq.) in absolutiertem Methanol (300 mL) wird über einen Zeitraum von 4 h einer siedenden Lösung von dmb-dmb (1,06 g; 2,89 mmol; 3,4 Äq.) in absolutiertem Toluol (850 mL) zugegeben. Die vereinten Lösungen werden für weitere 4 h unter Rückfluss erhitzt, langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbe Rückstand wird mit Acetonitril (3 × 35 mL) extrahiert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende gelbe Rückstand wird in Chloroform (25 mL) aufgenommen und durch einen Spritzenfilter in einen Rundkolben, der Hexan (300 mL) enthält, überführt. Der gelbe Niederschlag wird mittels Whatmanfiltration gewonnen und mit Diethylether (6 × 5 mL) gewaschen. Nach Trocknung unter Vakuum wird ein gelbes Pulver (353 mg; 0,53 mmol; 63%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 8.88 (dd,  $J$  = 15.0 Hz, 5.6 Hz, 2H<sub>ar.</sub>), 8.57 (ddd,  $J$  = 20.6 Hz, 5.0 Hz, 0.8 Hz, 2H<sub>ar.</sub>), 8.30 (d,  $J$  = 10.9 Hz, 2H<sub>ar.</sub>), 7.96 (d,  $J$  = 13.5 Hz, 2H<sub>ar.</sub>), 7.33 (ddd,  $J$  = 7.2 Hz, 5.5 Hz, 1.3 Hz, 2H<sub>ar.</sub>), 7.17 (ddd,  $J$  = 5.0 Hz, 1.7 Hz, 0.8 Hz, 1H<sub>ar.</sub>), 7.14 (dd,  $J$  = 5.0 Hz, 1.8 Hz, 1H<sub>ar.</sub>), 3.22 – 3.03 (m, 4H<sub>al.</sub>, CH<sub>2</sub>), 2.52 (s, 3H<sub>al.</sub>, CH<sub>3</sub>), 2.45 (s, 3H<sub>al.</sub>, CH<sub>3</sub>).

**ESI-MS (CH<sub>3</sub>CN):**  $m/z$  = 636.8 ([M–Cl]<sup>+</sup>), 672.8 ([M+H]<sup>+</sup>), 694.8 ([M+Na]<sup>+</sup>). Das Spektrum zeigt die erwarteten Isotopenverteilungen.

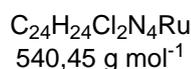
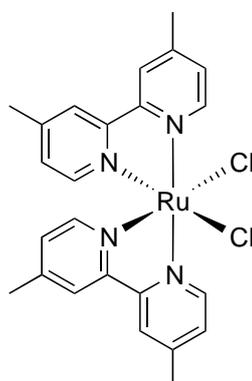
**IR:**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 2015 (s), 1877 (s).

**UV/Vis (MeCN):**  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [10<sup>3</sup> L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 363 (4.1), 312 (9.5), 283 (28.2), 249 (26.0), 238 (29.9).

**Elementaranalyse** für C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Re:

ber. [%]: **C** 48.25, **H** 3.30, **N** 8.34,

gef. [%]: **C** 48.33, **H** 3.47, **N** 8.14.

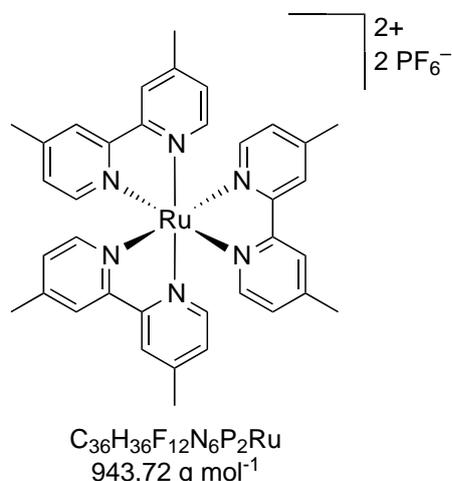
**[Ru(dmb)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]**

Die Synthese des Komplexes erfolgt nach einer modifizierten Methode der Arbeitsgruppe um Rau.<sup>[113]</sup> [Ru(cod)Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (152,0 mg; 0,54 mmol; 1,0 Äq.), 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (199,3 mg; 1,08 mmol; 2,0 Äq.) und LiCl (192,1 mg; 4,53 mmol; 8,4 Äq.) werden in trockenem DMF (30 mL) suspendiert und in einem verschlossenen Behältnis in einem Mikrowellenreaktor erhitzt (125 °C; 50 W; dynamische Leistungszufuhr; 2 h). Nach Abkühlung auf 50 °C wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in Wasser (500 mL) suspendiert, über eine feine Fritte (Por. 4) filtriert und mit einer Mischung aus Wasser und Acetonitril (9/1; 100 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wird mit Chloroform (500 mL) von der Fritte gespült und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch eine Umkristallisation aus Acetonitril (5 mL) wird ein tiefviolettes bis schwarzes Pulver (112 mg; 20,7 mmol; 38%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  [ppm] = 9.83 (d,  $J$  = 5.8 Hz, 2H<sub>ar.</sub>), 8.21 (s, 2H<sub>ar.</sub>), 8.06 (s, 2H<sub>ar.</sub>), 7.48 (d,  $J$  = 5.6 Hz, 2H<sub>ar.</sub>), 7.40 (d,  $J$  = 6.0 Hz, 2H<sub>ar.</sub>), 6.82 (d,  $J$  = 5.1 Hz, 1H<sub>ar.</sub>), 2.62 (s, 6H<sub>al.</sub>, CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 6H<sub>al.</sub>, CH<sub>3</sub>).

**ESI-MS (CH<sub>3</sub>CN):**  $m/z$  = 505.2 ([M-Cl]<sup>+</sup>), 540.1 ([M]<sup>+</sup>), 563.1 ([M+Na]<sup>+</sup>). Das Spektrum zeigt die erwarteten Isotopenverteilungen.

**UV/Vis (DMF):**  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [10<sup>3</sup> L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 567 (4.1), 381 (4.4).

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

Das Produkt wird nach einer ähnlichen Methode synthetisiert, wie sie für die Synthese von  $[Ru(R\text{-}bpy)_2(L\text{-}L)]^{2+}$  von Rau et al. beschrieben wurde.<sup>[113]</sup>  $[Ru(\text{cod})Cl_2]_n$  (50,0 mg; 0,18 mmol; 1,0 Äq.) und 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (98,64 mg; 0,54 mmol; 3,0 Äq.) werden in trockenem DMF (30 mL) suspendiert und in einem verschlossenen Behältnis in einem Mikrowellenreaktor erhitzt (125 °C; 50 W; dynamische Leistungszufuhr; 2 h). Das Reaktionsgemisch wird in einen Rundkolben überführt, mit Wasser (30 mL) versetzt und über Nacht bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Rückstand in Wasser (20 mL) gelöst. Eine Lösung von  $NH_4PF_6$  (750 mg; 4,6 mmol; 25,5 Äq.) in Wasser (20 mL) wird zugegeben und der gebildete Niederschlag durch Filtration über eine feine Fritte (Por. 4) gewonnen. Der Feststoff wird mit Wasser ( $2 \times 25 \text{ mL}$ ) und Diethylether ( $3 \times 25 \text{ mL}$ ) gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet, um ein rotes Pulver (144 mg; 0,15 mmol; 86%) zu erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**  $\delta$  [ppm] = 8.32 (s, 6H<sub>ar.</sub>), 7.51 (d,  $J = 5.8 \text{ Hz}$ , 6H<sub>ar.</sub>), 7.20 (d,  $J = 5.8 \text{ Hz}$ , 6H<sub>ar.</sub>), 2.51 (s, 18H<sub>al.</sub>, CH<sub>3</sub>).

**ESI-MS (CH<sub>3</sub>CN):**  $m/z = 327.3$  ( $[M-2 PF_6]^{2+}$ ). Das Spektrum zeigt die erwarteten Isotopenverteilungen.

**UV/Vis (DMF):**  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 462 (16.6), 327 (12.6), 289 (93.4).

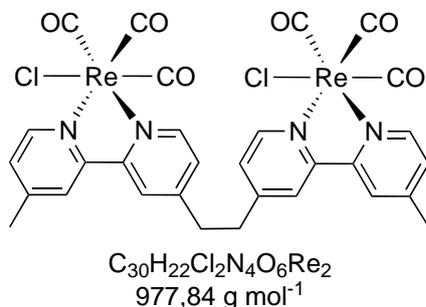
**Elementaranalyse** für  $C_{36}H_{36}F_{12}N_6P_2Ru \cdot 1 H_2O$ :

ber. [%]: **C** 44.96, **H** 3.98, **N** 8.74,

gef. [%]: **C** 44.80, **H** 3.96, **N** 8.79.

### 2.3. Mehrkernige Komplexe

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



[Re(CO)<sub>5</sub>Cl] (335,8 mg; 0,93 mmol; 2,0 Äq.) und dmb-dmb (170,1 mg; 0,46 mmol; 1,0 Äq.) werden in absolutiertem Toluol (10 mL) suspendiert und für 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der gebildete gelbe Niederschlag abfiltriert und mit Toluol (1 × 10 mL) sowie Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen. Durch Trocknung unter Vakuum wird ein gelbes Pulver (447 mg; 0,46 mmol; 98%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, d<sub>6</sub>-Aceton):** δ [ppm] = 8.98 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H<sub>ar.</sub>), 8.91 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H<sub>ar.</sub>), 8.63 (s, 2H<sub>ar.</sub>), 8.46 (s, 2H<sub>ar.</sub>), 7.72 (dd, *J* = 5.8 Hz, 1.7 Hz, 2H<sub>ar.</sub>), 7.60 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H<sub>ar.</sub>), 3.44 (s, 4H<sub>al.</sub>, CH<sub>2</sub>), 2.59 (s, 6H<sub>al.</sub>, CH<sub>3</sub>).

**ESI-MS (MeCN):** *m/z* = 943.4 ([M-Cl]<sup>+</sup>). Das Spektrum zeigt die erwarteten Isotopenverteilungen.

**IR:** ν [cm<sup>-1</sup>] = 2022 (s), 1920 (s), 1884 (s).

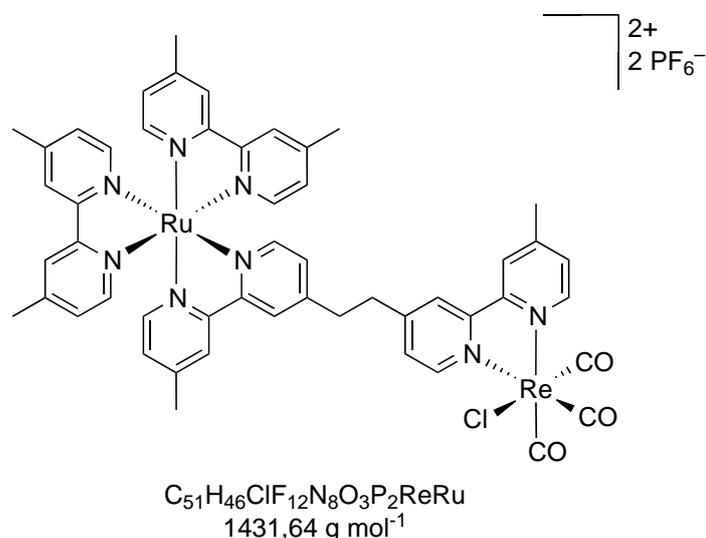
**UV/Vis (DMF):** λ<sub>max</sub> [nm] (ε [10<sup>3</sup> L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 367 (8.2), 292 (33.8).

**Elementaranalyse** für C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Re<sub>2</sub>:

ber. [%]: C 36.85, H 2.27, N 5.73,

gef. [%]: C 36.57, H 2.30, N 5.53.

**[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dmb–dmb)Ru(dmb)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Re–Ru)**



[Ru(dmb)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (56,3 mg; 0,10 mmol; 1,0 Äq.) und [Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dmb–dmb)] (70,0 mg; 0,10 mmol; 1,0 Äq.) werden in absolutiertem Methanol (15 mL) gelöst und für 40 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlung auf 0 °C wird eine wässrige Lösung von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0,15 M; 18,5 mL; 2,8 mmol; 28,0 Äq.) zugegeben, sodass sich ein orange-roter Niederschlag bildet. Dieser wird mittels Zentrifugation gewonnen, mit einer Mischung aus Wasser und Ethanol (25/1, 25 mL) aufgeschlämmt und wiederum mittels Zentrifugation gewonnen. Diese Prozedur wird drei mal wiederholt, um das Rohprodukt von überschüssigem NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> zu befreien. Der verbleibende Rückstand wird in Acetonitril (2 mL) aufgenommen, in ein Zentrifugenröhrchen, das Wasser (40 mL) enthält, gegeben und erneut mittels Zentrifugation gewonnen. Dieser Aufreinigungsschritt wird ebenfalls drei mal wiederholt. Anschließend wird der verbleibende Feststoff in Acetonitril (2 mL) aufgenommen und in Diethylether (40 mL) präzipitiert. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Niederschlag unter Vakuum getrocknet, um ein orange-rotes Pulver (54,8 mg; 0,04 mmol; 38%) zu erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):** δ [ppm] = 8.90 – 8.74 (m, 2H<sub>ar.</sub>), 8.40 – 8.19 (m, 8H<sub>ar.</sub>), 7.60 – 7.04 (m, 14H<sub>ar.</sub>), 3.23 (s, 4H<sub>al.</sub>, CH<sub>2</sub>), 2.61 – 2.41 (m, 18H<sub>al.</sub>, CH<sub>3</sub>).

**ESI-MS (MeCN/H<sub>2</sub>O):** *m/z* = 418.3 ([M–2PF<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>), 1287.3 ([M–PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>). Das Spektrum zeigt die erwarteten Isotopenverteilungen.

**IR:** ν [cm<sup>-1</sup>] = 2017 (s), 1884 (s).

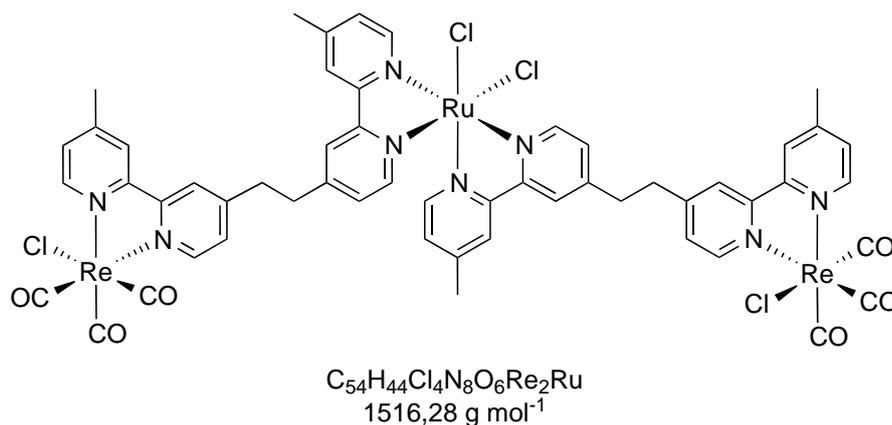
**UV/Vis (DMF):** λ<sub>max</sub> [nm] (ε [10<sup>3</sup> L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 462 (17.1), 361 (11.9), 289 (107.7).

**Elementaranalyse** für  $C_{51}H_{46}ClF_{12}N_8O_3P_2ReRu \cdot 2H_2O$ :

ber. [%]: **C** 41.74, **H** 3.43, **N** 7.63,

gef. [%]: **C** 41.62, **H** 3.30, **N** 7.54.

**[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dmb–dmb)RuCl<sub>2</sub>(dmb–dmb)Re(CO)<sub>3</sub>Cl]**



[Ru(cod)Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (41,7 mg; 0,15 mmol; 1,0 Äq.) und [Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dmb–dmb)] (200,0 mg; 0,30 mmol; 2,0 Äq.) werden in DMF (30 mL) suspendiert und in einer Reaktionsmikrowelle zur Reaktion gebracht (125 °C; 50 W; dynamische Leistungszufuhr; 2 h). Nach Abkühlung auf 50 °C wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit Diethylether (3 × 30 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, sodass ein dunkelviolettes Pulver (223 mg; 0,15 mmol; 99%) erhalten wird.

**ESI-MS:**  $m/z = 1480.6$  ([M–Cl]<sup>+</sup>),  $1517.3$  ([M+H]<sup>+</sup>). Das Spektrum zeigt die erwarteten Isotopenverteilungen.

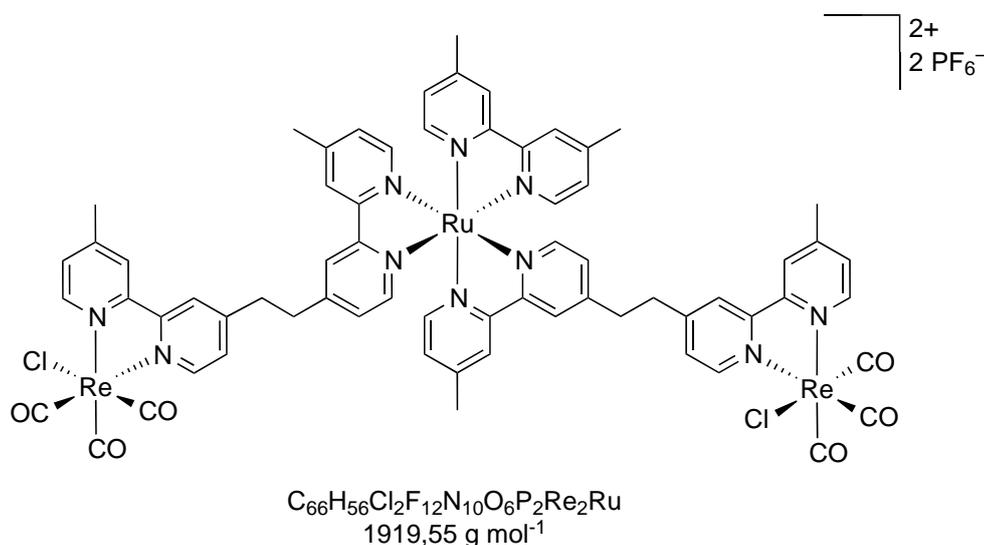
**IR:**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 2016 (s), 1877 (s).

**UV/Vis (MeCN):**  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [10<sup>3</sup> L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 567 (7.9), 371 (17.0), 293 (75.6), 236 (74.3).

**Elementaranalyse** für  $C_{54}H_{44}Cl_4N_8O_6Re_2Ru$ :

ber. [%]: **C** 42.77, **H** 2.92, **N** 7.39,

gef. [%]: **C** 42.56, **H** 3.14, **N** 7.18.

$$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{dmb-dmb})\text{Ru}(\text{dmb})(\text{dmb-dmb})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}](\text{PF}_6)_2 \text{ (Re-Ru-Re)}$$


$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{dmb-dmb})\text{RuCl}_2(\text{dmb-dmb})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  (160 mg; 0,11 mmol; 1,0 Äq.) und 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (194 mg; 1,06 mmol; 10,0 Äq.) werden in einer Mischung aus absolutem Methanol und absolutem DMF (1/1; 120 mL) gelöst und für 3 d unter Lichtausschluss bei 65 °C gerührt. Anschließend wird das Lösemittelgemisch unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende orange Feststoff mit Acetonitril (1 × 5 mL und 2 × 2 mL) extrahiert. Die Lösung wird durch einen Spritzenfilter in einen Rundkolben, der Toluol (200 mL) enthält, überführt. Durch Abkühlen der Lösung auf 0 °C für 1 h wird ein oranger Niederschlag erhalten, der durch Filtration über eine feine Fritte (Por. 4) gewonnen wird. Nach Waschen mit Toluol (3 × 5 mL) wird der Feststoff mit Acetonitril von der Fritte gespült, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene orange Feststoff (153 mg; 0,09 mmol) in absolutem Ethanol (90 mL) gelöst. Eine Lösung von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (300 mg; 1,84 mmol; 17,4 Äq.) in absolutem Ethanol (50 mL) wird hergestellt. Beide Lösungen werden filtriert und vereint, sodass sich nach Abkühlung auf 0 °C für 1 h ein orangener Niederschlag bildet. Dieser wird durch Filtration über eine feine Fritte (Por. 4) gewonnen und von dieser mit Acetonitril (100 mL) gelöst. Zu der Lösung wird Wasser (120 mL) gegeben, bis sich gerade eben ein Niederschlag bildet; es wird Acetonitril zugegeben, bis sich der Niederschlag wieder auflöst und eine klare, orangene Lösung bestehen bleibt. Diese wird unter vermindertem Druck eingengt, bis starke Präzipitation einsetzt und der Rest der Lösung weitgehend farblos erscheint. Der Niederschlag wird mittels Zentrifugation gewonnen, die überstehende Lösung abdekantiert und der Bodensatz in Acetonitril aufgenommen. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt, sodass nach Trocknung unter Vakuum

ein oranges Pulver (110 mg; 0,06 mmol; 54%) erhalten wird.

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  [ppm] = 8.95 – 8.71 (m, 4 $\text{H}_{ar.}$ ), 8.53 – 8.15 (m, 10 $\text{H}_{ar.}$ ), 7.70 – 6.99 (m, 16 $\text{H}_{ar.}$ ), 3.39 – 3.03 (m, 8 $\text{H}_{al.}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2.69 – 2.38 (m, 18 $\text{H}_{al.}$ ,  $\text{CH}_3$ ).

**ESI-MS (MeCN/ $\text{H}_2\text{O}$ ):**  $m/z$  = 815.4 ( $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$ ). Das Spektrum zeigt die erwarteten Isotopenverteilungen.

**IR:**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2017 (s), 1880 (s).

**UV/Vis (DMF):**  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 460 (16.5), 363 (16.5), 290 (119.9).

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{66}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{P}_2\text{Re}_2\text{Ru} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ :

ber. [%]: **C** 40.54, **H** 3.09, **N** 7.16,

gef. [%]: **C** 40.45, **H** 2.94, **N** 7.28.

## 3. Bestrahlungsexperimente

### 3.1. Katalysen

Die Bestrahlungsexperimente werden in einem 160 mL Schlenkrohr mit einem Durchmesser von 3 cm durchgeführt. Zur Vorbereitung der Katalysemischung wird das Schlenkrohr mit Aluminiumfolie abgedunkelt. Um Wäagefehler zu minimieren, wird die jeweils benötigte Katalysatormenge aus einer frisch angesetzten Stammlösung (DMF) volumetrisch entnommen und dem Reaktionsgefäß zugeführt. Es wird mit DMF auf 17,0 mL aufgefüllt und 5,0 mL TEOA zugegeben. Im Falle der gemischten Katalysatorsysteme werden zusätzlich 0,5 g BNAH zu der Lösung gegeben. Das Gemisch wird CO<sub>2</sub> gesättigt, indem das Gas für mindestens 15 min mit einer Kanüle durch die Lösung geleitet wird. Anschließend wird das Schlenkrohr mit einem Septum luftdicht verschlossen und der CO<sub>2</sub>-Druck auf 1,4 bar eingestellt. Die Bestrahlung erfolgt in einem abgedunkelten Raum, sodass eine kontrollierte Zufuhr der Photonen ausschließlich durch die eingesetzte Bestrahlungsquelle gewährleistet ist. Die Aluminiumfolie wird unmittelbar vor der Bestrahlung entfernt und in Bestrahlungspausen wieder angebracht. In regelmäßigen Abständen (i.d.R. 5 min) wird die Bestrahlung für ca. 1 min unterbrochen, um eine 100 µL Probe aus dem Gasraum über der Lösung zu entnehmen und mittels GC zu analysieren. Die Bestrahlung wird fortgesetzt, bis bei drei Messungen in Folge keine Erhöhung der CO-Konzentration gemessen wird. An diesem Punkt erfolgt die Bestimmung der TON mit der auf Seite 24 angegebenen Formel 10. Die TOF wird auf Basis der Steigung des linearen Anfangsbereichs mit Hilfe der Formel 9 auf Seite 24 berechnet.

### 3.2. Deaktivierungsexperimente

Die Experimente zur Verfolgung der Deaktivierung durch Quencherradikale bzw. übermäßige Photoneneinwirkung werden in einer Schlenk-Quartzküvette (Weglänge des Lichts: 10 mm, Gesamtvolumen: 15 mL) durchgeführt. Die Vorbereitung der Katalysemischungen erfolgt analog wie bei der Durchführung der Katalysen unter Ausschluss von Licht und unter Verwendung von frischen Stammlösungen. Die Mischungen werden in einem in Aluminiumfolie eingepackten Glasgefäß hergestellt, anschließend werden je 3,0 mL der entsprechenden Lösung in einem abgedunkelten Raum in die Quarküvette überführt. In dieser erfolgt die Sättigung mit CO<sub>2</sub> (bzw. Argon), indem das Gas für mind. 15 min durch die Lösung geleitet wird. Die Küvette wird mit einem Septum verschlossen und der Gasdruck leicht über Raum-

druck eingestellt. Die Bestrahlung der Lösungen erfolgt in einem abgedunkelten Raum und in unmittelbarer Nähe zum UV/Vis Spektrometer. Im Fall der Untersuchung unterschiedlicher Opferamine (TEOA und TEA) wird die Lösung jeweils für 5 min bestrahlt, anschließend ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen und danach eine Probe zur gaschromatographischen Bestimmung des CO-Gehalts entnommen, bevor die Bestrahlung fortgesetzt wird. Im Fall der Untersuchung unterschiedlicher Bestrahlungsintensitäten erfolgt keine Messung des CO-Gehalts durchgeführt. Die Bestrahlung wird minütlich unterbrochen, um UV/Vis-Spektren zu messen. Die zeitliche Verzögerung zwischen dem Abschalten der Bestrahlungsquelle und der Messung des Spektrums beträgt ca. 4 s, die Messung selbst dauert weniger als 1 s, und die Bestrahlung wird nach ca. 4 s wieder fortgesetzt.

---

## Literatur

- [1] D. C. Catling, M. W. Claire, *Earth and Planetary Science Letters* **2005**, *237*, 1–20.
- [2] H. D. Holland, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B* **2006**, *361*, 903–915.
- [3] P. Falkowski, R. J. Scholes, E. Boyle, J. Canadell, D. Canfield, J. Elser, N. Gruber, K. Hibbard, P. Hogberg, S. Linder, F. T. Mackenzie, B. Moore, T. Pedersen, Y. Rosenthal, S. Seitzinger, V. Smetacek, W. Steffen, *Science* **2000**, *290*, 291–296.
- [4] C. Song, *CO<sub>2</sub> Conversion and Utilization*, Bd. 809 (ACS Symposium Series), American Chemical Society, **2002**, 2–30.
- [5] C. Song, *Catalysis Today* **2006**, *115*, 2–32.
- [6] M. Aresta, *Activation of Small Molecules - Organometallic and Bioinorganic Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2006**, 1–42.
- [7] J. Englander, <http://www.ces.fau.edu/nasa/impacts/i4-sea-change/exp1a-past-comparison.php>, aufgerufen am **27.07.2015**.
- [8] U. Siegenthaler, T. F. Stocker, E. Monnin, D. Luthi, J. Schwander, B. Stauffer, D. Raynaud, J. M. Barnola, H. Fischer, V. Masson-Delmotte, J. Jouzel, *Science* **2005**, *310*, 1313–1317.
- [9] S. Solomon, D. Quin, M. Manning, M. Marquis, K. Averyt, M. M. B. J. Tignor, H. L. Miller, Z. Chen, *4th Assessment Report of the IPCC* **2007**.
- [10] S. Arrhenius, *Philosophical Magazine and Journal of Science* **1896**, *41*, 237.
- [11] <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/obop/mlo/>, aufgerufen am **28.07.2015**, ESRL NOAA Global Monitoring Division, Mauna Loa, Hawaii.
- [12] *International Energy Agency: CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion - Highlights (Broschüre)* **2014**.
- [13] *International Energy Agency: Key World Energy Statistics (Broschüre)* **2014**.
- [14] D. M. Etheridge, L. P. Steele, R. L. Langenfelds, R. J. Francey, J.-M. Barnola, V. I. Morgan, *Manual Data Extraction for Law Dome (ice cores)* **2015**, Division of Atmospheric Research, CSIRO, Aspendale, Victoria, Australia; Laboratoire et Geophysique de l'Environnement, Saint Martin d'Herès-Cedex, France; Antarctic CRC and Australian Antarctic Division, Hobart, Tasmania, Australia.

- 
- [15] A. Neftel, H. Friedli, E. Moor, H. Lotscher, H. Oeschger, U. Siegenthaler, B. Stauffer, *Manual Data Extraction for Siple Station (ice cores)* **2015**, Physics Institute, University of Bern, Switzerland.
- [16] P. Tans, *Manual Data Extraction for Mauna Loa (atmospheric measurements)* **2015**, NOAA ESRL.
- [17] R. F. Keeling, S. C. Piper, A. F. Bollenbacher, S. J. Walker, *Manual Data Extraction for South Pole (atmospheric measurements)* **2015**, Carbon Dioxide Research Group, Scripps Institution of Oceanography (SIO), University of California, La Jolla.
- [18] T. K. Zimmermann, F. E. Kühn, *Chemie in unserer Zeit* **2015**, *49*, 248–259.
- [19] M. K. Hubbert, *Nuclear Energy and the Fossil Fuels*, presented before the Spring Meeting of the Southern District, Division of Production, American Petroleum Institute, **1956**.
- [20] C. J. Campbell, *The coming Oil Crisis*, Multi-Science Publishing, Brentwood, England, **1997**.
- [21] R. W. Bentley, *Energy Policy* **2002**, *30*, 189–205.
- [22] R. L. Hirsch, *Peaking of World Oil Production: Recent Forecasts Report No. DOE/NETL-2007/1263*, National Energy Technology Laboratory, **2007**.
- [23] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, A. Goepfert, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 12881–12898.
- [24] *United Nations Framework Convention on Climate Change, 16th Report (Cancun)* **2010**.
- [25] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Chemical Reviews* **2013**, *114*, 1709–1742.
- [26] *Bundesministerium für Wirtschaft und Energie: Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland 2014 (Broschüre)* **2014**.
- [27] *Presseinformation Nr. 86/2008 des Umweltbundesamts für Mensch und Umwelt* **2008**.
- [28] R. Steeneveldt, B. Berger, T. A. Torp, *Chemical Engineering Research and Design* **2006**, *84*, 739–763.
- [29] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas,

- 
- R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 953–996.
- [30] A. Buonerba, A. De Nisi, A. Grassi, S. Milione, C. Capacchione, S. Vagin, B. Rieger, *Catalysis Science and Technology* **2015**, *5*, 118–123.
- [31] S. Kissling, M. W. Lehenmeier, P. T. Altenbuchner, A. Kronast, M. Reiter, P. Deglmann, U. B. Seemann, B. Rieger, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 4579–4582.
- [32] S. Kissling, P. T. Altenbuchner, M. W. Lehenmeier, E. Herdtweck, P. Deglmann, U. B. Seemann, B. Rieger, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 8148–8157.
- [33] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3703–3727.
- [34] K. Klier, *Advances in Catalysis* **1982**, *31*, 243–313.
- [35] G. C. Chinchin, P. J. Denny, J. R. Jennings, M. S. Spencer, K. C. Waugh, *Applied Catalysis* **1988**, *36*, 1–65.
- [36] J. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle, *Catalysis Today* **2005**, *106*, 103–107.
- [37] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Transactions* **2007**, 2975–2992.
- [38] E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, J. M. Smieja, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 89–99.
- [39] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*, Wiley, Weinheim, **1998**.
- [40] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie, 2. Auflage*, Thieme, Stuttgart, **1983**.
- [41] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie, 3. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [42] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie, 4. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [43] S. van Wallendaël, D. P. Rillema, *Coordination Chemistry Reviews* **1991**, *111*, 297–318.
- [44] T. Yui, Y. Tamaki, K. Sekizawa, O. Ishitani, *Photocatalysis - Topics in Current Chemistry*, Bd. 303, Springer, Heidelberg, **2011**, 151–184.
- [45] J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1982**, *79*, 701–704.
-

- 
- [46] R. Reithmeier, C. Bruckmeier, B. Rieger, *Catalysts* **2012**, *2*, 544–571.
- [47] M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 8662–8690.
- [48] A. J. Morris, G. J. Meyer, E. Fujita, *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1983–1994.
- [49] B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, C. P. Kubiak, *Annual Review of Physical Chemistry* **2012**, *63*, 541–569.
- [50] M. D. Doherty, D. C. Grills, J. T. Muckerman, D. E. Polyansky, E. Fujita, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 2472–2482.
- [51] H. Takeda, O. Ishitani, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 346–354.
- [52] K. Sekizawa, K. Maeda, K. Domen, K. Koike, O. Ishitani, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 4596–4599.
- [53] S. Sato, T. Arai, T. Morikawa, K. Uemura, T. M. Suzuki, H. Tanaka, T. Kajino, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 15240–15243.
- [54] W. Chen, F. N. Rein, R. C. Rocha, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 9672–9675.
- [55] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Helvetica Chimica Acta* **1986**, *69*, 1990–2012.
- [56] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, 536–538.
- [57] C. Bruckmeier, M. W. Lehenmeier, R. Reithmeier, B. Rieger, J. Herranz, C. Kavakli, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 5026–5037.
- [58] S. Meister, R. O. Reithmeier, M. Tschurl, U. Heiz, B. Rieger, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 690–697.
- [59] C. Kutal, M. A. Weber, G. Ferraudi, D. Geiger, *Organometallics* **1985**, *4*, 2161–2166.
- [60] C. Kutal, A. J. Corbin, G. Ferraudi, *Organometallics* **1987**, *6*, 553–557.
- [61] H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 2023–2031.
- [62] K. Kalyanasundaram, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1986**, *82*, 2401–2415.
- [63] A. I. Breikss, H. D. Abruña, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial*
-

- Electrochemistry* **1986**, *201*, 347–358.
- [64] Y. Hayashi, S. Kita, B. S. Brunschwig, E. Fujita, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11976–11987.
- [65] A. Klein, C. Vogler, W. Kaim, *Organometallics* **1996**, *15*, 236–244.
- [66] G. J. Stor, F. Hartl, J. W. M. van Outersterp, D. J. Stufkens, *Organometallics* **1995**, *14*, 1115–1131.
- [67] J. K. Hino, L. Della Ciana, W. J. Dressick, B. P. Sullivan, *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 1072–1080.
- [68] B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1984**, 1244–1245.
- [69] P. Kurz, B. Probst, B. Spingler, R. Alberto, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *15*, 2966–2974.
- [70] L. Yang, A.-M. Ren, J.-K. Feng, X.-J. Liu, Y.-G. Ma, M. Zhang, X.-D. Liu, J.-C. Shen, H.-X. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 6797–6808.
- [71] L. A. Worl, R. Duesing, P. Chen, L. D. Ciana, T. J. Meyer, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1991**, 849–858.
- [72] E. E. Benson, K. A. Grice, J. M. Smieja, C. P. Kubiak, *Polyhedron* **2013**, *58*, 229–234.
- [73] H. Hori, J. Ishihara, K. Koike, K. Takeuchi, T. Ibusuki, O. Ishitani, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1999**, *120*, 119–124.
- [74] O. Ishitani, M. W. George, T. Ibusuki, F. P. A. Johnson, K. Koike, K. Nozaki, C. Pac, J. J. Turner, J. R. Westwell, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 4712–4717.
- [75] H. Hori, F. P. A. Johnson, K. Koike, O. Ishitani, T. Ibusuki, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1996**, *96*, 171–174.
- [76] H. Hori, F. P. A. Johnson, K. Koike, K. Takeuchi, T. Ibusuki, O. Ishitani, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, *3*, 1019–1023.
- [77] C.-O. Ng, S.-M. Yiu, C.-C. Ko, *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 3022–3031.
- [78] Y. Kou, Y. Nabetani, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, H. Tachibana, H. Inoue, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 6021–6030.
- [79] M. Kirch, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helvetica Chimica Acta* **1979**, *62*, 1345–1384.
- [80] B. Probst, A. Rodenberg, M. Guttentag, P. Hamm, R. Alberto, *Inorganic Chemistry*

- 2010, 49, 6453–6460.
- [81] C. Bruckmeier, *Binukleare Wechselwirkungen in der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub>*, Dissertation, **2012**.
- [82] F. P. A. Johnson, M. W. George, F. Hartl, J. J. Turner, *Organometallics* **1996**, 15, 3374–3387.
- [83] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1984**, 328–330.
- [84] J. R. Bolton, *Science* **1978**, 202, 705–711.
- [85] H. Hukkanen, T. T. Pakkanen, *Inorganica Chimica Acta* **1986**, 114, L43–L45.
- [86] <http://www.physics.csbsju.edu/astro/spectra/sun.gif>, aufgerufen am **28.04.2012**, Emissionsspektrum der Sonne.
- [87] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coordination Chemistry Reviews* **1988**, 84, 85–277.
- [88] D. J. Stufkens, A. Vlček Jr, *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, 177, 127–179.
- [89] K. Kalyanasundaram, *Coordination Chemistry Reviews* **1982**, 46, 159–244.
- [90] Z.-Y. Bian, K. Sumi, M. Furue, S. Sato, K. Koike, O. Ishitani, *Inorganic Chemistry* **2008**, 47, 10801–10803.
- [91] Z.-Y. Bian, K. Sumi, M. Furue, S. Sato, K. Koike, O. Ishitani, *Dalton Transactions* **2009**, 983–993.
- [92] B. Gholamkhash, H. Mametsuka, K. Koike, T. Tanabe, M. Furue, O. Ishitani, *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, 2326–2336.
- [93] K. Koike, S. Naito, S. Sato, Y. Tamaki, O. Ishitani, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2009**, 207, 109–114.
- [94] S. Sato, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2007**, 6, 454–461.
- [95] Z.-Y. Bian, S.-M. Chi, L. Li, W. Fu, *Dalton Transactions* **2010**, 39, 7884–7887.
- [96] D. C. Grills, E. Fujita, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, 1, 2709–2718.
- [97] Y. Tamaki, T. Morimoto, K. Koike, O. Ishitani, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2012**, 109, 15673–15678.
- [98] A. H. A. Tinnemans, T. P. M. Koster, D. H. M. W. Thewissen, A. Mackor, *Recueil*

- des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1984**, *103*, 288–295.
- [99] S. Sato, T. Morikawa, T. Kajino, O. Ishitani, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 988–992.
- [100] R. O. Reithmeier, S. Meister, B. Rieger, A. Siebel, M. Tschurl, U. Heiz, E. Herdtweck, *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 13259–13269.
- [101] T. Hirose, Y. Maeno, Y. Himeda, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *193*, 27–32.
- [102] P. Farras, S. Maji, J. Benet-Buchholz, A. Llobet, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 7162–7172.
- [103] W. M. Singh, D. Pegram, H. Duan, D. Kalita, P. Simone, G. L. Emmert, X. Zhao, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 1653–1656.
- [104] H. Hori, Y. Takano, K. Koike, Y. Sasaki, *Inorganic Chemistry Communications* **2003**, *6*, 300–303.
- [105] H. Hori, K. Koike, Y. Suzuki, M. Ishizuka, J. Tanaka, K. Takeuchi, Y. Sasaki, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *179*, 1–9.
- [106] H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, R. Schmidt, *Pure and Applied Chemistry* **2004**, *76*, 2105–2146.
- [107] P. J. DeLaive, T. K. Foreman, C. Giannotti, D. G. Whitten, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 5627–5631.
- [108] S. F. Chan, M. Chou, C. Creutz, T. Matsubara, N. Sutin, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 369–379.
- [109] P. Neta, J. Grodkowski, A. B. Ross, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1996**, *25*, 709–1050.
- [110] P. Christensen, A. Hamnett, A. V. G. Muir, J. A. Timney, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1992**, 1455–1463.
- [111] C. N. R. Rao, A. S. N. Murthy, *Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Academic Press Inc., New York, **1970**, 108–164.
- [112] J. M. Smieja, C. P. Kubiak, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 9283–9289.
- [113] S. Rau, B. Schäfer, A. Grüßing, S. Schebesta, K. Lamm, J. Vieth, H. Görls, D. Walther, M. Rudolph, U. W. Grummt, E. Birkner, *Inorganica Chimica Acta* **2004**, *357*, 4496–4503.

- [114] E. M. Kober, T. J. Meyer, *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 3967–3977.
- [115] B. Durham, J. V. Caspar, J. K. Nagle, T. J. Meyer, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 4803–4810.
- [116] W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 2909–2914.
- [117] G. D. Hager, G. A. Crosby, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 7031–7037.
- [118] S. Meister, R. O. Reithmeier, A. Ogrodnik, B. Rieger, *ChemCatChem* **2015**, DOI 10.1002/cctc.201500674.
- [119] V. Balzani, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10443–10514.
- [120] S. Ji, W. Wu, W. Wu, H. Guo, J. Zhao, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 1626–1629.
- [121] C. Wurth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger, *Nature Protocols* **2013**, *8*, 1535–1550.
- [122] J. H. Baxendale, N. K. Bridge, *The Journal of Physical Chemistry* **1955**, *59*, 783–788.
- [123] C. M. Elliott, R. A. Freitag, D. D. Blaney, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 4647–4655.
- [124] S. V. Wallendaël, R. J. Shaver, D. P. Rillema, B. J. Yoblinski, M. Stathis, T. F. Guarr, *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 1761–1767.