



UNIVERSITÄT PADERBORN
Die Universität der Informationsgesellschaft

**ENTWICKLUNG UND SYNTHESE VON EIN- UND
MEHRKOMPONENTENSYSTEMEN ZUR
PHOTOKATALYTISCHEN WASSERREDUKTION**

Dissertation

Fakultät für Naturwissenschaften

UNIVERSITÄT PADERBORN

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN, DR. RER. NAT.

REGINA MEINHARDT

GEB. DICK

2018

ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit von mir selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt wurde.

Soest, den 20.04.2018

Regina Meinhardt

Die praktischen Arbeiten zu dieser Dissertation wurden unter Anleitung von Prof. Dr. Matthias Bauer im folgenden Zeitraum durchgeführt: 12.2013 - 03.2018.

Datum der Einreichung: 20.04.2018

Datum der mündlichen Prüfung: 24.05.2018

Erster Gutachter: Prof. Dr. MATTHIAS BAUER

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. GERALD HENKEL

*Geh nicht immer auf dem vorgezeichneten Weg,
der nur dahin führt, wo andere bereits gegangen sind.*

Alexander Graham Bell

(1847-1922)

KURZZUSAMMENFASSUNG

Die Energieerzeugung auf der Basis von natürlich vorrätigen Ressourcen wie Erdöl, Erdgas und Kohle stellt aufgrund des hohen Ressourcenverbrauchs und vor allem der damit verbundenen hohen Treibhausgasemissionen eine aktuelle zentrale Herausforderung für die Wissenschaft dar. Die photokatalytische Wasserreduktion bietet eine nachhaltige Alternative zur emissionsfreien Darstellung des Energieträgers Wasserstoff. Zentrales Thema der Dissertation ist die Entwicklung neuer Systeme zur photokatalytischen Wasserreduktion.

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf der Entwicklung und Synthese von geeigneten Komplexverbindungen zur lichtinduzierten Wasserstoffgenerierung. Effektive molekulare Wasserreduktionssysteme bestehen aus einem Photosensibilisator (PS) und einem Wasserreduktionskatalysator (WRK). Es existieren zwei unterschiedliche Systeme zur Wasserreduktion. In einem Mehrkomponentensystem liegen der PS und der WRK getrennt voneinander vor. Im Gegensatz dazu sind in einem Einkomponentensystem der PS und der WRK über einen organischen Elektronenüberträger miteinander verbunden, wodurch ein gezielter Elektronentransfer ermöglicht wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Mehr- und vergleichbare bimetallische Einkomponentensysteme synthetisiert.

Zur Generierung des photoaktiven Zentrums wurden zahlreiche Iridium(III)-Komplexe synthetisiert. Im Sinne der Nachhaltigkeit wurden Katalysator-Komplexe auf der Basis der ökologisch unbedenklichen und kostengünstigen Metalle Eisen und Cobalt generiert. Zusätzlich wurden zwei neue bimetallische Iridium/Eisen- und Iridium/Cobalt-Komplexverbindungen synthetisiert. Die synthetisierten molekularen Photokatalysatoren wurden durch konventionelle Methoden umfangreich charakterisiert und zur Wasserstoffgenerierung eingesetzt. Basierend auf den spektroskopischen und katalytischen Ergebnissen wurden die Iridium-PS im Hinblick auf eine Ligand-Aktivitäts-Korrelation untersucht.

Die synthetisierten Systeme zeigen eine bedeutende Effektivität in der lichtinduzierten Protonenreduktion. Insbesondere die Katalysatoren unter Verwendung unedler Metalle weisen eine zu den Edelmetallkatalysatoren konkurrenzfähige Aktivität auf.

Durch die experimentellen Befunde konnte das große Potenzial der synthetisierten Systeme, die Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser zu katalysieren, nachgewiesen werden.

ABSTRACT

Energy generation based on natural resources such as crude oil, natural gas and coal is currently a key challenge for science due to the high consumption of resources and the associated high greenhouse gas emissions. Photocatalytic water reduction offers a sustainable alternative for emission-free generation of the energy carrier hydrogen. The theme of this thesis is the development of new systems for photocatalytic water reduction.

The focus of this work is the development and synthesis of suitable complexes for light driven hydrogen generation. Effective molecular water reduction systems consist of a photosensitizer (PS) and a water reduction catalyst (WRC). There are two different systems for water reduction. In a multi-component system the PS and the WRC are separated. In contrast, in a one-component system the PS and the WRC are connected via an organic linker, allowing a vectorial electron transfer. In the context of this thesis, multicomponent- and comparable bimetallic one-component systems were synthesized.

To generate the photoactive center, numerous iridium(III) complexes were synthesized. Sustainable catalysts based on ecologically harmless and inexpensive metals iron and cobalt were prepared. Furthermore, two new bimetallic iridium/iron and iridium/cobalt complexes were obtained. The synthesized molecular photocatalysts were characterized by an extensive investigation with conventional methods and tested for hydrogen generation. Based on the spectroscopic and catalytic results, the iridium-PS were studied for a ligand-activity correlation.

The synthesized systems show a significant activity in light-driven proton reduction. In particular the non noble metal based catalysts show an activity, which compete with noble metal catalysts.

The experimental results show the great potential of the synthesized systems for catalyze hydrogen generation from water.

DANKSAGUNG

Ich danke Herrn Prof. Dr. Matthias Bauer für die Möglichkeit diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen. Ich danke ihm für die interessante Themenstellung, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und die Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Gerald Henkel danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein herzlicher Dank geht an Herrn PD. Dr. Hans Egold für seine Unterstützung bei der NMR-Analytik und seine ständige Hilfsbereitschaft bei fachlichen Fragen nicht nur während der Promotion, sondern auch während des gesamten Studiums.

Für die Durchführung der verwendeten Analysemethoden geht ein großer Dank an folgende Personen: Herrn Dr. Ulrich Flörke für die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen, Frau Karin Stolte für die Durchführung der zahlreichen NMR-Messungen, Frau Rodica Knaup und Frau Mariola Zukowski für die massenspektrometrische Analysen, Frau Christiane Gloger und Frau Maria Busse für die Elementaranalysen, Herrn Dr. Adam Neuba für die elektrochemischen Messungen, Herrn Patrick Müller für die DFT-Rechnungen und Herrn Lukas Burkhardt für die Bestimmung der Lebenszeiten zahlreicher Komplexe.

Herrn Dr. Heinz Weber danke ich nicht nur für die massenspektrometrische Analysen, sondern auch für die zahlreichen interessanten und unterhaltsamen Diskussionen.

Für die erfolgreiche Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten im Rahmen von Bachelor- und Masterarbeiten, sowie Vertiefungspraktika und Projektstudien danke ich Xiao Fu und Zheng Jiang. Herrn Salvador Martinez Rivadeneira danke ich für die Unterstützung als WfB.

Ich danke der Universität Paderborn für die Gewährung eines Promotionsabschlussstipendiums.

Ein weiterer Dank geht an meine Chemielehrerin vom Conrad-von-Soest-Gymnasium, Ulla Gutsche, die durch ihren hervorragenden Unterricht mich für die Chemie begeistert und zum Studium ermutigt hat.

Ferner möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Bauer, Henkel und Hohloch für die Unterstützung, die hervorragende Arbeitsatmosphäre und die freundliche Zusammenarbeit bedanken. Mein ganz besonderer Dank geht an einige Kollegen, die mir durch die enge Zusammenarbeit zu Freunden geworden sind: Patrick Josephs, Patrick Müller, Voicu Muntean, Jochen Ortmeier, Steffen Schlicher, Hatice Söyler, Maike Tünnermann und Yannik Vukadinovic. Durch die gegenseitige Unterstützung, die ermutigenden Worte und den Spaß in den Pausen habt ihr den, bisher anstrengendsten und schwierigsten, Zeitraum zu einer der schönsten Zeit gewandelt.

Bei meiner Familie möchte ich mich für die Unterstützung und das Vertrauen während des gesamten Studiums und der Promotion bedanken. Ein besonderer Dank geht an meinen Mann, Viktor Meinhardt, der mich in der anstrengenden und zeitraubenden Phase des Studiums und der Promotion stets mit Geduld, Liebe und Verständnis in jeder Hinsicht unterstützt hat.

PUBLIKATIONEN

C. Wilfer, P. Liebhäuser, A. Hoffmann, H. Erdmann, O. Grossmann, L. Runtsch, E. Paffenholz, R. Schepper, R. Dick, M. Bauer, M. Dürr, I. Ivanovic-Burmazovic, S. Herres-Pawlis: „Efficient Biomimetic Hydroxylation Catalysis with a Bis(pyrazolyl)imidazolymethane Copper Peroxide Complex“, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17639-17649.

R. Meinhardt, P. Müller, P. Zimmer, X. Fu, Z. Jiang, A. Neuba, U. Flörke, M. Bauer: „Structure-Activity Correlations among new Iridium(III) Photosensitizers in light driven water reduction“, Manuskript in Vorbereitung.

R. Meinhardt, A. Neuba, M. Bauer: „New high efficient non noble metal based systems for proton reduction“, Manuskript in Vorbereitung.

R. Meinhardt, A. Neuba, M. Bauer: „Efficient iron based systems for light driven water reduction“, Manuskript in Vorbereitung.

KONFERENZBEITRÄGE

Vortrag „Entwicklung neuer Iridium-Photosensibilisatoren zur photokatalytischen Wasserreduktion“, Koordinationschemietreffen, Kiel, **2016**.

Poster “Efficient iron carbonyl phosphine complex for photocatalytic hydrogen generation”, Ferrocene Colloquium, Mainz, **2017**.

Teilnahme International Symposium on Green Chemistry, La Rochelle, Frankreich, **2014**.

Koordinationschemietreffen, Paderborn, **2015**.

Koordinationschemietreffen, Heidelberg, **2018**.

MESSZEITEN AM SYNCHROTRON

Ångströmquelle Karlsruhe (ANKA)

XAS 14.05.-17.05.2014

02.12.-06.12.2014

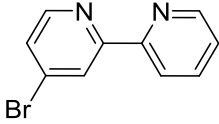
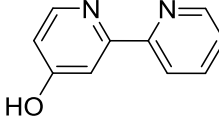
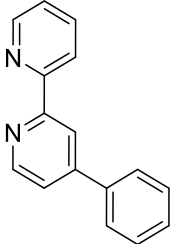
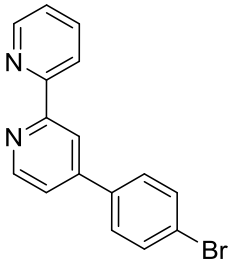
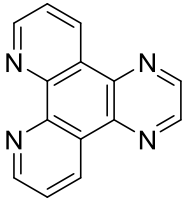
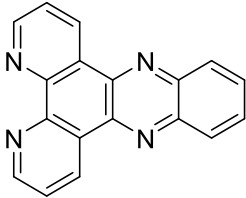
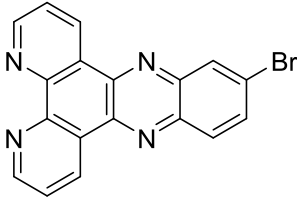
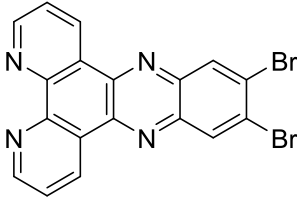
European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)

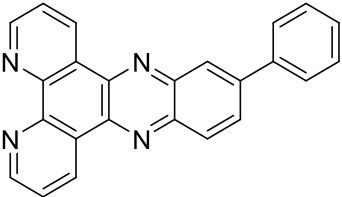
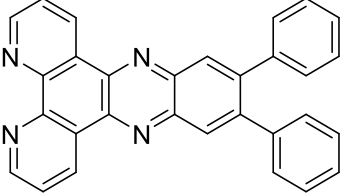
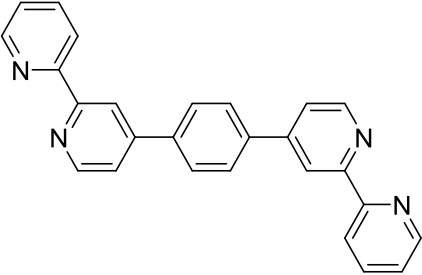
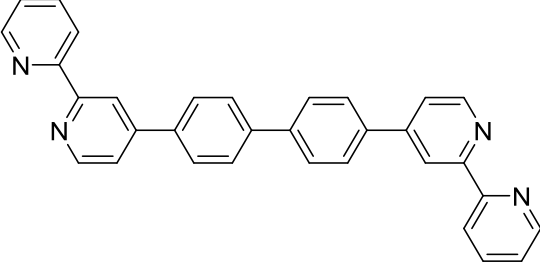
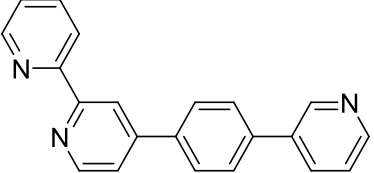
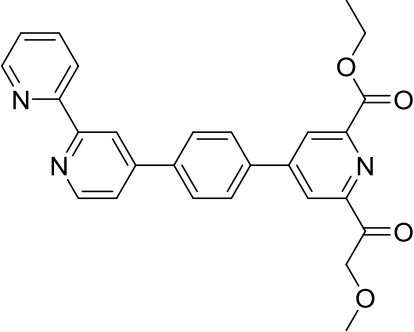
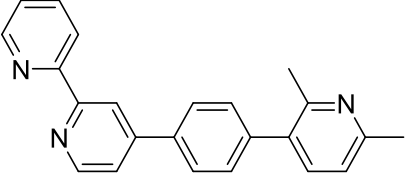
BM25A 05.12.-09.12.2013

BM23 12.06.-17.06.2014

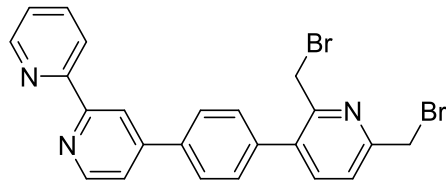
VERBINDUNGSVERZEICHNIS

LIGANDEN

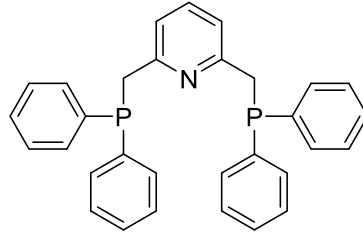
Bezeichnung	Struktur
bpy-br	
bpy-OH	
bpy-ph	
bpy-ph-br	
dpq	
dppz	
dppz-br	
dppz-br ₂	

dppz-ph	
dppz-ph₂	
bphb	
(bpy-ph)₂	
L	
L-(COOEt)₂	
L-Me₂	

L-Br₂



PNP



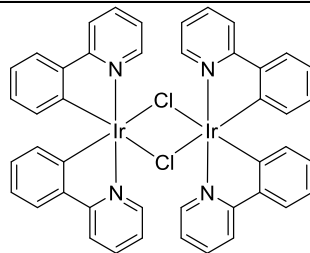
KOMPLEXE

Bezeichnung

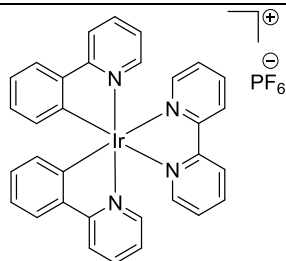
Struktur

Iridiumkomplexe

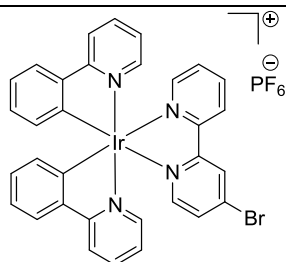
[Ir(ppy)₂Cl]₂



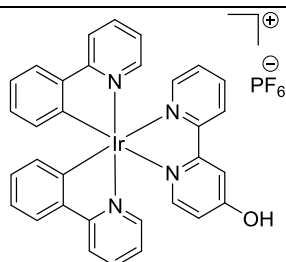
Ir-bpy

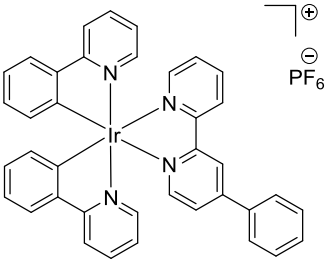
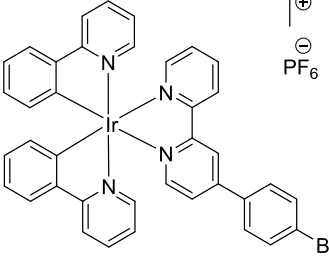
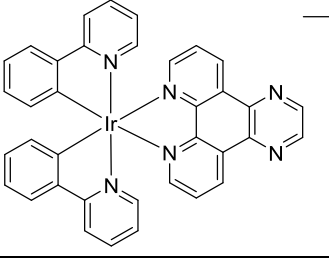
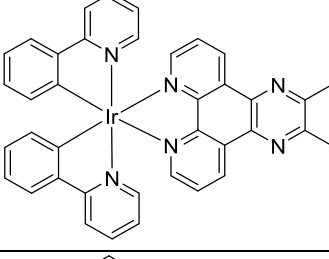
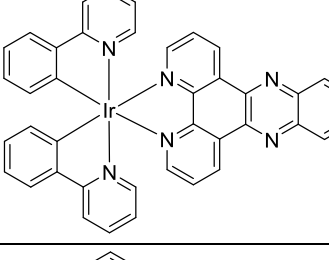
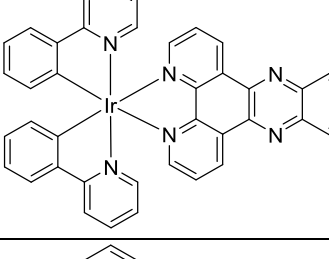
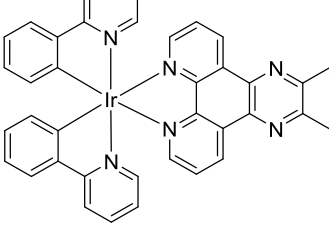


Ir-bpy-br

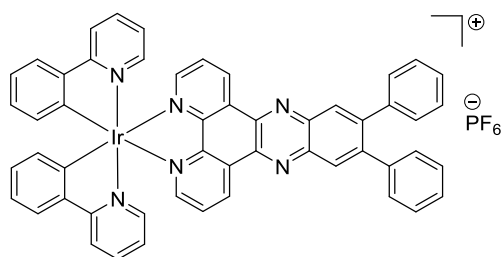


Ir-bpy-OH

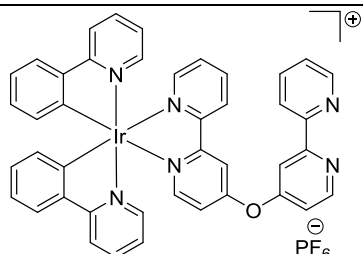


Ir-bpy-ph	
Ir-bpy-ph-br	
Ir-dpq	
Ir-dppz	
Ir-dppz-br	
Ir-dppz-br₂	
Ir-dppz-ph	

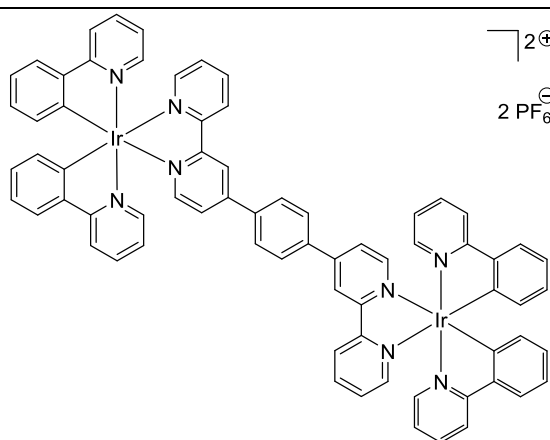
Ir-dppz-ph₂



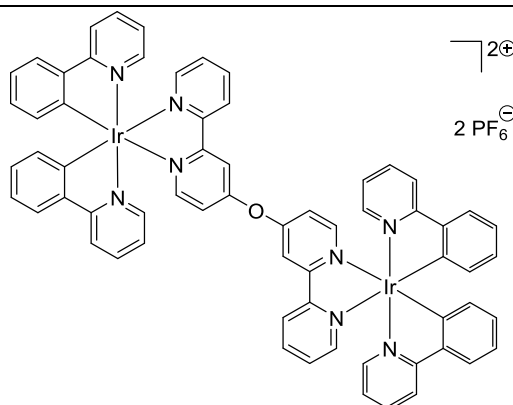
Ir-bOb



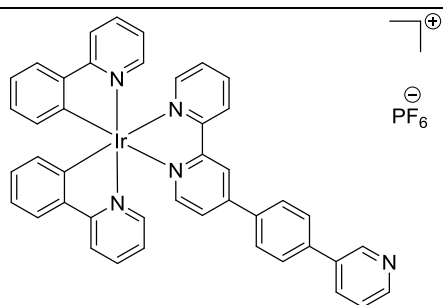
Ir-bphb-Ir

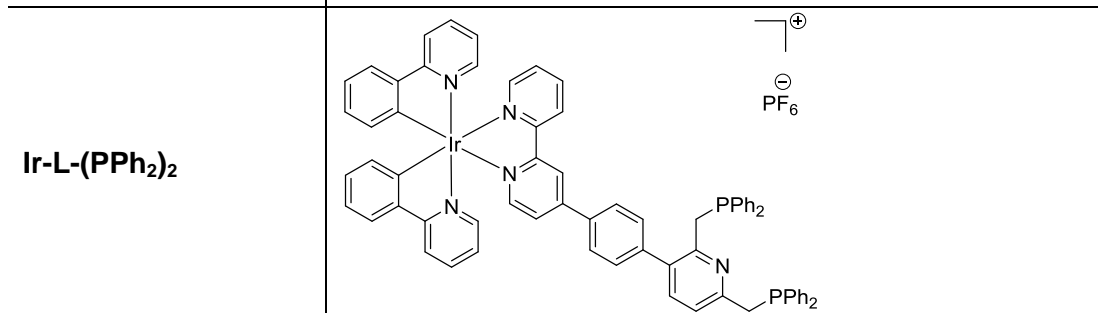
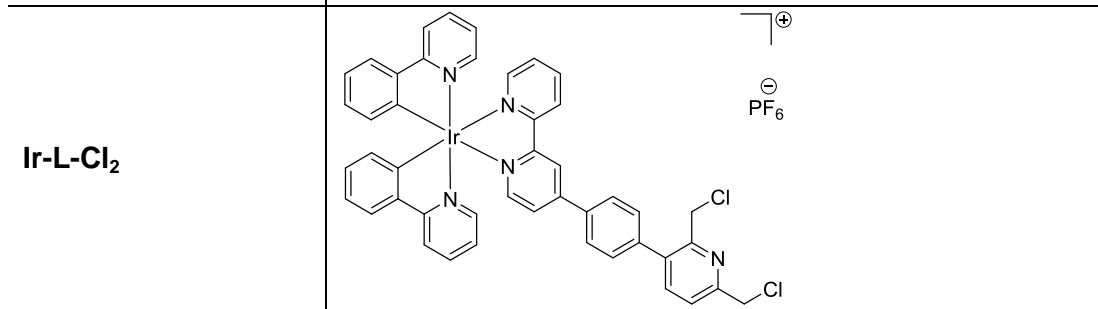
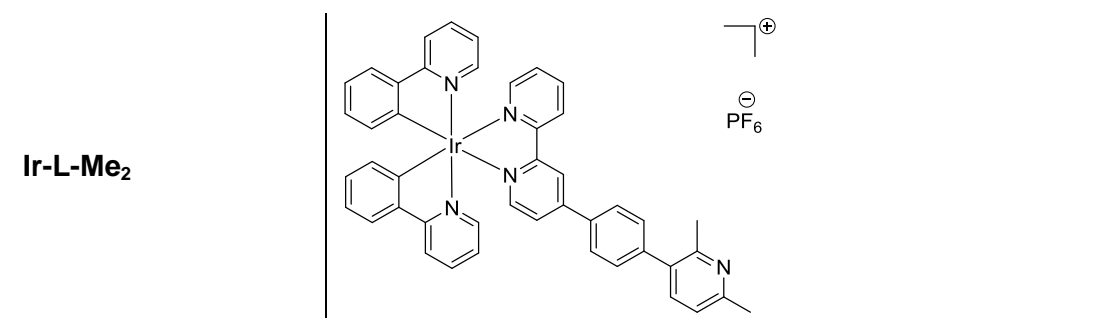


Ir-bOb-Ir

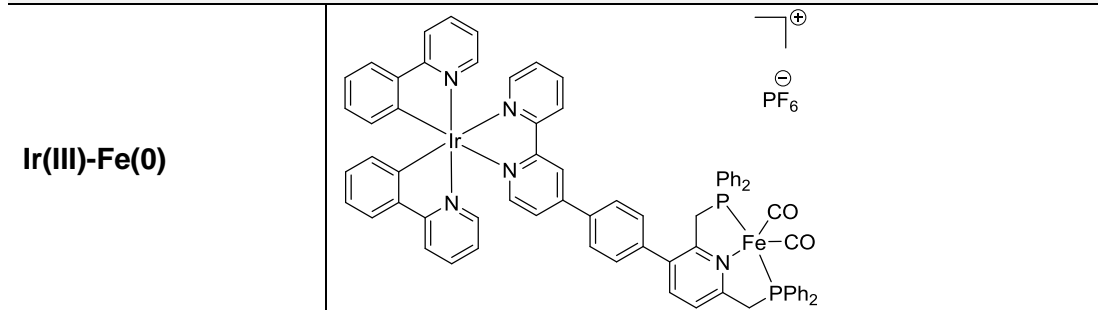


Ir-L

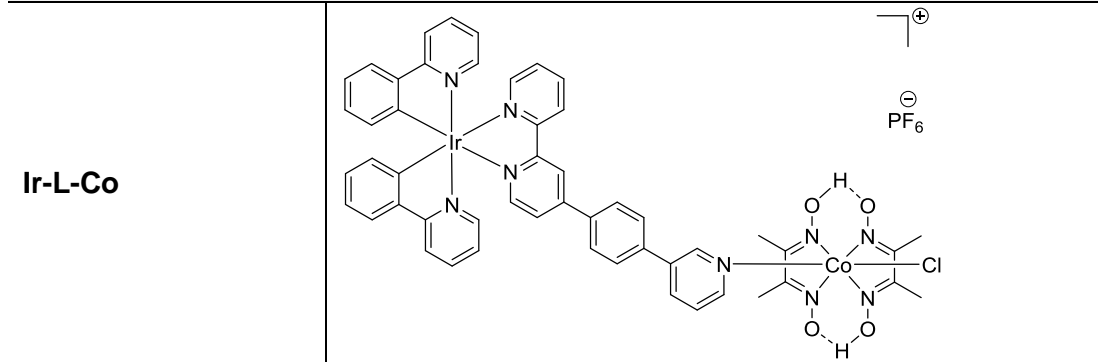




Iridium-Eisen-Komplex

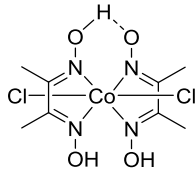


Iridium-Cobalt-Komplex

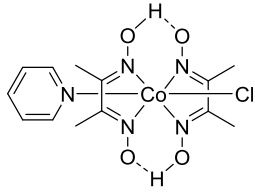


Cobaltkomplexe

Co(dH)(dH₂)Cl₂

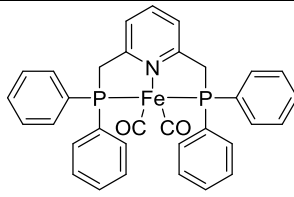


Co-Py



Eisenkomplex

Fe(0)-PNP



ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ACN	Acetonitril
av	(average) Mittelwert
bpy	2'2-Bipyridin
DCM	Dichlormethan
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EKS	Einkomponentensystem
Fc	Ferrocen
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie
h	Stunde
IC	Internal conversion
ILCT	Intra ligand charge transfer
ISC	Intersystem crossing
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LFSE	Ligandenfeldstabilisierungsenergie
LMCT	Ligand zu metal charge transfer
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MJ	Megajoule
MKS	Mehrkomponentensystem
MLCT	Metall to ligand charge transfer
NHE	Standardwasserstoffelektrode
nr	Non radiative, strahlungslos
ns	Nanosekunde
ppy	2-Phenylpyridin
PS	Photosensibilisator
ps	Pikosekunden
r	Radiative, strahlend
RT	Raumtemperatur
τ	Lebenszeit des angeregten Zustands
THF	Tetrahydrofuran
TEA	Triethylamin
TEOA	Triethanolamin
TON	turn over number
TWh	Terawattstunde
WRK	Wasserreduktionskatalysator

NMR-Spektroskopie/ IR-Spektroskopie

δ	chemische Verschiebung
ddd, dd, d	(Doppel)-(Doppel)-Dublett
J	Kopplungskonstante
m	Multipllett, mittel (IR)
ppm	parts per million
s	Singulett, stark (IR)
t	Triplet
tt	Triplet von Triplet
w	Schwach (IR)

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
1.1	Energieerzeugung in der heutigen Zeit.....	1
1.2	Wasserstoff als Energieträger	2
1.3	Wasserstofferzeugung	4
1.4	Photokatalytische Wasserspaltung.....	5
1.5	Molekulare Systeme zur Wasserreduktion	7
1.6	Mehrkomponentensysteme	11
1.7	Einkomponentensysteme	15
1.8	Photosensibilisatoren	20
2	Zielsetzung	23
3	Gliederung	27
4	Darstellung von Iridium-Photosensibilisatoren	29
4.1	Synthetische Aspekte.....	29
4.2	Kristallstrukturen	36
4.3	Spektroskopische Charakterisierung	46
4.4	Redox-Verhalten	54
5	Darstellung eines Eisen-basierten Wasserreduktionskatalysators	59
5.1	Motivation.....	59
5.2	Synthetische Aspekte.....	60
5.3	NMR-Spektroskopie	61
5.4	Kristallstrukturen	64
5.5	Spektroskopische Untersuchungen.....	65
5.6	Redox-Eigenschaften.....	67
6	Darstellung von einem Cobalt-Wasserreduktionskatalysator	69
6.1	Synthetische Aspekte.....	69
6.2	NMR-Spektroskopie	72
7	Darstellung eines Iridium-Eisen-EKS	73
7.1	Motivation.....	73
7.2	Syntheseplanung	74

7.3	Synthese und Charakterisierung	76
8	Darstellung eines Iridium-Cobalt-EKS	99
8.1	Synthetische Aspekte	99
8.2	NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie	101
8.3	UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie.....	104
8.4	Redox-Verhalten	107
9	Wasserspaltung mit Iridium/Platin-MKS	111
9.1	Katalysebedingungen	111
9.2	Messergebnisse.....	112
9.3	Vergleich mit der Literatur	118
9.4	Deutung der unterschiedlichen Aktivitäten	119
9.4.1	Bestimmung von Stern-Volmer-Konstanten	121
9.4.2	DFT-Rechnungen	124
10	Wasserspaltung mit Iridium/Eisen MKS und EKS.....	133
10.1	Katalysebedingungen.....	133
10.2	Messergebnisse	134
10.3	Zusammenfassung und Vergleich mit der Literatur.....	140
11	Protonenreduktion mit Iridium/Cobalt MKS und EKS.....	143
11.1	Katalysebedingungen.....	143
11.2	Messergebnisse	145
11.3	Vergleich mit der Literatur.....	154
12	Zusammenfassung.....	157
13	Experimenteller Teil	165
13.1	Durchführung der Protonenreduktionsversuche.....	165
13.1.1	Korrektur der Messergebnisse	167
13.1.2	Berechnung der TON.....	169
13.2	Allgemeine Arbeitstechniken	169
13.3	Analytische und spektroskopische Methoden	170
13.4	Darstellung von Iridium-Photosensibilisatoren	173
13.4.1	Allgemeine Synthese der Iridium-Komplexe.....	173

13.4.2	Synthese von $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$	173
13.4.3	Synthese von Ir-bpy	174
13.4.4	Synthese von Ir-bpy-br	175
13.4.5	Synthese von Ir-bpy-OH.....	176
13.4.6	Synthese von Ir-bpy-ph	178
13.4.7	Synthese von Ir-bpy-ph-br	180
13.4.8	Synthese von phd, dpq, dppz, dppz-br, dppz-br ₂ , dppz-ph, dppz-ph ₂	181
13.4.9	Synthese von Ir-dpq	185
13.4.10	Synthese von Ir-dppz.....	186
13.4.11	Synthese von Ir-dppz-br	187
13.4.12	Synthese von Ir-dppz-br ₂	188
13.4.13	Synthese von Ir-dppz-ph.....	189
13.4.14	Synthese von Ir-dppz-ph ₂	190
13.4.15	Synthese von bphb	191
13.4.16	Synthese von Ir-bphb-Ir	192
13.4.17	Synthese von Ir-bOb-Ir	193
13.5	Darstellung von einem Eisen-WRK.....	198
13.5.1	Synthese von $\text{Py}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	198
13.5.2	Synthese von PNP	199
13.5.3	Synthese von Fe(0)-PNP	200
13.6	Darstellung von einem Cobalt-WRK.....	201
13.6.1	Synthese von $\text{Co}(\text{dH})(\text{dH}_2)\text{Cl}_2$	201
13.6.2	Synthese von Co-Py	201
13.7	Darstellung von Ir(III)-Fe(0).....	202
13.7.1	Synthese von bpy-O.....	202
13.7.2	Synthese von NO_2 -bpy-O	203
13.7.3	Synthese von bpy-br	204
13.7.4	Synthese von bpy-B(OH) ₂	206
13.7.5	Synthese von bpy-ph-br	207
13.7.6	Synthese von L-Me ₂	208

13.7.7	Synthese von L-Br ₂	210
13.7.8	Synthese von Ir-L-Cl ₂	211
13.7.9	Synthese von Ir-L-(PPh ₂) ₂	212
13.7.10	Synthese von Ir(III)-Fe(0)	213
13.7.11	Zusätzliche Synthesen	214
13.8	Darstellung von Iridium-Cobalt-Dyaden	221
13.8.1	Synthese von L	221
13.8.2	Synthese von Ir-L	222
13.8.3	Synthese von Ir-L-Co	223
13.8.4	Synthese von Ir-L-Me ₂	225
	Literaturverzeichnis	227
	Abbildungsverzeichnis	239
	Tabellenverzeichnis	245
	Anhang	247

Kapitel 1

1 EINLEITUNG

1.1 Energieerzeugung in der heutigen Zeit

Eine zuverlässige und ausreichende Energieversorgung ist Voraussetzung für Lebensqualität. Daher ist eine sichere Energieversorgungsstruktur Grundlage für die Entwicklung von neuen Technologien und den Erhalt des erreichten Lebensstandards eines Landes. Gleichzeitig stellt diese Thematik eine der größten globalen Herausforderungen der heutigen Zeit dar.^[1]

Die Energieerzeugung basiert immer noch hauptsächlich auf dem Verbrauch fossiler Ressourcen wie Kohle, Erdöl und Erdgas. Die Verbrennung der fossilen Rohstoffe ist jedoch keine nachhaltige Methode zur sicheren und ausreichenden weltweiten Energieversorgung. Zum einen sind fossile Energieträger nur begrenzt verfügbar und zum anderen führt die ressourcenbasierte Energiegewinnung zu folgenschweren Umweltproblemen. Die energiegewinnenden Verbrennungsprozesse sind mit der Freisetzung des Treibhausgases Kohlenstoffdioxid verbunden. Diese CO₂-Emissionen haben wiederum den Treibhauseffekt und unbestreitbare drastische Klimaveränderungen zur Folge.^[2-5]

Zur Vereinbarung von Klimaschutz und einer sicheren Energieversorgung ist eine regenerative Energieerzeugung die einzige Konsequenz. Aus diesem Grund ist die Integration von erneuerbaren Energiequellen in das Energieversorgungssystem von hohem gesellschaftlichem und politischem Interesse.^[6] An dieser Stelle steht die Wissenschaft vor der Herausforderung, effektive Methoden auf der Basis von regenerativen Energiequellen zu entwickeln.

1.2 Wasserstoff als Energieträger

Bei der Entwicklung von nachhaltigen Energietechnologien zeigt Wasserstoff ein großes Potential als zukünftiger Energieträger.^[7] Schon im Jahr 1874 träumte JULES VERNE erstmals von einer Wasserstoffwirtschaft.^[8]

JULES VERNE (1828 – 1905) „Die geheimnisvolle Insel“

„Die zerlegten Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, werden auf unabsehbare Zeiten hinaus die Energieversorgung der Erde sichern. Das Wasser ist die Kohle der Zukunft.“^[8]

Diese Vorstellung ist naheliegend, denn Wasserstoff weist eine sehr hohe Energieeffizienz auf und ist hinsichtlich seiner Energiedichte den konventionellen Energieträgern stark überlegen (**Tab. 1.1**).^[9]

Tab. 1.1: Energiedichte konventioneller Energiequellen.^[9]

Energieträger	Energiedichte [MJ/kg]
Wasserstoff (1 bar, 200 bar)	118,8
Wasserstoff flüssig (-253 °C)	118,8
Steinkohle	29,3
Braunkohle	25,9
Erdöl	44,3
Erdgas	52,0 ^[11]
Holz	18,0
Biomasse	16,9
Benzin	43,2

Wasserstoff kann als komprimiertes Gas in Druckflaschen, in flüssiger Form bei -253°C in hochisolierten Kühlbehältern oder in Form von Metalllegierungen, sogenannten Metallhydriden, gespeichert und transportiert werden.^[9,10] Diese Vorteile machen Wasserstoff zu einem attraktiven Energieträger in der regenerativen Energietechnik.^[3] Seine energetische Nutzung erfolgt bereits in der Luft- und Raumfahrt als Teibstoff.^[12]

Zur effizienten Energieerzeugung aus Wasserstoff dienen Brennstoffzellen. Seit den ersten Versuchen von C. F. SCHÖNBEIN zur Brennstoffzellentechnik im Jahr 1838 ist eine

umweltfreundliche Wasserstoffenergie-technik nicht vom Einsatz der Brennstoffbatterien zu trennen.^[2,13]

Die Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Energiewandler. Die bei der Reaktion von molekularem Wasserstoff und Sauerstoff frei werdende chemische Energie wird in elektrische Energie konvertiert.^[14] Es existieren unterschiedliche Brennstoffzellentypen, die sich durch die verwendeten Elektrolyten, die Elektroden, die Brenngase und die Betriebstemperatur unterscheiden.^[12,15] Die am häufigsten verwendete Brennstoffzellenart ist die Niedertemperatur Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (*PEM*). Bei einer Betriebstemperatur von 50-90°C beträgt der Wirkungsgrad etwa 60%. Die Elektroden sind mit einem Platin oder Platin-Ruthenium-Katalysator beschichtet. Als Elektrolyt wird eine Polymermembran verwendet.^[9]

Das grundlegende Prinzip der *PEM*-Brennstoffzelle ist in **Abb. 1.1** dargestellt. An der Anode wird der Brennstoff Wasserstoff zu Protonen oxidiert. Diese wandern durch eine protonenleitende Elektrolytmembran in den Kathodenraum und reagieren dort mit dem zugeführten Oxidationsmittel Sauerstoff. Die an der Anode generierten Elektronen fließen über einen äußeren Stromkreis, wodurch elektrische Energie frei wird. Das einzige entstehende Produkt dieser chemischen Reaktion ist Wasser.^[5,9]

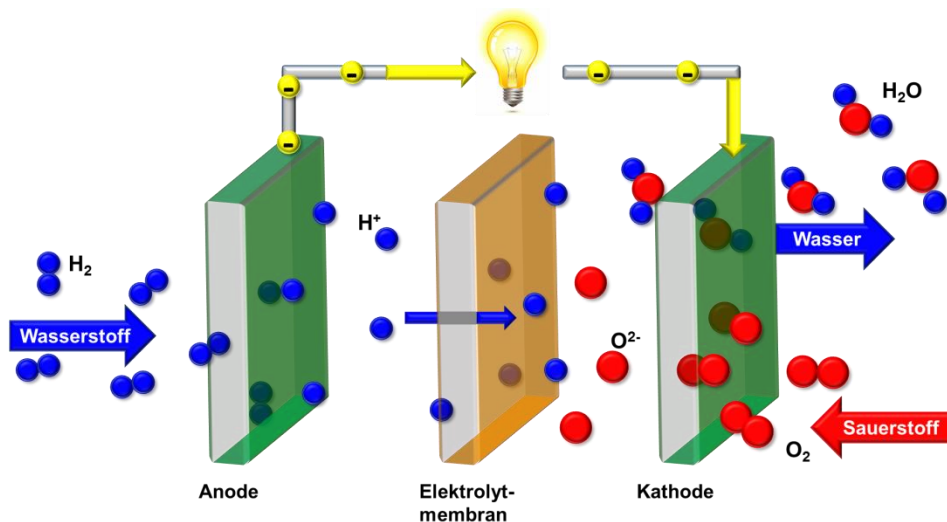


Abb. 1.1: Schematische Funktionsweise einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle.

1.3 Wasserstoffherzeugung

Trotz der ersten Idee bereits 1874^[8] konnte eine Wasserstoffwirtschaft bis heute nicht realisiert werden. Das ist vor allem der Tatsache geschuldet, dass der wertvolle Energieträger nicht molekular auf der Erde vorkommt, sondern durch emissionsreiche und ressourcenbelastende Prozesse chemisch hergestellt werden muss.

Industrielle Verfahren zur Wasserstoffherstellung basieren hauptsächlich auf Dampfreformierung und Kohlevergasung (**Tab. 1.2**).^[16] Bei diesen Prozessen wird bei sehr hohen Temperaturen (bis zu 900°C) und hohen Drücken (bis 25 bar) unter einem enormen Energieverbrauch Wasserstoff gewonnen. Als Abfallprodukte entstehen große Mengen an Kohlenstoffmonoxid und -dioxid. Bei der Wasserstoffherstellung durch Dampfreformierung werden etwa 300 g CO₂ / kWh(H₂) und bei der Partiellen Oxidation sogar 400 g CO₂ / kWh(H₂) freigesetzt.^[12]

Tab. 1.2: Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff.

Energiequelle	Verfahren	Nebenprodukte
Erdgas Erdöl Kohle	Dampfreformierung	CO CO ₂ Aktivkohle
	Partielle Oxidation	
	Kvaener-Verfahren	
Wasser	Elektrolyse	O ₂
	Photokatalyse	

Eine klimafreundlichere Alternative zur Wasserstoffgenerierung stellt die Elektrolyse von Wasser dar. Bereits 1800 entwickelte J. W. RITTER diese Form der Wasserspaltung zur Gewinnung von molekularem Wasserstoff. Dabei wird durch Anlegen einer Spannung in eine wässrige Lösung Wasser in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff gespalten. Auf diese Weise lässt sich Wasserstoff ressourcenschonend und kohlenstoffdioxidfrei herstellen. Die Wasserelektrolyse hat sich bereits als klimaverträgliche Option zur schadstofffreien Wasserstoffherstellung etabliert.^[12,16] Der große Nachteil der Wasserelektrolyse ist der damit verbundene hohe Energieverbrauch. Der benötigte Strombedarf für die Elektrolyse beträgt etwa 135 % des Brennwertes des

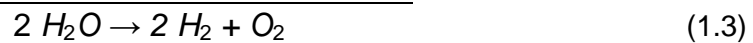
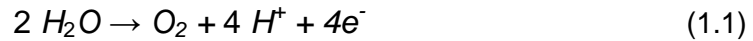
dadurch erzeugten Wasserstoffs.^[9] Ökologisch sinnvoll ist diese Methode deshalb nur, wenn Überschuss-Strom, beispielsweise aus Windkraftanlagen genutzt wird. Wird der notwendige Strom aus fossilen Rohstoffen hergestellt, handelt es sich nicht mehr um eine nachhaltige und ökologisch sinnvolle Wasserstofferzeugung. Weiterhin werden bei den etablierten Elektrolyseverfahren meist Platin-Katalysatoren verwendet. Dieses Edelmetall ist selten und teuer und daher kann auch der Einsatz von Platin nicht als nachhaltig bezeichnet werden.^[17]

Nur wenn Wasserstoff klimaverträglich aus erneuerbaren Energiequellen gewonnen werden kann, ist die Wasserstoffwirtschaft eine wirkliche Alternative zur regenerativen Energieversorgung. Die photokatalytische Wasserspaltung ist eine effiziente Alternative, Wasserstoff nachhaltig und ökologisch unbedenklich in ausreichenden Mengen zu erzeugen. Dabei wird mit Hilfe von Sonnenlicht molekularer Wasserstoff und Sauerstoff emissionsfrei aus Wasser generiert (**Tab. 1.2**).^[18-21] Die dafür notwendige Energie wird von der Sonne geliefert. Die Sonnenenergie beträgt etwa 885 000 000 TWh pro Jahr und übersteigt damit 6200-mal den Primärenergieverbrauch (142 712 TWh) der gesamten Weltbevölkerung im Jahr 2008.^[22] Die zur Verfügung stehende Sonnenenergie übertrifft den Energiebedarf der Menschen erheblich und ist damit praktisch unbegrenzt vorhanden.

Vor diesem Hintergrund ist die Konversion von Sonnenlicht in chemische Energie eine sinnvolle und vielversprechende Möglichkeit zur regenerativen Wasserstofferzeugung. Die photokatalytische Wasserspaltung bietet somit eine realistische Lösung zur Deckung des weltweit steigenden Energiebedarfs durch eine regenerative Energietechnologie.

1.4 Photokatalytische Wasserspaltung

Das natürliche Vorbild der photokatalytischen Reaktion ist die Photosynthese. In dem natürlich vorkommenden Photosystem II von Grünpflanzen wird in einer Reaktionskaskade an einem multinuklearen Mangancluster Wasser lichtinduziert zu Sauerstoff oxidiert. Das natürlich vorkommende Photosystem arbeitet so effizient, dass bis zu 100 Wassermoleküle pro Sekunde oxidiert werden.^[23,24,25] Folglich wird seit mehreren Jahrzehnten an der Entwicklung von artifiziellen Systemen zur effizienten Wasserspaltung geforscht. Die Wasserspaltungsreaktion kann in zwei Teilprozesse unterteilt werden. Zum einen die Wasseroxidation zur Bildung von Sauerstoff (**Gl. 1.1**) und zum anderen die Wasserreduktion, wobei Wasserstoff generiert wird (**Gl. 1.2**).^[5,26,27]



Die notwendige Energie für die Vier-Elektronen-Übertragungsreaktion (**Gl. 1.3**) beträgt bei Raumtemperatur 474 kJ/mol. Das ergibt für eine Ein-Elektronen-Übertragung eine notwendige Energie von 119 kJ/mol. Zur Bereitstellung dieser Energie durch Photonen muss das eingestrahlte Licht eine Wellenlänge von $\lambda < 1000 \text{ nm}$ aufweisen.^[26,27]

Die Kombination der beiden Teilreaktionen ist aufgrund ihrer Komplexität sehr schwierig zu realisieren, weshalb die Teilprozesse in der Forschung bislang separiert voneinander untersucht werden.^[28] Zur effizienten Wasserspaltung ist langfristig eine Verknüpfung von beiden Teilreaktionen angestrebt. Ein System, bestehend aus zwei elektronisch miteinander verbundenen Reaktionszentren, die unabhängig voneinander die Oxidation und die Reduktion katalysieren, ist das langfristige Ziel dieses Forschungsgebiets.^[29]

Die ersten Arbeiten zur lichtinduzierten Wasserspaltung wurden 1972 von HONDA und FUKUSHIMA publiziert. Sie zeigten, dass Wasser an Titandioxid-Elektroden unter Bestrahlung mit Licht in seine Elemente gespalten werden kann.^[30] Seit der Entdeckung des *Honda-Fukushima-Effekts* wurden zahlreiche heterogene Systeme zur Wasserspaltung veröffentlicht^[31-33] und die Verwendung von Halbleitern zur photoelektrochemischen Wasserspaltung hat sich etabliert. Zahlreiche leistungsfähige Systeme basieren heute auf heterogenen oxidischen Photokatalysatoren. Es ist eine Vielzahl von Metalloxiden -sulfiden und -nitriden auf der Basis von Titan, Zirkonium, Nion, Tantal, Wolfram und Cadmium bekannt, welche in Halbleitersystemen als effektive Photokatalysatoren fungieren.^[34-38]

Die Funktionsweise von Halbleitern zur photoelektrochemischen Wasserspaltung lässt sich anhand des Bändermodells erklären (**Abb. 1.2**). Ist die Energie der eingestrahnten Photonen größer als die Energie der Bandlücke, werden Elektronen angeregt und vom Valenzband (VB) ins Leitungsband (LB) transferiert. Im Valenzband entstehen Löcher. Durch die Elektronen im Leitungsband werden die Protonen in der Lösung reduziert. Und durch die entstandenen Löcher im Valenzband wird Sauerstoff oxidiert. Für die Effektivität eines Halbleiters als Photokatalysator ist die Bandlücke von großer Bedeutung. Zusätzlich kann eine Reduktion nur stattfinden wenn das Leitungsband ein geringeres Redoxpotential als H^+/H_2 (0 V vs. NHE, pH = 0) aufweist. Das Valenzband muss ein positives Redoxpotential im Vergleich zu $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (+1,23 V vs. NHE, pH = 0) aufweisen.^[34,39]

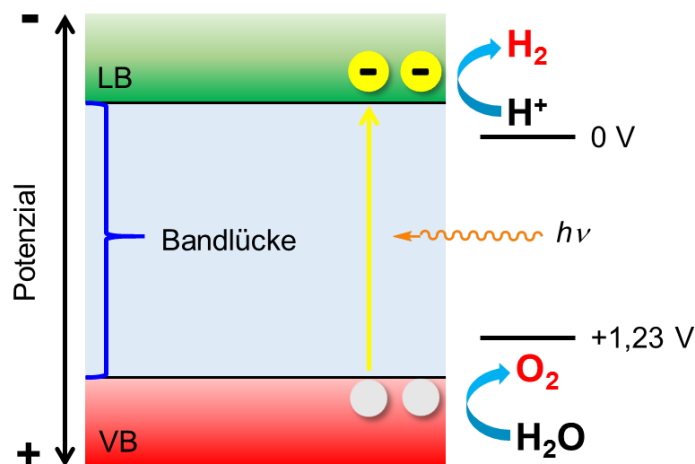


Abb. 1.2: Prinzip der Wasserspaltung durch einen Halbleiter.

In solchen heterogenen Systemen hängen die Elektronentransferprozesse von zahlreichen Grenzflächenparametern ab und sind sehr schwer zu beeinflussen.^[40] Entsprechend eignen sich homogene Systeme besser für mechanistische Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus als heterogene.

Seit Ende der 1970er-Jahre sind erste molekulare Komplexverbindungen zur photochemischen Wasserspaltung bekannt. Richtungsweisend für die Forschung an molekularen Katalysatoren waren unter anderem die Arbeiten von LEHN^[41,42], GRÄTZEL^[43] und SUTIN.^[44,45] Im folgenden Teil der Arbeit werden die Forschungsergebnisse der molekularen Systeme zur Wasserreduktion beschrieben.

1.5 Molekulare Systeme zur Wasserreduktion

Effektive molekulare Systeme zur photokatalytischen Wasserreduktion bestehen aus drei Komponenten:

Photosensibilisator (PS),

Wasserreduktionskatalysator (WRK),

Opferreduktans (OR).

Der katalytische Zyklus der Wasserreduktion wird durch Photoanregung des PS initiiert. Durch Absorption von Licht wird ein Elektron des PS in einen energetisch angeregten Zustand versetzt und schließlich auf den WRK, an dem die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff stattfindet, übertragen. Das Opferreduktans dient als Ersatz für den Sauerstoff der Gesamt-Wasserspaltungsreaktion und damit als Elektronenquelle. Es

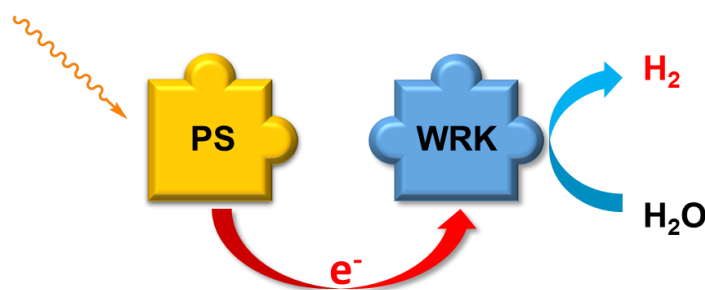
liefert dem Photosensibilisator die erforderlichen Reduktionsäquivalente, wodurch es selbst oxidiert wird.^[46,47]

Als Photokatalysatoren sind Komplexverbindungen mit Übergangsmetallen der achten und neunten Gruppe des Periodensystems besonders effektiv. Vor allem Ruthenium^[41-45,48,49] und Iridium^[26,46,50-60] Komplexe haben sich als besonders effektiv erwiesen. Als Wasserreduktionskatalysatoren haben sich hauptsächlich Edelmetallverbindungen von Palladium^[48,61-62] und Platin^[49,53,59] durchgesetzt. Die Verwendung von Triethanolamin (TEOA)^[50,64] und Triethylamin (TEA)^[61] als Opferreduktans hat sich etabliert. Aber auch Systeme, in denen Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)^[65] oder Ascorbinsäure^[63,66] als Opferreduktans eingesetzt wird, sind bekannt. Es existieren zwei unterschiedliche Arten von molekularen Systemen zur Wasserreduktion:

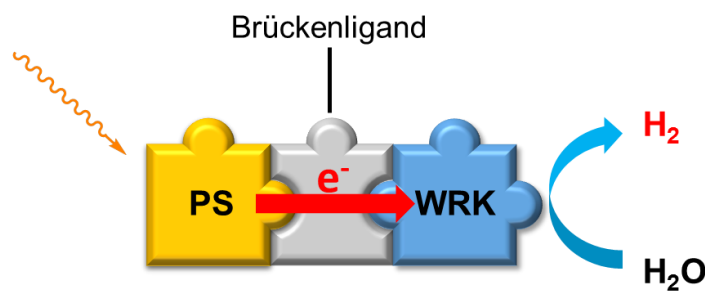
Einkomponentensysteme (EKS),

Mehrkomponentensysteme (MKS).

In einem Mehrkomponentensystem liegen der PS und der WRK getrennt voneinander vor. In einem EKS dagegen ist das Photozentrum mit der katalytisch aktiven Spezies über einen Brückenliganden zu einer bimetallicen Komplexverbindung verknüpft (**Abb. 1.3**).^[40,65]



Mehrkomponentensystem, **MKS**



Einkomponentensystem, **EKS**

Abb. 1.3: Schematische Darstellung des Elektronentransfers im EKS und MKS.

In einem MKS erfolgt der photoinduzierte Elektronentransfer vom PS zum WRK intermolekular. Die Elektronenübertragung innerhalb des Systems ist daher von Stoß- und Diffusionsprozessen abhängig. Das kann zu einem Effizienzverlust der Energieübertragung führen.^[29,40] Zum einen wird der Elektronentransferprozess diffusionslimitiert und zum anderen durch unbeabsichtigte Kreuzreaktionen zwischen den Komponenten, beispielsweise dem Opferreduktans und dem WRK, vermindert.^[29]

In einem EKS sind der PS und der WRK kovalent miteinander verbunden. Bei Wahl eines geeigneten Linkers führt dies zu einem gerichteten intramolekularen Elektronentransfer innerhalb des Systems. Durch die direkte Verknüpfung von PS und WRK sollte die Energieübertragung gezielter und somit effektiver erfolgen.^[40] Der ausgewählte Brückenligand hat einen entscheidenden Einfluss auf den Elektronentransfer innerhalb des EKS. Durch die Verbrückung von zwei Metallzentren über einen ausgewählten Liganden lassen sich die spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften der resultierenden supramolekularen Verbindung beeinflussen.^[68,69] Dabei haben sowohl die Koordinationssphären, die Konjugation, als auch die Größe des Brückenliganden eine Auswirkung auf den intramolekularen Elektronentransfer im System.^[70,71] Mittels Derivatisierung der Brückeneinheit lässt sich der HOMO/LUMO-Unterschied justieren.^[40] Folglich lässt sich durch die Wahl einer geeigneten verknüpfenden Einheit der Elektronentransfer und somit die Effizienz des Photokatalysators steuern.

Die ersten molekularen Systeme zur Wasserreduktion waren MKS.^[41-45] Diese sind aufgrund der leichteren präparativen Zugänglichkeit deutlich einfacher zu realisieren. EKS stellen dagegen eine große Herausforderung in Bezug auf ihre Synthese dar. Erste EKS sind seit 2006 bekannt. Seitdem wurden zahlreiche bimetallische Komplexverbindungen zur Wasserreduktion publiziert.^[72-79] Dennoch sind weitaus mehr MKS als EKS bekannt. Detaillierte Beispiele zur Entwicklung und Untersuchung der Reaktivität von MKS und EKS folgen in **Kap. 1.6** und **1.7**.

Es existieren zwei postulierte Mechanismen zur Protonenreduktion über molekulare Systeme. Diese unterscheiden sich in dem Quenchen des Photosensibilisators (**Abb. 1.4**). Beide postulierten katalytischen Zyklen beginnen mit der Photoanregung des Photosensibilisators. Im Fall des *reduktiven Quenchens* wird der PS im angeregten Zustand (PS*) vom Opferreduktans reduziert. Die reduzierte PS-Spezies (PS⁻) überträgt im nächsten Schritt ein Reduktionsäquivalent auf den WRK. Die reduzierte Form des Katalysators (WRK⁻) reduziert nachfolgend die Protonen zu Wasserstoff.

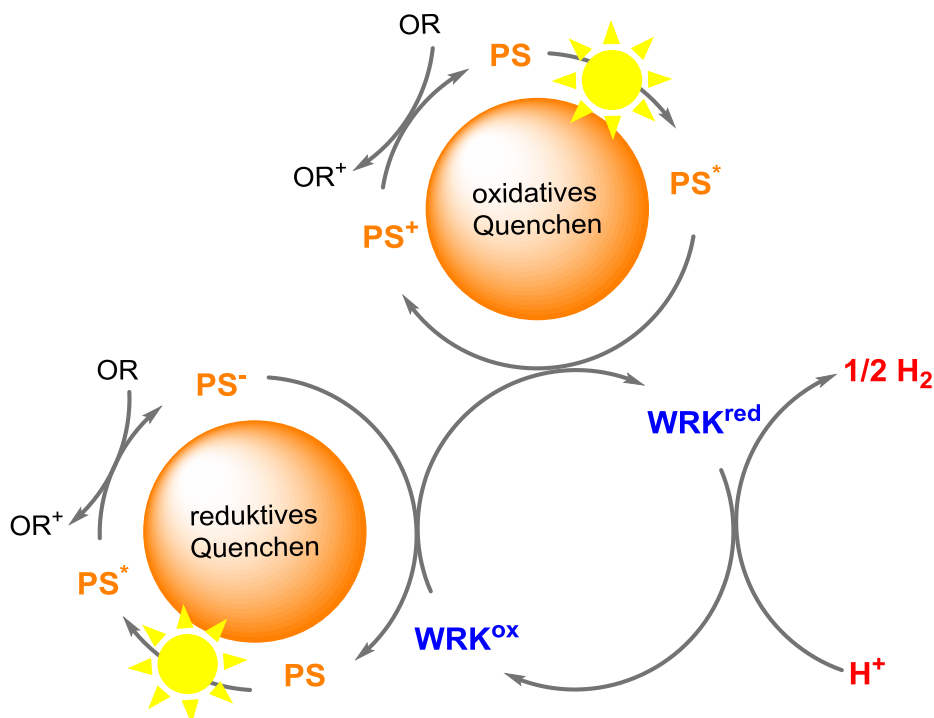


Abb. 1.4: Mechanismen der Protonenreduktion über reduktives und oxidatives Quenchen.

Im Falle des *oxidativen Quenchens* überträgt der PS im angeregten Zustand (PS^*) ein Elektron an den WRK. Die entstandene oxidierte Spezies des Photosensibilisators (PS^+) wird darauffolgend vom Opferreduktans reduziert. Beide Reaktionszyklen sind in **Abb. 1.4** schematisch dargestellt.^[27,47,53,81-84]

Es existiert kein aufgeklärter allgemeingültiger Mechanismus zur Protonenreduktion mit molekularen Katalysatoren. Der Quenchingprozess hängt von zahlreichen Faktoren ab, wie dem Redoxpotential des PS im angeregten Zustand sowie der Art, Konzentration und den Elektrodenpotentialen der verfügbaren Redoxpartner.^[85] Oft laufen oxidativer und reduktiver Löschprozess nebeneinander ab.

Mehrere Arbeitsgruppen haben für die von ihnen getesteten Systeme einen Mechanismus postuliert.^[54] BELLER *et al.* publizierten 2011 für ein Iridium-Eisen-System einen Katalysezyklus, der durch das reduktive Quenchen des Iridium-PS erfolgt. In umfangreichen IR-Untersuchungen und der Kombination von Raman und EPR-Spektroskopie sowie DFT-Rechnungen konnten sie mehrere Eisenkomplexe, die während der Katalyse entstehen, identifizieren und dadurch einen Mechanismus postulieren.^[81] Davon unabhängige mechanistische Untersuchungen von HAMMARSTRÖM und OTT *et al.* an einem Ruthenium-Eisen-System führten ebenfalls zu dem Ergebnis, dass die Protonenreduktion über ein reduktives Quenchen des Photosensibilisators abläuft. Die Autoren zeigten durch Fluoreszenzmessungen, dass der eingesetzte Ru-PS durch das Opferreduktans, Triethylamin, vollständig gequenched wird. Im Gegensatz

dazu hatte die Zugabe von dem Eisen-WRK keine Auswirkung auf die Emissionseigenschaften des Ru-PS. Zusätzlich konnten sie durch transiente Absorptionsspektroskopie die vollständige Umsetzung des PS $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-Bipyridin) zu der reduzierten Spezies $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ nachweisen.^[82] Ebenso postulierte BERNHARD *et al.* auf der Basis von Quenching-Experimenten einen reduktiven Quenching Mechanismus für ein Iridium-Nickel-MKS.^[60]

1.6 Mehrkomponentensysteme

Die ersten MKS zur Protonenreduktion sind seit Ende der 1970er Jahren bekannt. Vorreiter dieser Forschung waren LEHN, SUTIN und GRÄTZEL. Sie publizierten MKS zur Protonenreduktion, welche alle den Ruthenium(II)-PS, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ gemeinsam haben. Als WRK wurde Cobalt oder Platin eingesetzt.^[41,43-45] Ruthenium(II)-Komplexe haben sich aufgrund ihrer photophysikalischen Eigenschaften als sehr effektive Photosensibilisatoren und somit als essentielle Komponente in zahlreichen MKS erwiesen.^[67,72-79,86] Für den Ru(II)-PS $[\text{Ru}(\text{dmphen})_3]^{2+}$ (dmphen = 4,7-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin) konnte eine Umsatzzahl von 9200 erreicht werden.^[50] Die ersten publizierten MKS beinhalteten als zusätzliche Komponente einen Elektronenmediator. Dieser wurde in früheren Systemen für die Elektronenübertragung vom Photozentrum zum Katalysator verwendet. Als Elektronenmediator wurde sehr häufig Methylviologen verwendet.^[50]

Neben den klassischen Ruthenium(II)-Photosensibilisatoren sind auch PS basierend auf Platin-^[87-90] oder Iridium-^[50-60,91] Komplexen bekannt. EISENBERG *et al.* veröffentlichte MKS zur Protonenreduktion, welche einen Platin-PS als Komponente aufweisen.^[64,87-90] In einem MKS bestehend aus kolloidalem Platin-WRK, Triethanolamin als Opferreduktans und Methylviologen als Elektronenmediator wurde für den eingesetzten Platin-Terpyridin-PS eine TON von 800 erreicht (**Abb. 1.5**).^[88]

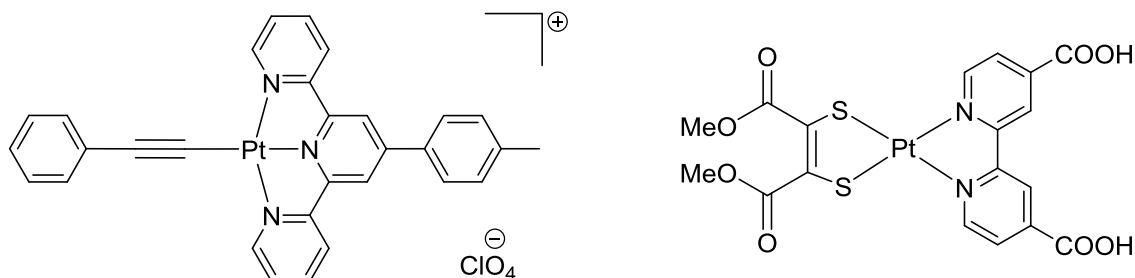


Abb. 1.5: Publierte Platin-Photosensibilisatoren von EISENBERG *et al.*

BERNHARD *et al.* entwickelte zahlreiche aktive MKS mit Photosensibilisatoren auf der Basis von zyklometallierten Iridiumkomplexen und veröffentlichte das erste molekulare System ohne die Verwendung eines Elektronenmediators.^[53]

Als besonders geeignete und aktive PS haben sich Iridium-Komplexe mit dem heteroleptischen Grundgerüst $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ ($\text{ppy} = 2\text{-Phenylpyridin}$, $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin) herausgestellt.^[51-54,57,58,92] Die Iridium(III)-Komplexe sind besonders attraktiv als PS, da sich durch die Modifikation der Ligandenstruktur die photophysikalischen Eigenschaften dieser Komplexe steuern lassen. Durch die Variation der Substituenten lassen sich das HOMO und LUMO des Komplexes sehr gut beeinflussen und im Hinblick auf eine höhere Effektivität in der Protonenreduktion einstellen.^[52,55,93] In zahlreichen MKS haben sich heteroleptische zyklometallierte Iridium(III)-Komplexe als effektivere PS gegenüber von Ruthenium-Komplexen erwiesen.^[50,52,54]

In **Abb. 1.6** ist eine Übersicht ausgewählter Ir(III)-Photosensibilisatoren dargestellt. Durch gezielte Auswahl der Ligandenstruktur, dem eingesetzten Katalysator und den Reaktionsbedingungen konnten die Umsatzzahlen für den Ir-PS deutlich beeinflusst werden. Die höchsten Umsatzzahlen für den Ir-PS ($\text{TON} = 8500$, 8800) konnten mit einem kolloidalem Platin-WRK erzielt werden.^[57,58]

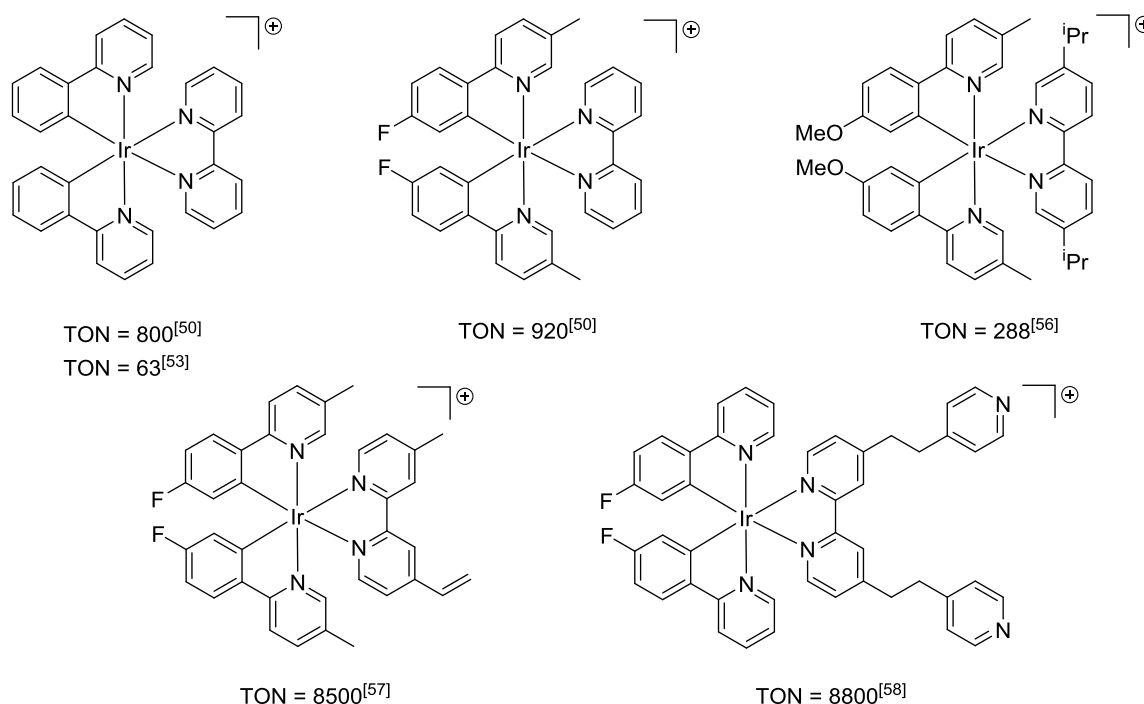


Abb. 1.6: Publierte aktive Iridium(III)-PS zur Protonenreduktion.

Als WRK wurden in MKS bisher hauptsächlich Edelmetallkomplexe auf der Basis von Platin-^[49,53,59,76,77,94] Palladium^[55,61] und Rhodium^[54,57,58,96] verwendet. Für die Komponenten eines MKS von BERNHARD *et al.* wurde sowohl für den Ir(III)-PS als auch für den Rh(III)-WRK eine TON von 5000 erreicht (**Abb. 1.7**).^[54]

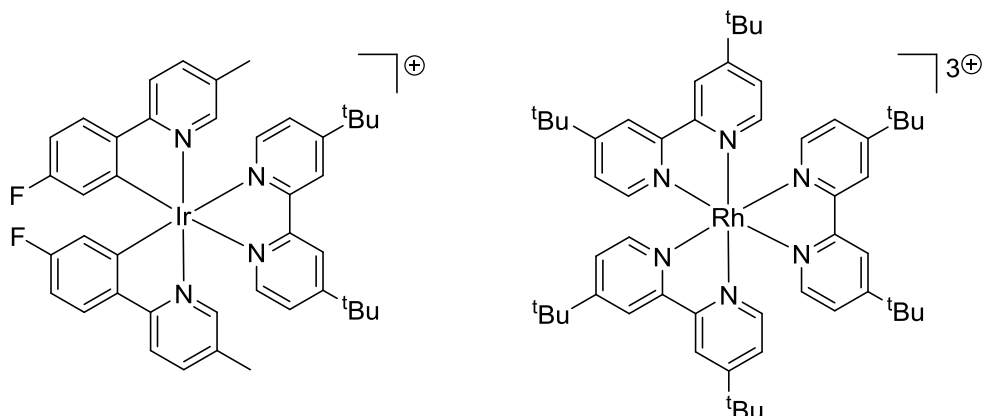


Abb. 1.7: Publiziertes Ir-Rh-MKS von BERNHARD *et al.*

Die Substitution der edelmetallbasierten Katalysatoren gegen leicht verfügbare preiswertere unedle Metalle hat sich in den letzten Jahren zu einem wichtigen Forschungsthema entwickelt.^[28] Dabei haben sich insbesondere Cobaltkomplexe als sehr effiziente Katalysatoren zur lichtinduzierten H₂-Erzeugung erwiesen. In älteren Arbeiten wurden Cobaltkomplexe den Protonenreduktionssystemen zunächst alternativ zu Methylviologen als Elektronenmediator hinzugefügt.^[41,50] Kontrollexperimente ohne Zusatz eines heterogenen kolloidalen Platin-Katalysators zeigten jedoch ebenfalls die Entstehung von Wasserstoff.^[42] Seitdem wurden zahlreiche Cobaltkomplexe als molekulare Katalysatoren in der Protonenreduktion eingesetzt.^[97,98]

Bedeutende Arbeiten wurden auf diesem Forschungsgebiet von EISENBERG *et al.* publiziert. Er entwickelte unterschiedliche Cobalt-Komplexe, die als WRK in homogenen Systemen zur Protonenreduktion eingesetzt wurden. Bei den Katalysatoren handelt es sich ausschließlich um Cobaloxim-Komplexe, die sich sehr schnell als wirksame Katalysatoren in der Wasserstoffherzeugung erwiesen haben (**Abb. 1.8**).^[99-101]

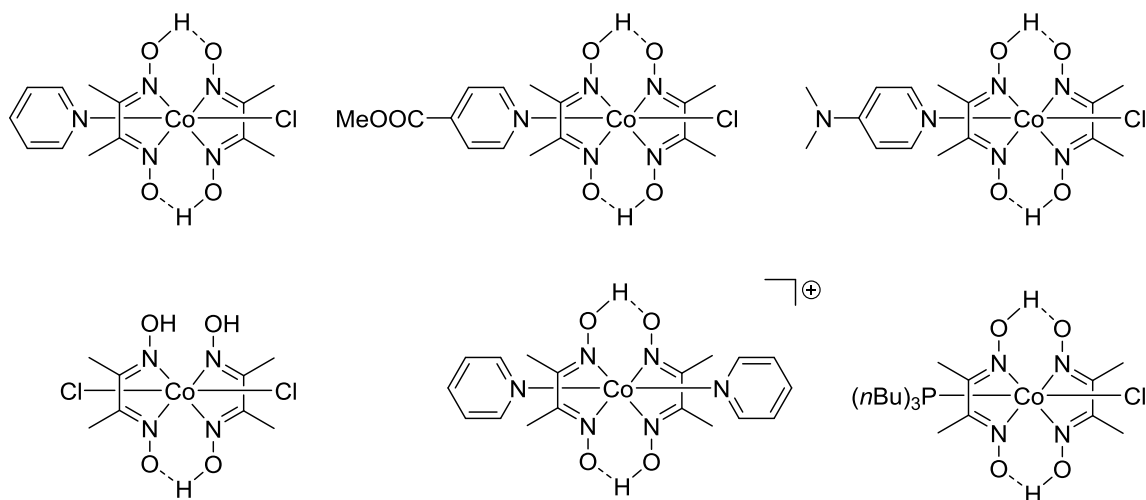


Abb. 1.8: Publierte Co-WRK von EISENBERG *et al.*

In Verbindung mit dem bereits vorgestellten Terpyridin-Platin-PS (**Abb. 1.5**) und Triethanolamin als OR konnten für die eingesetzten Cobalt(III)-WRK Umsatzzahlen bis zu 378 erreicht werden. Oktaedrische Cobalt-Polypyridinderivate, die sich von $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ableiten, sind ebenfalls als effiziente Wasserstoffkatalysatoren bekannt.^[85,102]

Ebenfalls mit dem Forschungsziel, die Edelmetallkatalysatoren durch nachhaltige Metalle zu ersetzen, entwickelten andere Forschergruppen MKS mit einem eisenbasierten Katalysezentrum. SUN und ÅKERMARK veröffentlichten 2008 erstmals ein Ruthenium-Eisen-MKS mit einem bioinspiriertem Eisen-WRK zur lichtinduzierten Protonenreduktion. In einem System aus $[\text{Ru}(\text{bpy})]^{2+}$ als PS, Ascorbinsäure als OR und einem dinuklearem Dithiolat-Eisen-Komplex konnten sie zwar nur eine Umsatzzahl von 4,3 für den Eisen-Katalysator generieren, dennoch zeigten die Ergebnisse, dass die Protonenreduktion vom unedlen Metall Eisen katalysiert werden kann (**Abb. 1.9**).^[103]

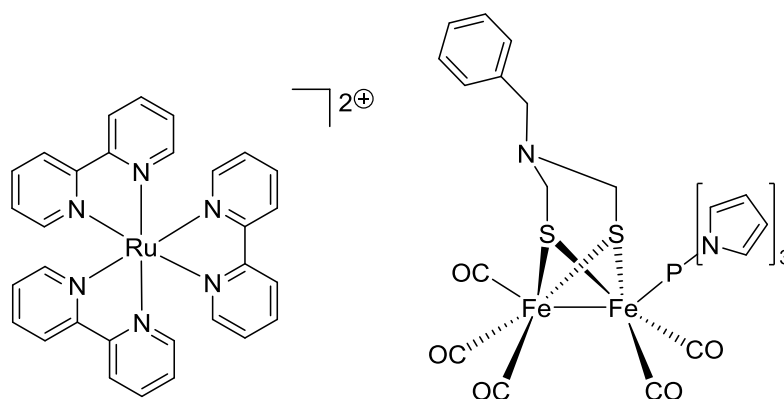
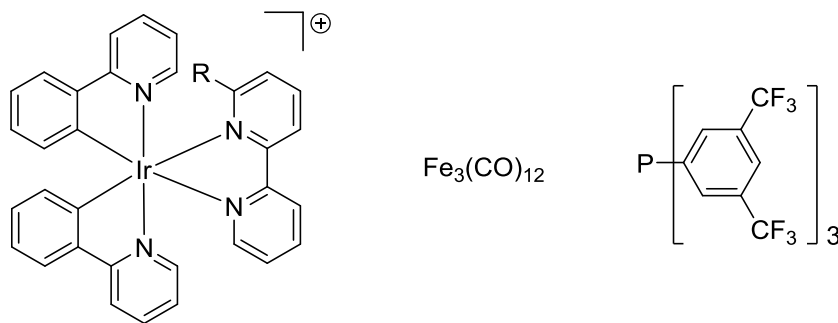


Abb. 1.9: Publiziertes Ru-Fe-MKS von SUN *et al.* im Jahr 2008.

Bedeutende Fortschritte auf dem Forschungsgebiet der unedlen Wasserreduktionskatalysatoren macht seit 2009 die Forschungsgruppe von BELLER. 2009 veröffentlichten sie erstmals ein homogenes System bestehend aus dem zyklometallierten Iridium-PS $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$, Triethylamin als OR und einfachen, leicht verfügbaren Eisencarbonylen ($\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$). In einer ersten Versuchsreihe erzielten sie eine TON von 322 für den Eisen-WRK. Diese Umsatzzahl war bis zu dem Zeitpunkt der höchste publizierte Wert für einen Eisen-Katalysator und konnte mit den Aktivitäten von Cobaloxim-Katalysatoren konkurrieren.^[28] BELLER *et al.* optimierten das von ihnen entwickelte eisenbasierte MKS sowie die Reaktionsbedingungen und publizierten im Jahr 2011 ein System mit einer verbesserten und deutlich höheren katalytischen Aktivität für den unedlen Eisen-Katalysator. Durch den Zusatz von Phosphan-Hilfsliganden zu dem MKS, mit den gleichen Komponenten wie bereits 2009 publiziert, konnte die Umsatzzahl des Eisen-WRK auf 1550 erhöht werden (**Abb. 1.10**).^[104]



R = H TON (Ir-PS) = 690; TON (Fe-WRK) = 1550

R = ⁱPr TON (Ir-PS) = 1220, TON (Fe-WRK) = 2770

Abb. 1.10: Iridium-Eisen-MKS zur Protonenreduktion von BELLER *et al.*^[104,105]

Durch NMR- und FTIR- Spektroskopie unter den Reaktionsbedingungen der Wasserspaltung konnte die Bildung des Komplexes $[\text{HNEt}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ als ein wichtiges Intermediat des Reaktionsmechanismus der Protonenreduktion nachgewiesen werden. Weiterhin konnten durch ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen unterschiedliche Eisen-Phosphan-Komplexe nachgewiesen werden. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass die Zugabe von Phosphan-Liganden in situ zu der Bildung von aktiveren Eisen-Spezien $[\text{Fe}(\text{CO})_{11}\text{PR}_3]$ führt.^[104]

Durch weitere Modifikation des Iridium(III)-PS konnte unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen eine TON von 2770 für den Eisen-Katalysator generiert werden (**Abb. 1.10**). Das ist die bisher höchste bekannte Aktivität für einen Eisen-Katalysator in der reduktiven Wasserspaltung^[105] und unumstritten konkurrenzfähig mit Edelmetallkatalysatoren. In neuesten Arbeiten ist es BELLER *et al.* sogar gelungen, den Edelmetall Iridium-PS durch einen Kupfer-PS zu ersetzen. In Verbindung mit Eisencabonylen als WRK und Triethanolamin als SR konnte eine TON von 1330 für den Cu-PS generiert werden.^[106,107] Die Arbeiten von EISENBERG *et al.* sowie von BELLER *et al.* zeigen das große Potential von den unedlen Metallen Cobalt und Eisen als effektive Wasserreduktionskatalysatoren in der Protonenreduktion zu fungieren.

1.7 Einkomponentensysteme

Die ersten heterodinuklearen Systeme zur photokatalytischen intramolekularen Wasserstofferzeugung basieren auf dem klassischen Ruthenium(II)-PS und einem Edelmetall-WRK auf der Basis von Platin^[65], Palladium^[40,94,108] oder Rhodium.^[109-112] SAKAI *et al.* veröffentlichten 2006 das erste Ru/Pt-EKS. Der Ru(II)-PS und der Pt-WRK sind über eine Peptidbindung zu einer supramolekularen Verbindung verbrückt (**Abb. 1.11**). Das dinukleare System hat mit einer Umsatzzahl von 4,8 bezogen auf den WRK nur eine geringe Aktivität. Dennoch zeigten diese Ergebnisse zum ersten Mal, dass eine Protonenreduktion durch ein intramolekulares System katalysiert werden

kann. Das dazu analoge MKS zeigte keine katalytische Aktivität.^[65] Zeitgleich publizierte die Arbeitsgruppe von RAU ebenfalls einen supramolekularen Photokatalysator zur effizienten homogenen Wasserstoffherzeugung. Der Ru/Pd-Heterodimetallkomplex (**Abb. 1.11**) katalysiert in Acetonitril in Gegenwart von Triethylamin die Protonenreduktion mit einer Umsatzzahl von 56.^[40]

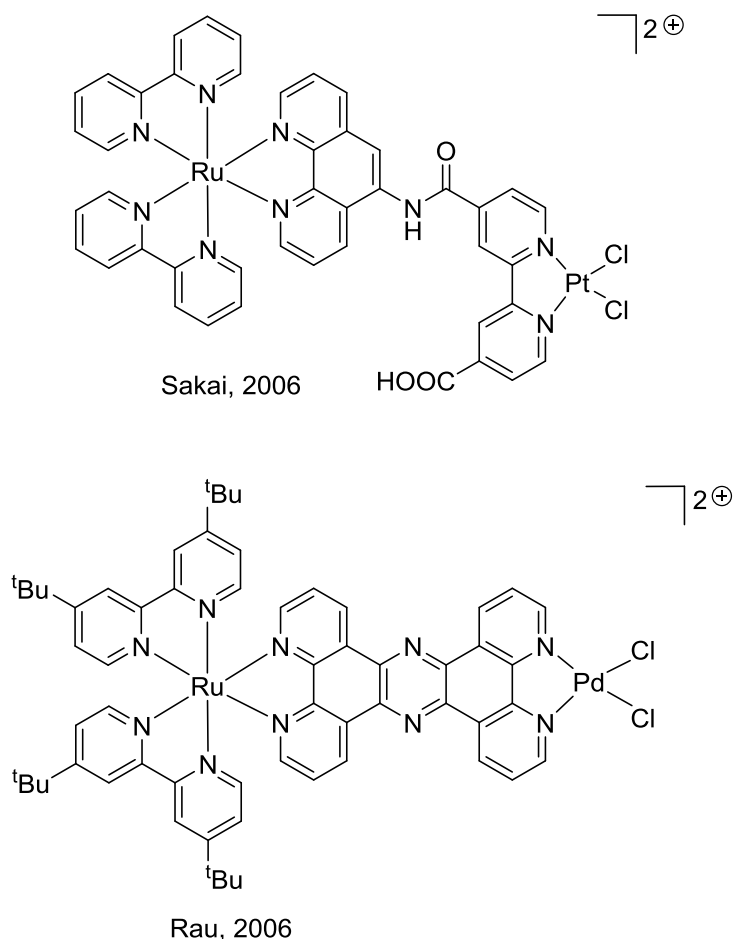


Abb. 1.11: Erste publizierte EKS von SAKAI *et al.* und RAU *et al.*^[40,65]

BREWER *et al.* publizierten ein heterotrinnukleares Ru/Rh-EKS zur Protonenreduktion. Das System katalysiert die Wasserstoffbildung mit einer Umsatzzahl von 60 bezogen auf das Katalysezentrum.^[109] Auch der Wissenschaftszweig der supramolekularen Photokatalysatoren machte sich die Substitution der Edelmetallkatalysatoren schnell zum Forschungsziel. Erste Arbeiten auf diesem Gebiet beschreiben die Verwendung von Cobalt in heterodinuklearen Komplexen zur Wasserstoffherzeugung. FONTECAVE *et al.* entwickelte 2008 zwei supramolekulare Photokatalysatoren mit einem Cobaloxim-Katalysezentrum. Er publizierte ein Ru/Co- als auch ein Ir/Co-EKS zur effektiven Protonenreduktion (**Abb. 1.12**). Die Verbindung der beiden Metallzentren (Ru-Co und Ir-Co) wurde jeweils durch die Koordination des pyridinfunktionalisierten Photosensibilisators an eine axiale Position eines Cobalt-Komplexes erhalten.^[72]

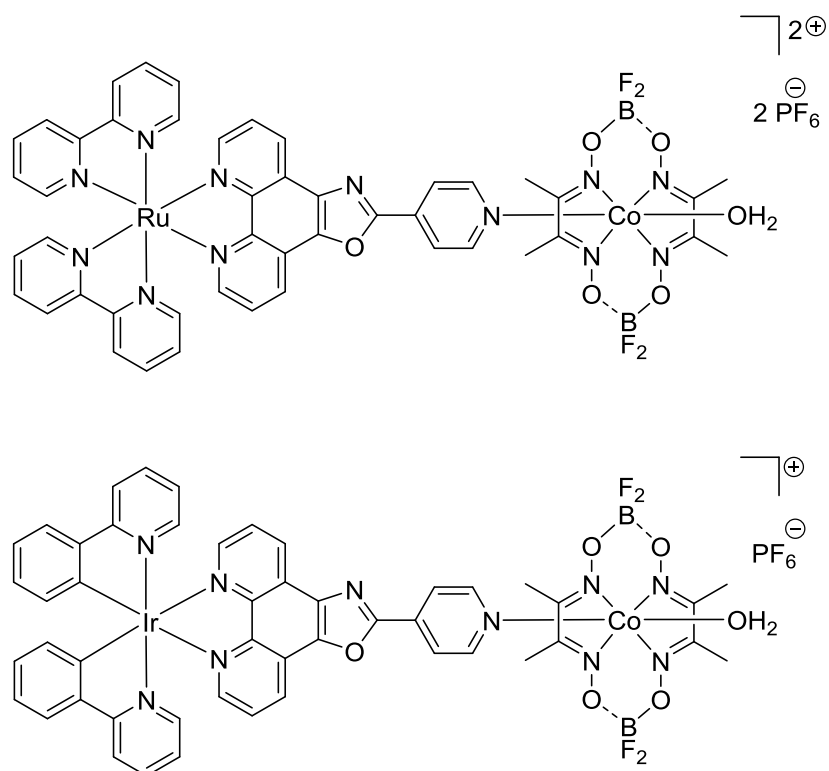


Abb. 1.12: Erste publizierte EKS mit einem unedlen Cobalt-Katalysezentrum.^[72]

Das Ru/Co-EKS katalysiert die Wasserstoffproduktion mit einer Aktivität von 103 Wasserstoffmolekülen pro Cobalteinheit (15 h).^[72,73] Auch das vergleichbare Ir/Co-EKS weist mit einer TON von 210 (15 h) bezogen auf das katalytische Cobaltzentrum eine bedeutende photokatalytische Aktivität auf. Die Katalyse erfolgt in Aceton und ein Gemisch aus Triethanolamin und einem Triethylammoniumsalz (Et₃NHBF₄) dient sowohl als Elektronen- als auch Protonenquelle.^[73] Das von FONTECAVE *et al.* publizierte Ir/Co-EKS ist das erste EKS mit einem Iridium-PS. Gleichzeitig weist es bis heute die höchste katalytische Effektivität eines Ir/Co-EKS auf.^[73]

Der erste heteronukleare Photosensibilisator, welcher Wasser als Protonenquelle nutzt, ist ein von SAKAI *et al.* entwickeltes, sich in situ bildendes Ir/Co-System. Dieses beruht auf dem Prinzip der Selbstorganisation eines Bipyridin-funktionalisierten zyklometallierten Iridium-Photosensibilisators und Cobalt(II)-Ionen, wodurch sich eine supramolekulare Verbindung [(Ir-L-bpy)_n-Co] bildet. (**Abb. 1.13**). In einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Wasser wird in Gegenwart von Triethanolamin als OR eine Umsatzzahl von 20 bezogen auf das Katalysezentrum generiert. Das entspricht nahezu der zehnfachen Aktivität des vergleichbaren MKS (TON = 2,4) bei den gleichen experimentellen Bedingungen.^[68]

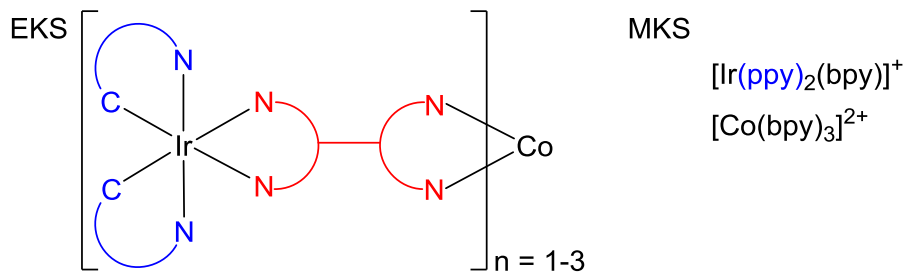


Abb. 1.13: Von Sakai *et al.* publiziertes Ir/Co-EKS und MKS zur Protonenreduktion aus Wasser.^[68]

In den neuesten Arbeiten von ELIAS *et al.* werden zwei weitere Ir/Co-EKS zur Protonenreduktion beschrieben.^[113,114] Die zwei Ir/Co-EKS basieren ebenfalls auf zyklometallierte Iridium(III)-Komplexe, die über einen Brückenliganden mit vollständig delokalisiertem π -Elektronensystem mit einem Cobaloxim-Katalysezentrum verbunden sind. Die von ELIAS *et al.* getesteten EKS weisen Umsatzzahlen für das Iridium-Photozentrum von 224 und 251 auf. Das entspricht Umsatzzahlen von 113 und 126 für den Cobalt-WRK. Die beschriebenen Ir/Co-Systeme katalysieren die Wasserstoffentwicklung in einem Acetonitril/Triethanolgemisch mit einer wässrigen HBF_4 -Lösung als Protonenquelle.^[113,114] Alle vorgestellten supramolekularen Photokatalysatoren auf Cobalt-Basis können hinsichtlich der Aktivität mit den zuvor beschriebenen Ru/Pt-^[65] Ru/Pd-^[40] und Ru/Rh-^[109] Systemen konkurrieren.

Andere Arbeitsgruppen synthetisierten intramolekulare biomimetische Systeme zur Protonenreduktion. HAMMARSTRÖM, ÅKERMARK und SUN entwickelten Ru/Fe-Systeme, in denen der klassische Ruthenium-PS mit einem biomimetischen Modell des aktiven Zentrums der Eisenhydrogenase verbunden ist (**Abb. 1.14**). Jedoch zeigte keines dieser Systeme eine Aktivität als Photokatalysator.^[74,115,116]

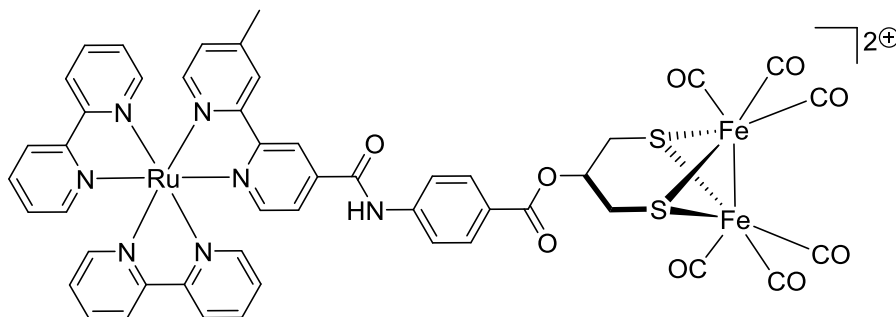


Abb. 1.14: Biomimetisches heterodinukleares System zur Protonenreduktion von ÅKERMARK *et al.*^[116]

Weitere biomimetische Einkomponentensysteme repräsentieren die Verbindung einer Zink-Phorphyrin-Einheit mit dem dinuklearen Schwefel-verbrückten Eisencarbonyl-Komplex. Die Zn/Fe-Verbindungen zeigten zwar erstmals eine Aktivität als biomimetisches System zur Wasserstoffproduktion, jedoch liegen die Umsatzzahlen bei Werten <2 .^[117-119] Auch zahlreiche biomimetische Re/Fe-Systeme zeigten nur eine vernachlässigbar geringe Aktivität in der Wasserstoffentwicklung.^[120]

Zur Aufklärung der Elektronentransferprozesse innerhalb einer heteronuklearen Komplexverbindung wurden im Arbeitskreis von RAU zeitaufgelöste transiente Absorptionsmessungen mit einem Ru/Pt-System durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen eine lichtinduzierte mehrstufige Relaxation, welche auf einen mehrstufigen Elektronentransferprozess vom Ruthenium-Photozentrum zum Platin-Katalysezentrum zurückgeführt werden kann (**Abb. 1.15**). Nach Anregung mit sichtbarem Licht in den $^1\text{MLCT}$ -Zustand findet innerhalb von 0,5 Pikosekunden die Besetzung des $^3\text{MLCT}_{\text{phen}}$ -Zustands statt. Dieser Zustand ist auf der Phenanthrolin-Einheit (phen) des Brückenliganden lokalisiert. Im nächsten Schritt findet ein *intra ligand charge transfer* (ILCT) statt und das Elektron wird innerhalb von 4,2 ps auf die Phenanzin-Einheit (phz) des Brückenliganden transferiert. Als nächstes erfolgt der langsamste Prozess des Elektronentransfers. Es findet ein *ligand zu metal charge transfer* (LMCT) statt und das Elektron wird innerhalb von 320 ps auf die Bipyridin-Platindichloridosphäre übertragen (**Abb. 1.15**).^[121,122]

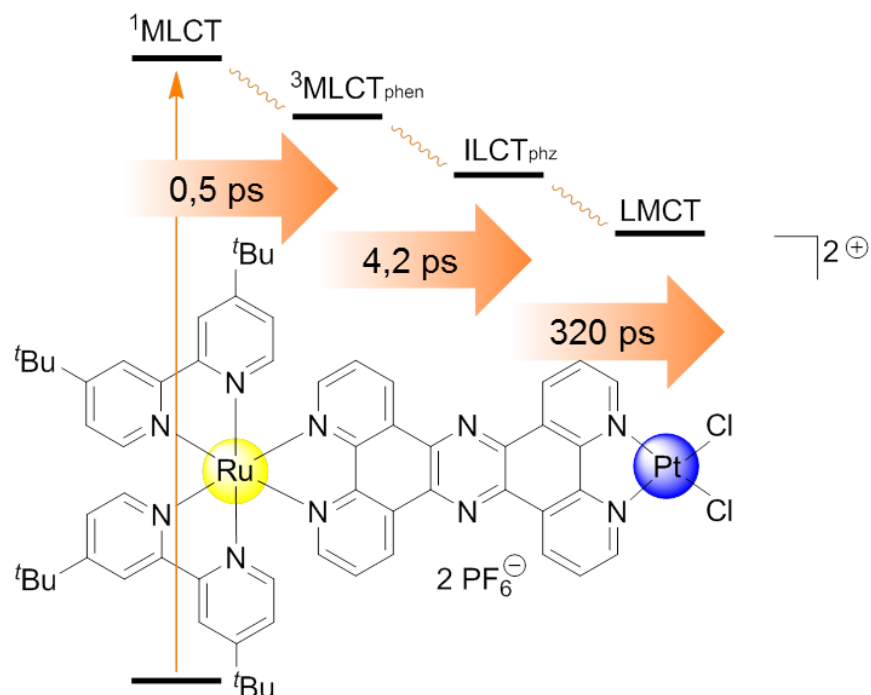


Abb. 1.15: Photoinduzierte intramolekulare Dynamiken in einem Ru/Pt-EKS.

Die Ergebnisse zahlreicher Forschungsgruppen zeigen, dass es prinzipiell möglich ist die Wasserstoffproduktion auch über intramolekulare Photokatalysatoren zu katalysieren. Zusätzlich weisen die getesteten intramolekularen Systeme eine höhere Aktivität im Vergleich mit dem äquivalenten MKS auf.^[68,113,114] Das deutet darauf hin, dass ein gerichteter intramolekularer Elektronentransfer innerhalb des Systems zu einer gezielten Energieübertragung und somit zu einer Effektivitätssteigerung führt. Aufgrund des hohen präparativen Aufwands zur Realisierung von intramolekularen EKS sind bislang bei weiterem nicht so viele EKS bekannt wie MKS. Zur Aufklärung des Katalysemechanismus und der dabei ablaufenden Elektronentransferprozesse bedarf es unbestreitbar weiterer Untersuchungen auf diesem noch sehr jungen Forschungsgebiet.

1.8 Photosensibilisatoren

Die Produktivität eines Photokatalysators beruht in erster Linie auf der Effizienz des Photosensibilisators. Diese wiederum hängt zwangsläufig mit den elektronischen Eigenschaften des Photosensibilisators zusammen. Vor allem die lichtinduzierten elektronischen Dynamiken innerhalb des Systems bestimmen die Effektivität und Selektivität des Photosensibilisators. Im Folgenden werden die lichtinduzierten Elektronentransferprozesse eines Photosensibilisators anhand eines Schemas erläutert (**Abb. 1.16**).

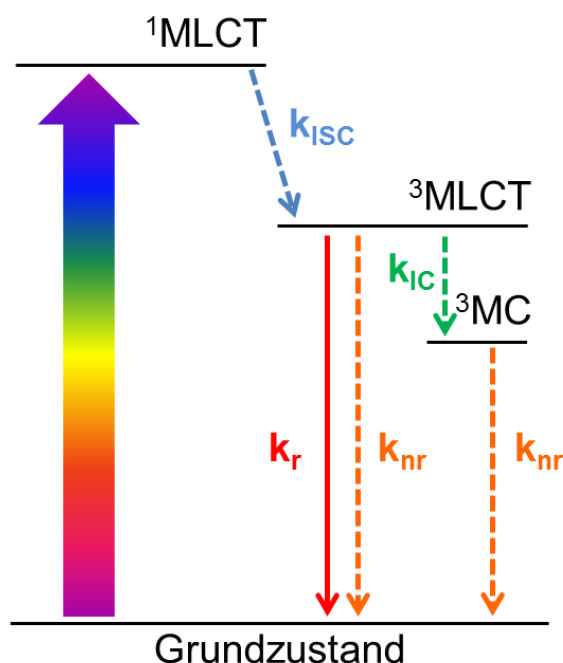


Abb. 1.16: Photoinduzierte Elektronentransferprozesse eines Photosensibilisators.

Durch Anregung des Photosensibilisators mit Licht erfolgt zunächst ein Ladungstransfer vom Grundzustand in den angeregten $^1\text{MLCT}$ -Zustand. Dabei wird ein Elektron aus einem metallzentrierten bindenden Orbital in ein antibindendes Ligandenorbital

übertragen ($d \rightarrow \pi^*$). Aus dem angeregten $^1\text{MLCT}$ -Zustand wird das Elektron über ein *intersystem crossing* (ISC) in einen energieärmeren Zustand übertragen, wobei der $^3\text{MLCT}$ -Zustand populierte wird. Aus diesem $^3\text{MLCT}$ -Zustand heraus können unterschiedliche Elektronenübertragungsreaktionen folgen. Zum einen kann das Elektron an einen geeigneten Reaktionspartner übertragen werden. Zum anderen kann eine thermische Relaxation erfolgen, wobei das Elektron über *internal conversion* (IC) in einen energienahen ^3MC -Zustand transferiert wird. Aus dem ^3MC -Zustand erfolgt eine strahlungslose Deaktivierung in den Grundzustand. Darüberhinaus kann vom $^3\text{MLCT}$ -Zustand eine Relaxierung entweder über strahlungslose (nr, non radiative) oder strahlende (r, radiative) Deaktivierung zurück in den Grundzustand erfolgen.^[95] Die Lebensdauer des angeregten $^3\text{MLCT}$ -Zustands und die Energiedifferenzen der Orbitale sind demnach entscheidend für die ablaufenden Redoxprozesse am Photosensibilisator. Für die Effektivität eines Photosensibilisators ist es demzufolge erstrebenswert, wenn die Elektronenübertragung an einen Reaktionspartner wesentlich schneller abläuft als die störenden Deaktivierungsprozesse.^[52,53,123-129]

Ob die nachfolgende Elektronenübertragung an den Reaktionspartner durch einen oxidativen oder reduktiven Löschprozess des angeregten Photosensibilisators abläuft, hängt stark von der Art und Konzentration der verfügbaren Redoxpartner ab. Am Beispiel des klassischen Ruthenium-PS $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ soll es wie folgt erklärt werden. Der angeregte Zustand kann als ein Ru(III)-Zentrum mit einem reduzierten anionischen Bipyridin-Radikal als Ligand bezeichnet werden. Da sich das Elektron im π^* -Orbital des Bipyridin-Liganden befindet, stellt der Komplex in dem angeregten Zustand ein starkes Reduktionsmittel dar ($E_0 = -0,86$ vs. NHE). Zugleich kann dieser angeregte Zustand aufgrund des unbesetzten d -Orbitals am Ru-Zentrum aber auch stark oxidierend wirken ($E_0 = 0,84$ vs. NHE).^[85,130] Erfolgt die Besetzung des d -Orbitals vor der Weitergabe des Elektrons aus dem π^* -Orbital, so handelt es sich um einen reduktiven Löschprozess des angeregten Zustands. Wird das Elektron hingegen zuerst weitergegeben, so wird der angeregte Zustand oxidativ gequenched.

Durch eine umfassende spektroskopische Charakterisierung von Photosensibilisatoren lassen sich die physikochemischen Eigenschaften der Komplexe in Verbindung mit der Ligandenstruktur bringen. Mit den Kenntnissen über den Einfluss der Ligandenstruktur lässt sich durch Modifikation der Liganden die LFSE (*Ligandenfeldstabilisierungsenergie*) und die damit verbundenen elektronischen Zustände im System gezielt beeinflussen und hinsichtlich einer höheren Effizienz des Photosensibilisators steuern. Zyklometallierte Iridium(III)-Komplexe eignen sich besonders gut als Photosensibilisatoren, weil sie eine hohe LFSE aufweisen und dadurch die ungünstige

thermische Relaxation auf den 3MC -Zustand mit nachfolgendem strahlungsfreiem Zerfall vermieden wird.^[53] Darüberhinaus wird vermutet, dass die hohe Effizienz von Iridium(III)-Komplexen auf ein schnelleres reduktives Quenchen im Vergleich zu Ruthenium-Komplexen beruht.^[53,73]

Kapitel 2

2 ZIELSETZUNG

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit war die Darstellung neuer effizienter Photokatalysatoren zur reduktiven Wasserspaltung. Dabei werden folgende Ergebnisse angestrebt:

Zunächst sollte eine systematische Reihe von neuen Iridium(III)-Komplexen (**Abb. 2.1**) synthetisiert und umfassend durch spektroskopische Methoden charakterisiert werden. Die Iridium-Komplexe sollten als Photosensibilisatoren in der lichtinduzierten Wasserreduktion eingesetzt werden. Die Ergebnisse der physikalischen und katalytischen Messungen sollten im Hinblick auf eine Ligand-Aktivitäts-Korrelation untersucht werden.

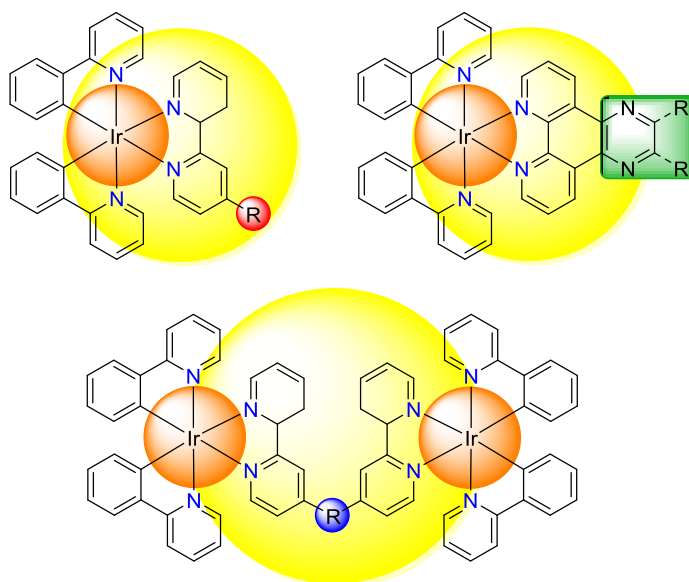


Abb. 2.1: Geplante zu synthetisierende Iridium(III)-Photosensibilisatoren. Iridium-Komplexe mit substituierten 2,2'-Bipyridin-Liganden (oben links), 1,10-Phenanthrolin-Liganden (oben rechts) und homodinukleare Iridium(III)-Komplexe (unten).

Weiterhin sollten im Sinne der Nachhaltigkeit Photokatalysator-Systeme auf der Basis von unedlen Metallkatalysatoren synthetisiert werden. Aufgrund der literaturbekannten überragenden Effektivität von Iridium-Photosensibilisatoren sollten auch hierbei zyklometallierte Ir(III)-Komplexe das Photozentrum der Systeme darstellen. Das katalytische Zentrum der Photokatalysatoren sollte durch die unedlen Metalle Cobalt und Eisen gebildet werden. Hierbei sollten zunächst Mehrkomponentensysteme, wobei Photo- und Katalysezentrum nicht miteinander verbunden sind, synthetisiert werden. Weiterhin sollten die Komponenten zusätzlich über einen organischen Elektronenleiter zu den analogen Einkomponentensystemen verbrückt werden.

Dadurch soll ein gerichteter Elektronentransfer vom Photo- zum Katalysezentrum generiert werden, wodurch die Effizienz des Photokatalysators beeinflusst werden könnte. Anknüpfend an die Arbeiten von BELLER *et al.*, welche zum einen belegen, dass die Effektivität von Eisencarbonyl-Komplexen durch Zugabe von Phosphan-Liganden gesteigert wird und zum anderen die Bildung einer aktiven Phosphor-kordinierten Eisenspezies nachgewiesen, ist eine essentielle Anforderung an das Iridium/Eisen-System eine PNP-Koordinationsphäre für das Eisenzentrum (**Abb. 2.2**).

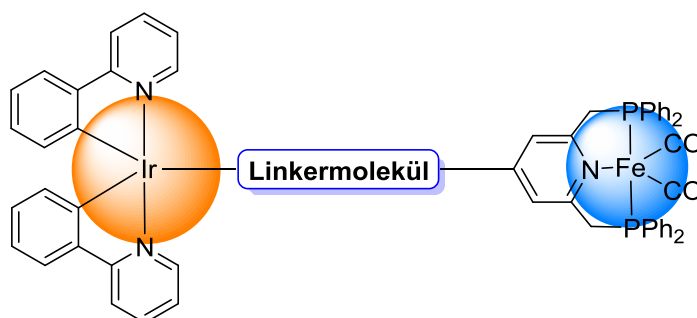


Abb. 2.2: Geplante zu synthetisierende heterodinukleare Ir/Fe-Verbindung.

Die zu synthetisierenden Iridium/Cobalt-Ein- und Mehrkomponentensysteme sollten aufgrund ihrer nachgewiesenen hohen katalytischen Aktivität ein Cobaloxim-Katalysezentrum aufweisen (**Abb. 2.3**).

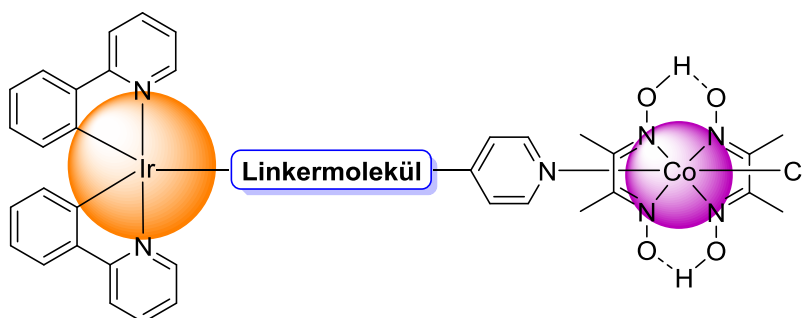


Abb. 2.3: Geplante zu synthetisierende heterodinukleare Ir/Co-Verbindung.

Die Charakterisierung aller erhaltenen Verbindungen erfolgt durch spektroskopische Methoden, cyclovoltammetrische Messungen und nach Möglichkeit durch Röntgenstrukturanalyse. Im weiteren Verlauf sollten die synthetisierten Ein- und Mehrkomponentensysteme als Photokatalysatoren in der Protonenreduktion eingesetzt werden. Die Ergebnisse der experimentellen Messungen und der Vergleich der katalytischen Effektivität von Ein- und Mehrkomponentensystemen in der lichtinduzierten Protonenreduktion sollen neue Einblicke in die katalytische Reaktivität von molekularen Photokatalysatoren liefern.

Kapitel 3

3 GLIEDERUNG

Der Ergebnisteil der vorliegenden Arbeit ist thematisch in zwei Abschnitte eingeteilt. Im ersten Teil der Diskussion (**Kap. 4-8**) liegt der Schwerpunkt auf der Synthese und Charakterisierung von molekularen Metallkomplexen zur photokatalytischen Protonenreduktion. Dieser Abschnitt lässt sich unterteilen in die Synthese von Mehrkomponentensystemen **MKS** (**Kap. 4, 5, 6**) und Einkomponentensystemen **EKS** (**Kap. 7, 8**).





Abb. 3.1: Mehr- und Einkomponentensysteme schematisch dargestellt.

Kap. 4 beinhaltet die Synthese und umfangreiche Charakterisierung von Iridium(III)-Photosensibilisatoren (PS). In **Kap. 5** und **Kap. 6** wird die Synthese und Charakterisierung von Wasserreduktionskatalysatoren (WRK) auf Eisen- und Cobaltbasis erläutert. In **Kap. 7** und **Kap. 8** wird die Entwicklung und detaillierte Synthese von bimetallicen heteronuklearen Einkomponentensystemen beschrieben, welche die Vereinigung der zuvor diskutierten Iridium-Photosensibilisatoren und Eisen- (**Kap. 7**) oder Cobalt-Wasserreduktionskatalysatoren (**Kap. 8**) darstellen.

Die Anwendung der zuvor generierten Systeme ist Gegenstand des zweiten Teils der Diskussion (**Kap. 9-11**). Dieser anwendungsorientierte Abschnitt beinhaltet den Einsatz der entwickelten Ein- und Mehrkomponentensysteme in der photokatalytischen Wasserreduktion als molekulare Photokatalysatoren.

Die Gliederung der **Kap. 9-11** ist im Gegensatz zu den vorherigen Kapiteln nicht in Ein- und Mehrkomponentensysteme aufgeteilt, sondern berücksichtigt die Zusammensetzung der Systeme bezüglich des Wasserreduktionskatalysatorzentrums. Dabei werden in **Kap. 9** Mehrkomponentensysteme bestehend aus Iridium-PS und Platin-WRK als Wasserspaltungssysteme getestet. **Kap. 10** und **Kap. 11** beinhalten die Ergebnisse der Wasserspaltungsexperimente mit Mehr- und Einkomponentensystemen unter Verwendung von Eisen-WRKs (**10**) und Cobalt-WRKs (**11**).

Tab. 3.1: Gliederung der Diskussion.

		System	Kapitel
Entwicklung, Synthese, Charakterisierung	MKS 	Iridium-PS	4
		Eisen-WRK	5
		Cobalt-WRK	6
	EKS 	Iridium-Eisen-EKS	7
		Iridium-Cobalt-EKS	8
Anwendung Wasserspaltung	MKS	Iridium-PS / Platin-WRK	9
	MKS / EKS	Iridium-PS / Eisen-WRK	10
		Iridium-PS / Cobalt-WRK	11

4 DARSTELLUNG VON IRIIDIUM-PHOTOSENSIBILISATOREN

4.1 Synthetische Aspekte

Ausgehend von dem literaturbekannten und umfassend charakterisiertem Iridium(III)-Komplex, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ (ppy = 2-Phenylpyridin, bpy = 2,2'-Bipyridin) wurde durch Modifikation des NN-Liganden eine systematische Reihe von Iridium(III)-Komplexen der Struktur $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NN})]\text{PF}_6$ (NN = funktionalisierter bidentater NN-Ligand) synthetisiert. Es wurden zusätzlich zum bereits publizierten $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ Komplex vier Iridium-Komplexe mit einem in Position 4 modifiziertem 2,2'-Bipyridin-Liganden synthetisiert: $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-br})]\text{PF}_6$, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-OH})]\text{PF}_6$, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-ph})]\text{PF}_6$ und $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-ph-br})]\text{PF}_6$ (**Abb. 4.1**).

Darüber hinaus wurden sechs Iridiumkomplexe erhalten, welche ein 1,10-Phenanthrolin-Derivat als bidentaten NN-Liganden aufweisen: $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dpq})]\text{PF}_6$, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dppz})]\text{PF}_6$, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dppz-br})]\text{PF}_6$, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dppz-br}_2)]\text{PF}_6$, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dppz-ph})]\text{PF}_6$, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dppz-ph}_2)]\text{PF}_6$ (**Abb. 4.1**).

Im Folgenden wird bei der Benennung der Iridium-Komplexe mit der Struktur $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NN})]\text{PF}_6$ ausschließlich die abgekürzte Bezeichnung **Ir-NN** verwendet. In (**Abb. 4.1**) sind alle synthetisierten Iridium(III)-Komplexe dargestellt. Bei der Diskussion der synthetisierten Iridium(III)-Komplexe werden in der gesamten Arbeit die Komplexe **Ir-bpy**, **Ir-bpy-br**, **Ir-bpy-OH**, **Ir-bpy-ph** und **Ir-bpy-ph-br** als die Ir-bpy-Komplexe bezeichnet. Im Gegensatz dazu werden die Komplexe mit dem dppz-Grundgerüst, **Ir-dppz**, **Ir-dppz-br**, **Ir-dppz-br₂**, **Ir-dppz-ph** und **Ir-dppz-ph₂** als die Ir-dppz-Komplexe bezeichnet.

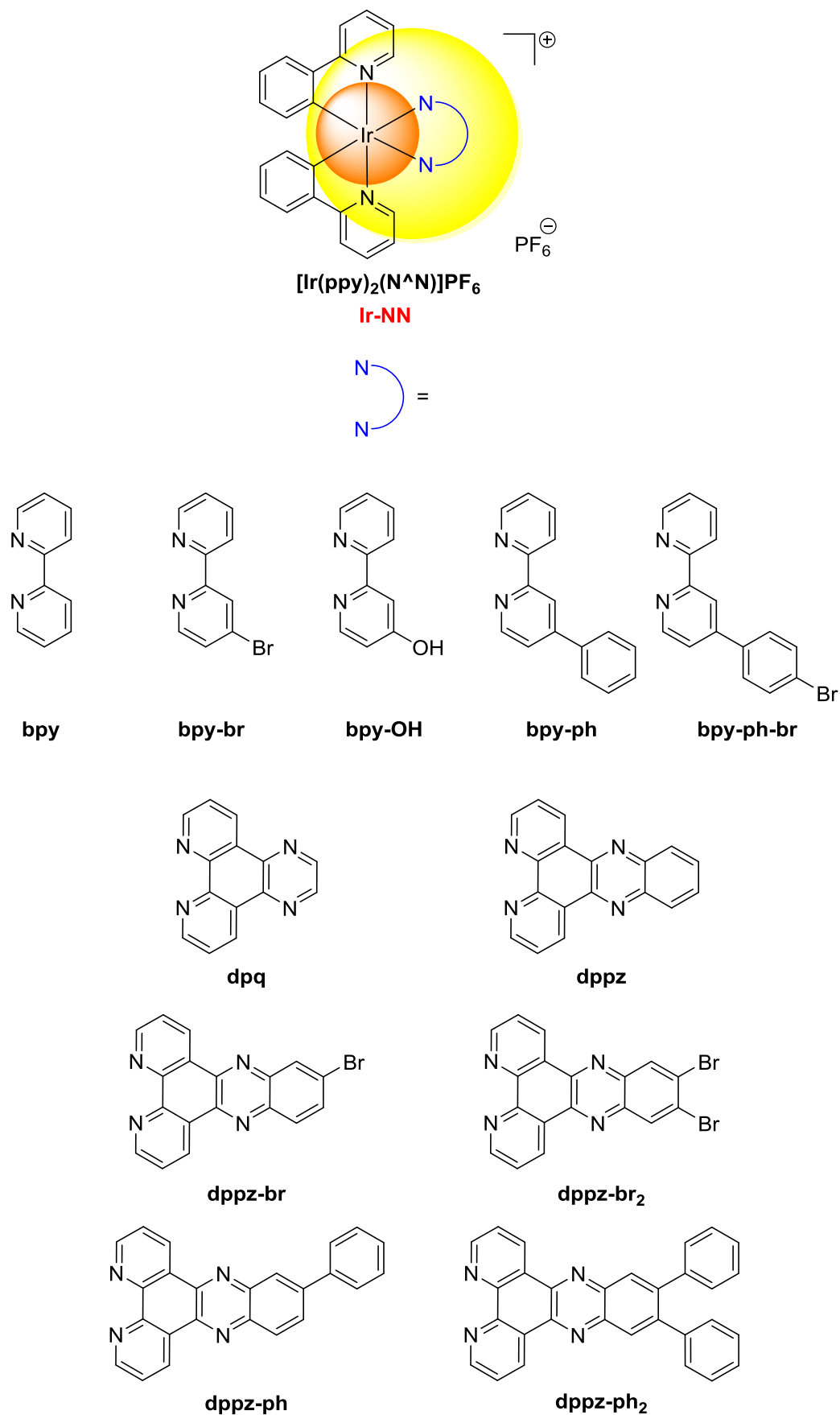


Abb. 4.1: Synthetisierte mononukleare Iridium(III)-Komplexe.

Nachfolgend wird die Synthesestrategie zur Gewinnung der modifizierten 2,2'-Bipyridin-Liganden erläutert (**Abb. 4.2**).

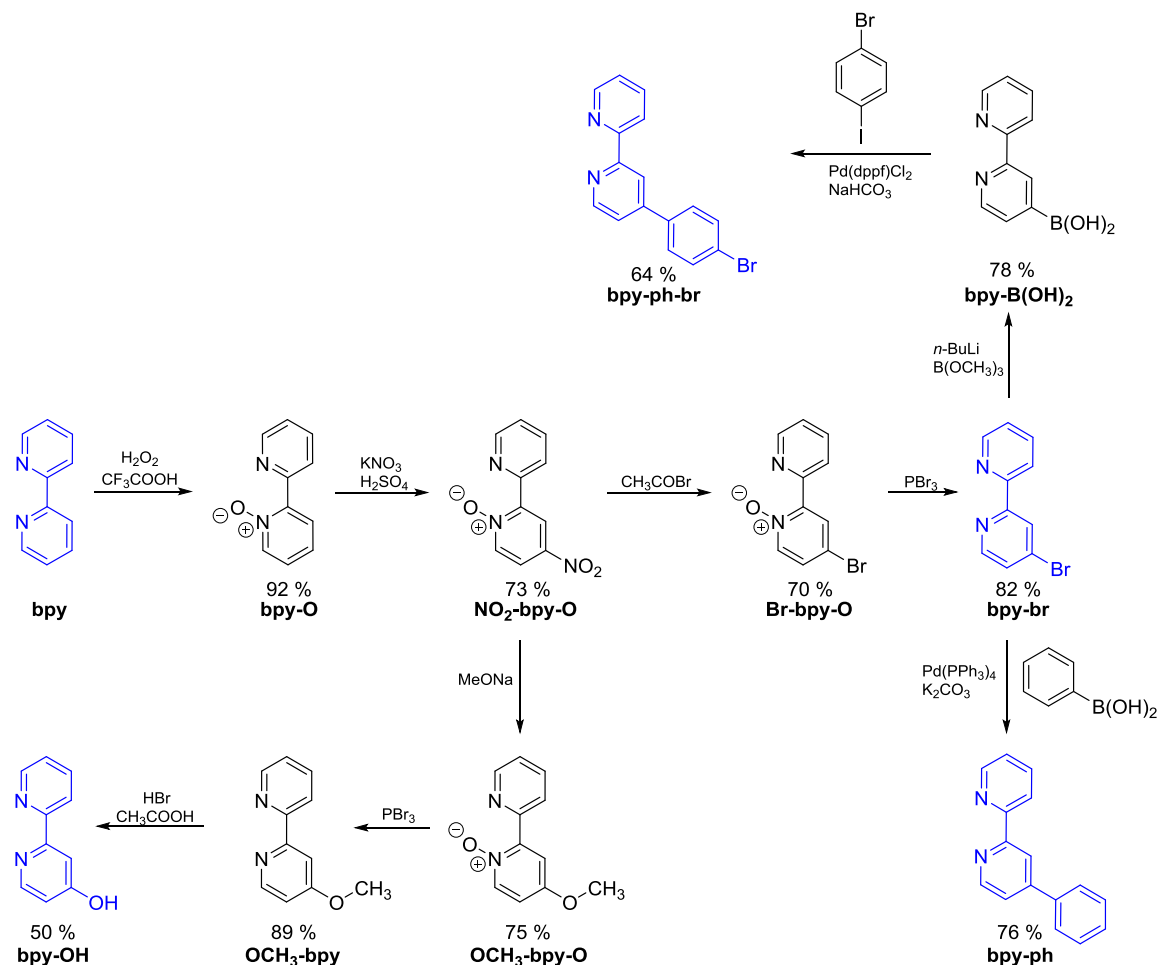


Abb. 4.2: Synthese der Liganden **bpy-br**, **bpy-OH**, **bpy-ph** und **bpy-ph-br** ausgehend von 2,2'-Bipyridin **bpy**.

Ausgehend von 2,2'-Bipyridin **bpy** wird über eine vierstufige Syntheseroute 4-Brom-2,2'-Bipyridin **bpy-br** erhalten. Dabei wird zunächst 2,2'-Bipyridin unter Verwendung von Wasserstoffperoxid und Trifluoressigsäure zu [2,2'-Bipyridin]-1-Oxid **bpy-O** oxidiert und im nächsten Schritt in Position vier nitriert, wodurch **NO₂-bpy-O** gewonnen wird. Anschließend wird die eingeführte Nitrogruppe durch die Umsetzung mit Acetylbromid gegen Brom substituiert, wobei **Br-bpy-O** generiert werden kann. Durch die Reaktion des Zwischenproduktes **Br-bpy-O** mit Phosphortribromid wird der Stickstoff zurück zum Pyridin-Derivat reduziert, wodurch der Ligand 4-Brom-2,2'-Bipyridin **bpy-br** ausgehend von 2,2'-Bipyridin mit einer Gesamtausbeute von 38 % erhalten wird. Über eine Palladium-katalysierte *Suzuki*-Kupplung von **bpy-br** mit Phenylboronsäure wird der Ligand **bpy-ph** gewonnen.

Durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium wird ausgehend von **bpy-br** das korrespondierende Lithiumorganyl generiert und durch Reaktion mit Trimethylborat wird die Organoboronsäure **bpy-B(OH)₂** erhalten. Der Ligand **bpy-ph-br** wird durch eine Kupplungsreaktion mit 4-Brom-1-Iodbenzol erzielt.

Der Ligand **bpy-OH** wird ebenfalls über eine vierstufige Synthese ausgehend von 2,2'-Bipyridin erhalten (**Abb. 4.2**). Nach einer Vorschrift von PALOMO *et al.*^[131] wird durch eine Reaktion des Zwischenproduktes **NO₂-bpy-O** mit Natriummethanolat die Nitrogruppe durch eine Methoxygruppe substituiert. Das dabei erhaltene Zwischenprodukt **OCH₃-bpy-O** wird mit Phosphortribromid zu der Verbindung **OCH₃-bpy** reduziert. Die Protonierung des Sauerstoffatoms von **OCH₃-bpy** zur Hydroxygruppe gelingt mit der sehr starken Säure Bromwasserstoff in Essigsäure als Lösungsmittel. Folglich wird der Ligand **bpy-OH** ausgehend von 2,2'-Bipyridin mit einer Gesamtausbeute von 23 % hergestellt.

Die Darstellung der Liganden Dipyrido[3,2-d:2',3'-f]Quinoxalin **dpq**^[132] und Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]Phenazin **dppz**^[133] (**Abb. 4.3**) ist in der Literatur beschrieben. Zunächst wird ausgehend von 1,10-Phenanthrolin das 1,10-Phenanthrolin-5,6-Dion **phd** mit einer Ausbeute von 65 % hergestellt. Anschließend erfolgt durch eine Kondensationsreaktion mit Ethylendiamin in Methanol die Synthese von Dipyrido[3,2-d:2',3'-f]Quinoxalin **dpq** ebenfalls mit einer Ausbeute von 65 %. Die Kondensationsreaktion von **phd** mit 1,2-Phenylenediamin in Ethanol erzielt das Produkt Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]Phenazin **dppz** in praktisch quantitativer Ausbeute von 97 %.

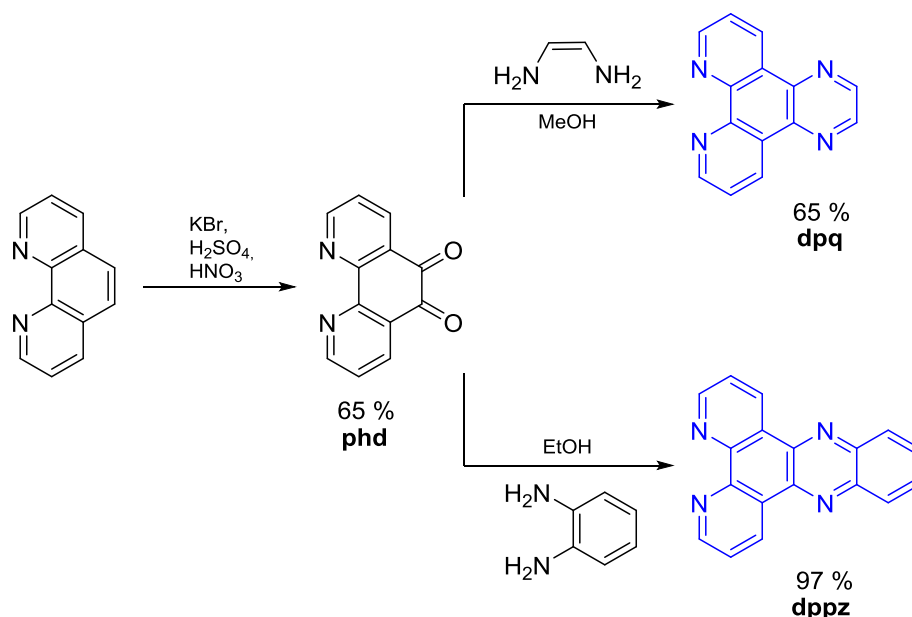


Abb. 4.3: Synthese der Liganden **dpq** und **dppz** ausgehend von 1,10-Phenanthrolin.

Die Liganden **dppz-br**^[134] und **dppz-br₂**^[135] werden nach Literaturangaben ebenfalls durch eine Kondensationsreaktion von 1,10-Phenanthrolin-5,6-Dion **phd** mit 4-Brombenzol-1,2-Diamin bzw. 4,5-Dibrombenzol-1,2-Diamin synthetisiert (**Abb. 4.4**). Die Ausbeuten der Kondensationsreaktionen sind mit 99 % für **dppz-br** und 90 % für **dppz-br₂** nahezu quantitativ und wesentlich höher als in der Literatur.^[134,135] Die Liganden **dppz-ph** und **dppz-ph₂**^[135] werden durch eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von **dppz-br** bzw. **dppz-br₂** mit Phenylboronsäure erhalten.

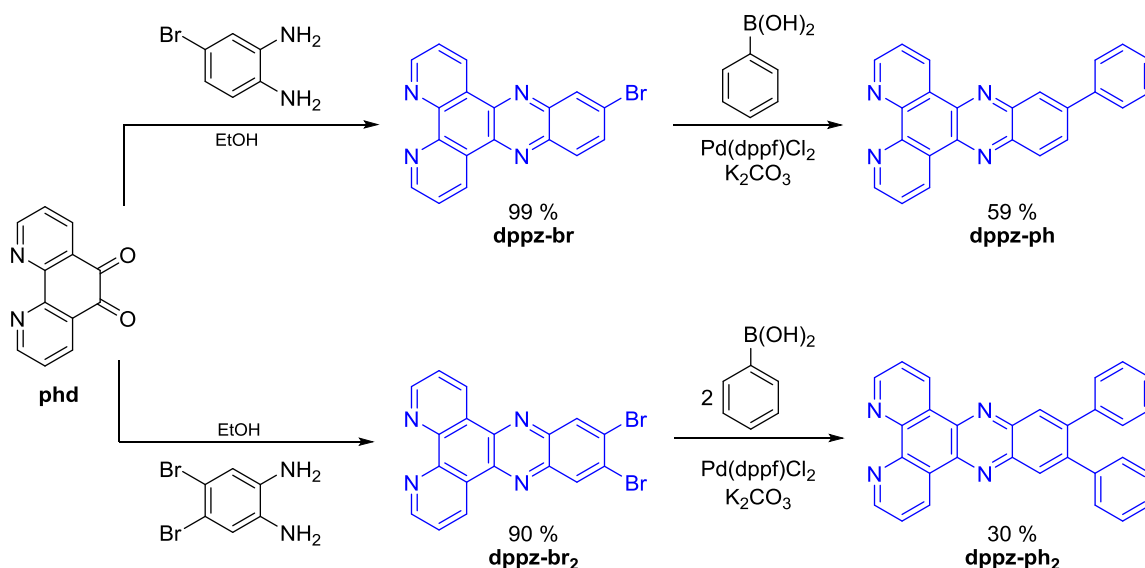


Abb. 4.4: Synthese der Liganden **dppz-br**, **dppz-br**, **dppz-br₂** und **dppz-br₂** ausgehend von 1,10-Phenanthrolin-5,6-Dion **phd**.

Die Darstellung der Iridiumkomplexe erfolgt nach einer allgemein bekannten Synthesevorschrift ausgehend von Iridium(III)-Chlorid Hydrat (**Abb. 4.5**).^[92,136]

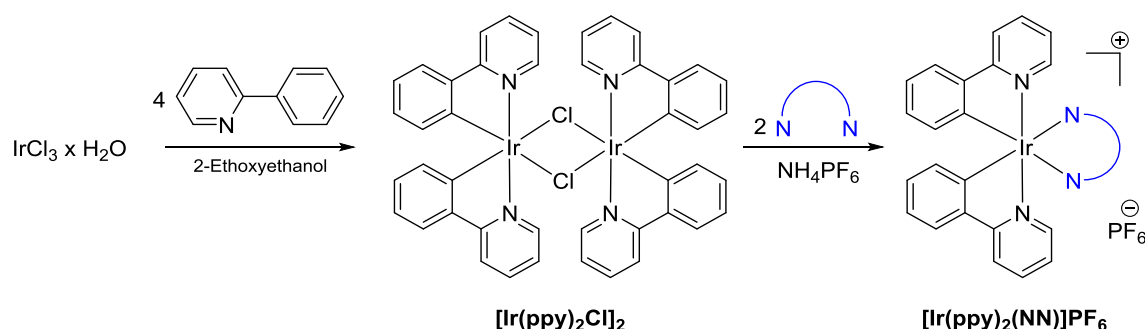


Abb. 4.5: Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Ir(III)-Komplexe.

Durch Umsetzung mit 2-Phenylpyridin wird der dimere Chlorid-verbrückte Iridium(III)-Komplex **[Ir(ppy)₂Cl]₂** in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Die Koordination der synthetisierten NN-Liganden an Iridium gelingt durch Refluxieren von zwei Äquivalenten

des entsprechenden Liganden mit $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$. Als eine bewährte Methode zur Aufreinigung der Komplexe hat sich in dieser Arbeit die säulenchromatographische Trennung über Kieselgel mit Acetonitril und einer wässrigen Kaliumnitrat-Lösung erwiesen.

Zusätzlich zu den in **Abb. 4.1** gezeigten synthetisierten Iridium(III)-Komplexen wurden homodinukleare Systeme dargestellt. In den folgenden Abbildungen ist die Synthese dieser Iridium(III)-Komplexe gezeigt. Zur Darstellung des verbrückenden Liganden **bphb** wird **bpy-br** (**Abb. 4.6**) mit 1,4-Phenyl-Diboronsäure **ph-B₂**, welche zuvor aus 1,4-Dibrom-Benzol generiert worden ist, zur Reaktion gebracht. Dabei werden über eine Palladium-katalysierte *Suzuki*-Kupplung zwischen den Verbindungen **bpy-br** und **ph-B₂** zwei CC-Bindungen geknüpft (**Abb. 4.6**). Die Verbindung **bphb** stellt einen tetradentaten Liganden dar, wobei zwei 2,2'-Bipyridin-Moleküle über eine Phenyl-Einheit miteinander verknüpft sind.

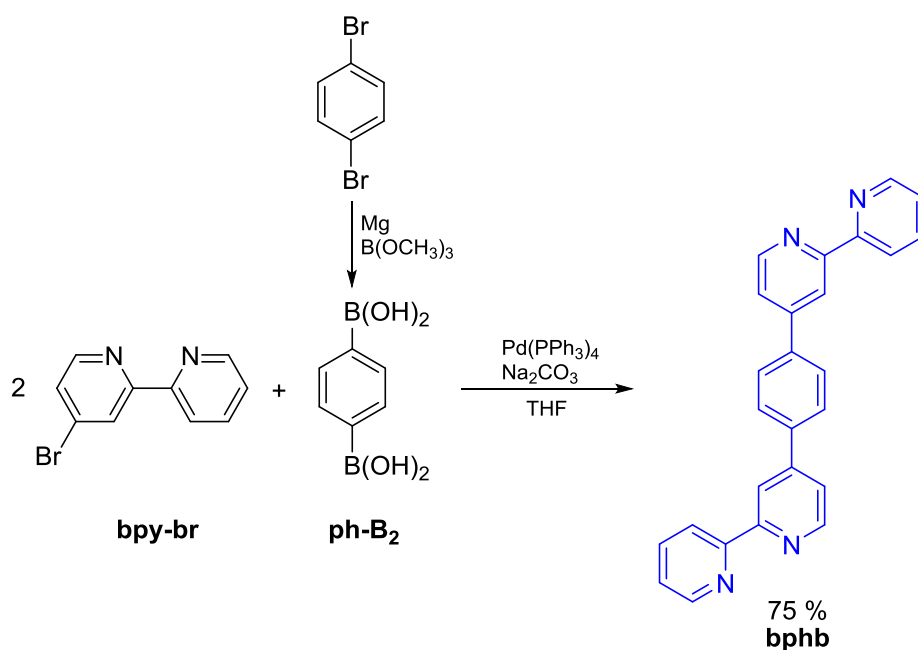


Abb. 4.6: Syntheseweg zur Darstellung des Liganden **bphb**.

Zur Darstellung eines homodinuklearen Sauerstoff-verbrückten Iridium(III)-Komplexes wird ausgehend von dem Komplex **Ir-bpy-br** ein Komplex mit einer weiteren freien Koordinationsstelle gebildet. Dazu wird **Ir-bpy-br** mit dem bidentaten Liganden **bpy-OH** in Acetonitril unter Zugabe von Kaliumcarbonat refluxiert (**Abb. 4.7**). Die Methode durch eine basenvermittelte Reaktion eines koordinierten Halogenaromaten mit einem freien Hydroxy-substituiertem 2,2'-Bipyridin-Liganden sauerstoffverbrückte Pyridin-Derivate zu generieren basiert auf Arbeiten von CONSTABLE *et al.*^[137] Die Synthesestrategie hat sich

durch ihre guten Ausbeuten mit hohen Reinheiten hauptsächlich zur Funktionalisierung von Ruthenium-Komplexen besonders bewährt.^[137-140]

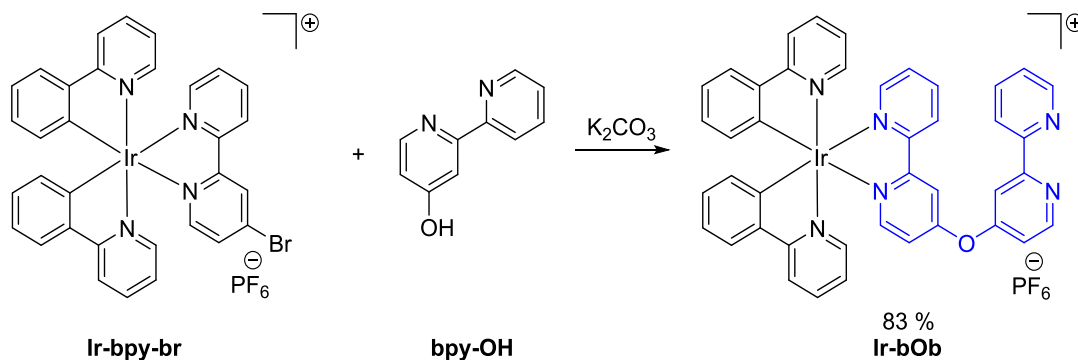


Abb. 4.7: Syntheseweg zur Darstellung der Verbindung **Ir-bOb**.

Die Fertigstellung der dinuklearen Iridium-Komplexe erfolgt nach der gängigen, in diesem Kapitel bereits beschriebenen, Methode (**Abb. 4.8**).

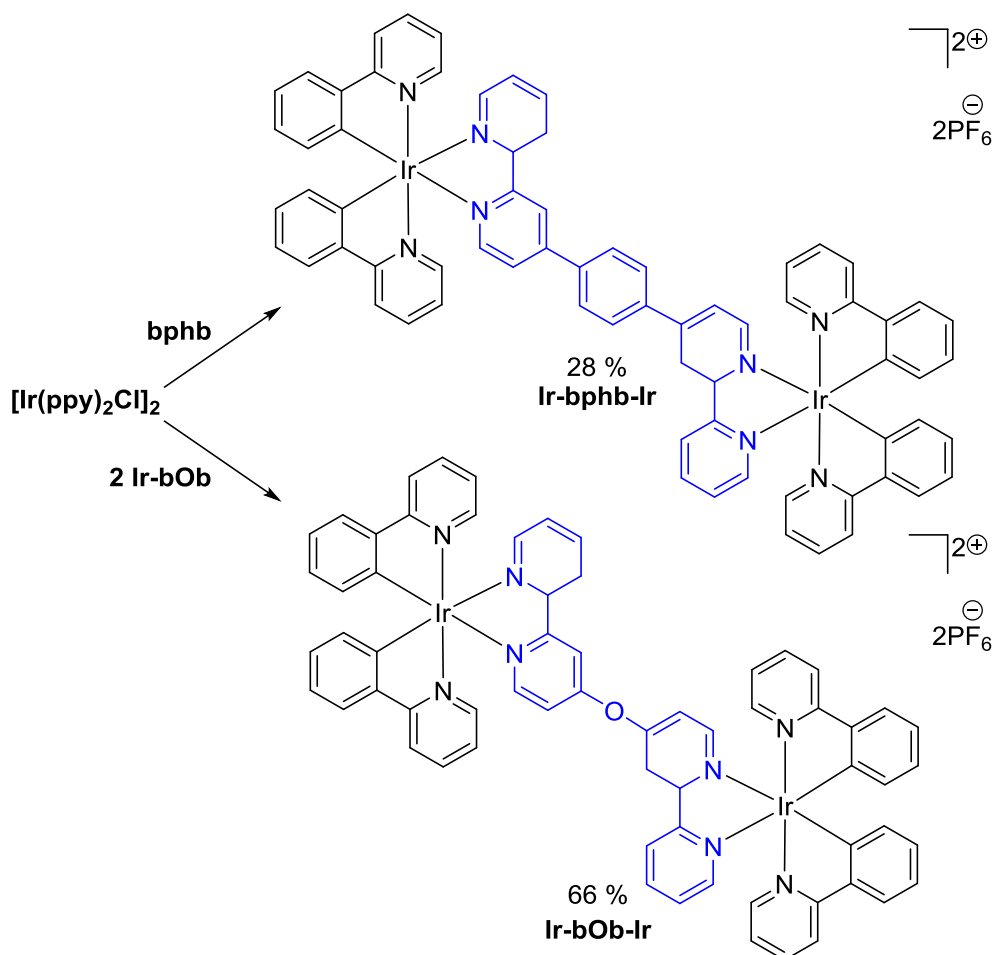


Abb. 4.8: Synthese der homodinuklearen Iridium(III)-Komplexe.

4.2 Kristallstrukturen



Abb. 4.9: Fotoaufnahmen von einigen erhaltenen Kristallen.

Zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten sowohl von einigen Liganden als auch von nahezu allen synthetisierten Iridium(III)-Komplexen erhalten werden. Beispielhaft sind in **Abb. 4.9** einige erhaltene Kristalle gezeigt. Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen der Liganden **bpy-ph-br**, **dppz-br**, **dppz-br₂** und **dppz-ph₂** sind in **Abb. 4.10** und **Abb. 4.11** gezeigt. Die Kristallstrukturen der Verbindungen **dppz-br** und **dppz-br₂** wurden im Rahmen der

Bachelorarbeit von Z. JIANG erhalten.^[141] Die in der **Abb. 4.10** und **Abb. 4.11** dargestellten Verbindungen kristallisieren alle monoklin in der Raumgruppe *Cc* für **bpy-ph-br**, *Pc* **dppz-br** und *P2(1)/c* für die beiden Strukturen **dppz-br₂** und **dppz-ph₂**.

Aufgrund des Grundgerüsts Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (**dppz**), welches den Verbindungen **dppz-br**, **dppz-br₂** und **dppz-ph₂** gemeinsam ist, werden die Molekülstrukturen dieser Liganden miteinander verglichen. Dabei zeigen diese bidentaten NN-Liganden eine vergleichbare Anordnung und keine signifikanten Unterschiede in ihrer Molekülstruktur. Die dppz-Ebene liegt, hervorgerufen durch das ausgedehnte delokalisierte π -System, bei allen Verbindungen nahezu planar vor. Bei der Verbindung **dppz-ph₂** drehen die Phenyl-Substituenten aufgrund sterischen Anspruches aus der Ebene heraus, wobei diese 41° und 59° gegen die dppz-Ebene verdrillt sind. In der Molekülstruktur des Liganden **bpy-ph-br** stehen die Stickstoffatome der Bipyridin-Einheit *trans* zueinander. Die gesamte Molekülstruktur weist ebenfalls ein hohes Maß an Planarität auf. Der Diederwinkel zwischen der Phenyl-Einheit und der Bipyridin-Einheit beträgt nur 20° .

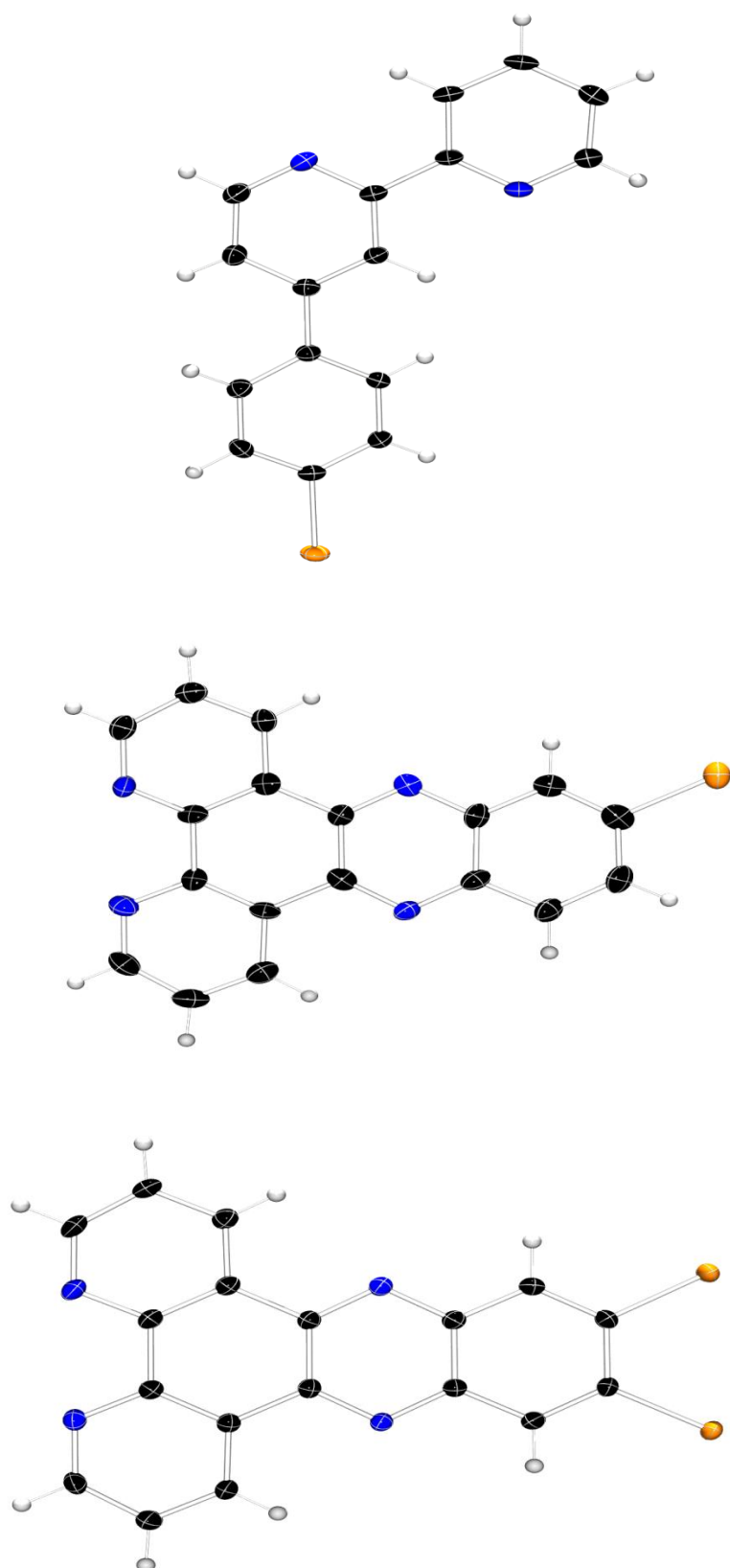


Abb. 4.10: Molekülstrukturen der Liganden **bpy-ph-br**, **dppz-br** und **dppz-br₂** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

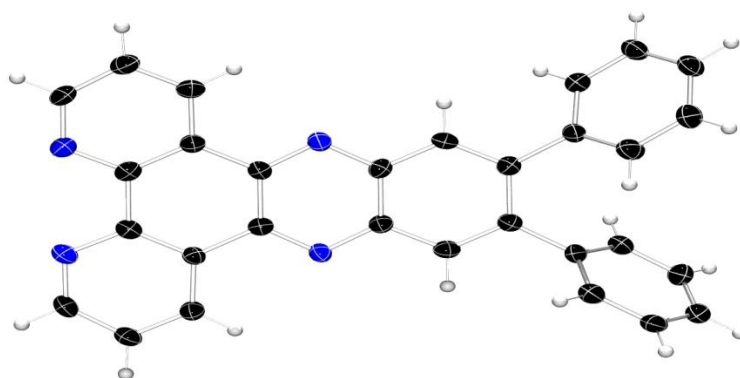


Abb. 4.11: Molekülstruktur des Liganden **dppz-ph₂** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Im Folgenden werden die Molekülstrukturen der Iridium-Komplexe **Ir-bpy**, **Ir-bpy-br** und **Ir-bpy-ph-br** diskutiert, welche in der **Abb. 4.12** gezeigt sind. Wichtige ausgewählte Strukturparameter sind in **Tab. 4.1** zusammengefasst. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Moleküle konnten durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine nahezu gesättigte Acetonitril-Lösung der entsprechenden Verbindung erhalten werden. Die Molekülstruktur der Verbindung **Ir-bpy** ist literaturbekannt.^[142] Beim Vergleich der Strukturparameter der 2,2'-Bipyridin-basierten Iridium-Komplexe dient der Komplex **Ir-bpy** daher als Standard. **Ir-bpy** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2(1)/c$ mit acht Einheiten pro Elementarzelle. **Ir-bpy-br** kristallisiert ebenfalls monoklin in der Raumgruppe $P2(1)/n$ mit vier Einheiten pro Elementarzelle. Wie aus der **Abb. 4.12** zu entnehmen ist, ist das Brom-Atom zwischen zwei Positionen mit einem jeweiligen Besetzungsfaktor von 0,931(1) und 0,969(1) fehlgeordnet. Ein zusätzliches fehlgeordnetes Diethylether-Lösungsmittelmolekül wurde mit dem *SQUEEZE*-Programm entfernt. Die Verbindung **Ir-bpy-ph-br** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit acht Einheiten pro Elementarzelle.

Die erhaltenen Daten stimmen sehr gut mit den Literaturwerten für **Ir-bpy** überein.^[142] Das zentrale Iridium der einkernigen Komplexkationen von **Ir-bpy**, **Ir-bpy-br** und **Ir-bpy-ph-br** ist oktaedrisch von zwei 2-Phenylpyridin-Liganden und einem 2,2'-Bipyridin-Liganden koordiniert. Die oktaedrische Koordinationsgeometrie ist bekannt für Iridium(III)-Komplexe.^[105,142,143] Eine äquatoriale CCNN-Ebene wird durch die zwei N-Donorfunktionen des Bipyridin-Liganden und zwei C-Donor-Funktionen der 2-Phenylpyridin-Liganden gebildet. In axialer Position dazu stehen die N-Donorfunktionen der 2-Phenylpyridin-Liganden. Die Iridium-Kohlenstoff-Bindungen sind in allen Komplexen zueinander *cis* angeordnet. Die Ir-C-Bindung ist in allen Komplex-Kationen gleich lang und liegt zwischen 2,007(7) und 2,018(4) Å.

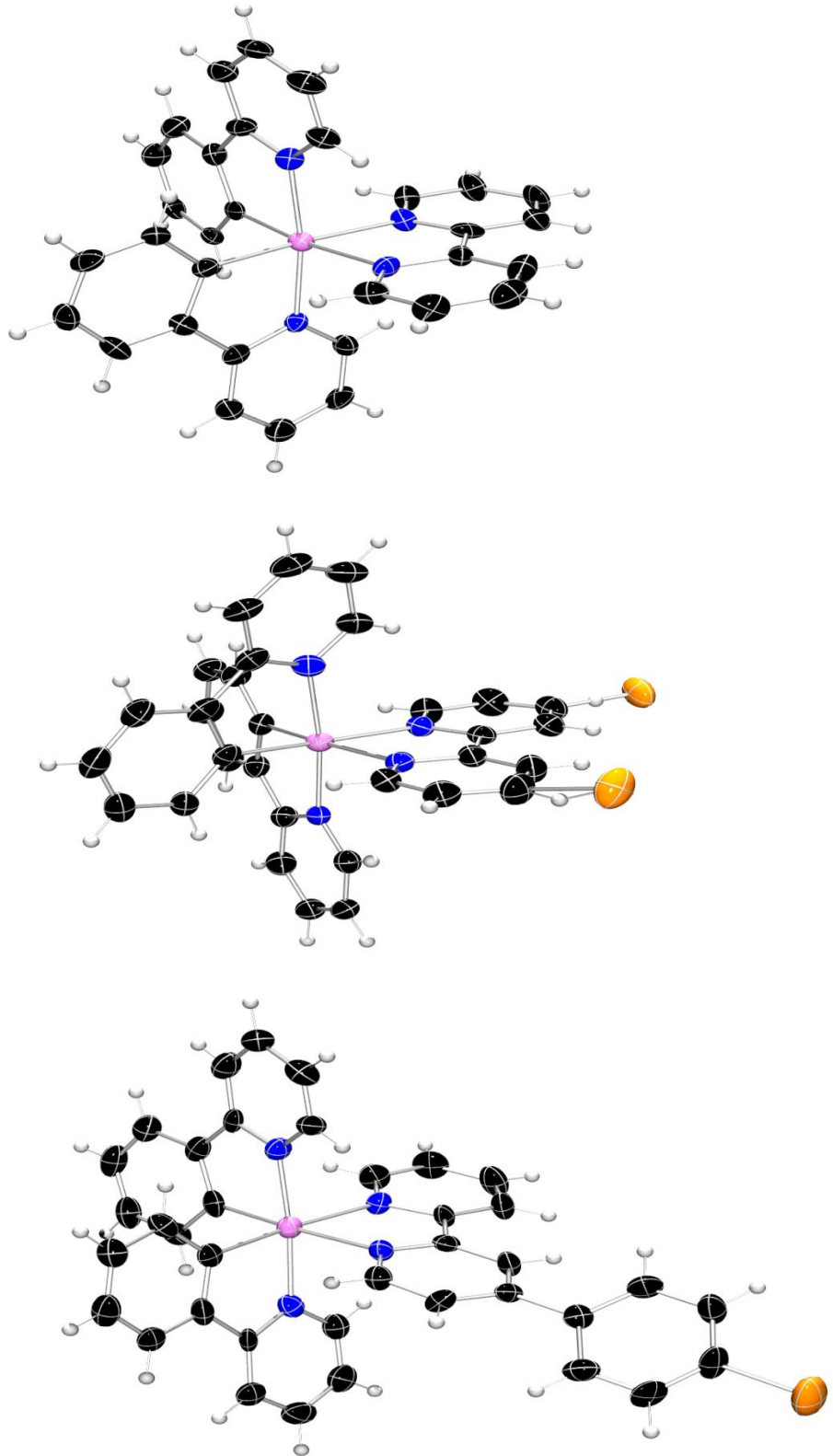


Abb. 4.12: Molekülstrukturen der Iridium-Komplex-Kationen von **Ir-bpy**, **Ir-bpy-br** und **Ir-bpy-ph-br** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Bindung zwischen des zentralen Iridium-Atoms und des N-Atoms der Bipyridin-Einheit (Ir-N_{bpy}) liegt im Bereich von 2,133(4) und 2,154(5) Å und ist damit wesentlich länger als die Bindung zwischen Iridium und dem N-Atom des 2-Phenylpyridin-Liganden (Ir-N_{ppy}), welche zwischen 2,031(3) und 2,062(5) Å liegt. Das lässt sich durch den Einfluss der in *trans*-Position stehenden starken Kohlenstoff-Donatoren begründen. Durch die negative Ladung am Phenylpyridin sind die Kohlenstoffatome Elektronendonatoren und üben einen sehr starken elektronenschiebenden Effekt auf das Iridiumzentrum aus. Dadurch kommt es zu einer geringen Schwächung der Bindung zwischen Iridium und der dazu *trans*-stehenden Stickstoffatome (Ir-N_{bpy}).^[144] Der Bisswinkel der Phenylpyridin-Liganden liegt bei allen Komplexen bei etwa 80° und ist größer als der Bisswinkel des Bipyridin-Liganden, welcher zwischen 76,1(2)° und 76,90(14)° liegt. Durch den gestauchten Bisswinkel des Bipyridin-Liganden werden die übrigen Bindungswinkel in der entsprechenden äquatorialen Ebene aufgeweitet und weichen von 90° ab. Entlang der Achsen liegen die Bindungswinkel ($\text{N}_{\text{ppy}}\text{-Ir-N}_{\text{ppy}}$) und ($\text{N}_{\text{bpy}}\text{-Ir-C}$) bei den diskutierten Komplexen zwischen 170,69(16)° und 175,7(2)°. Die Koordinationsgeometrie des zentralen Iridium-Ions weicht von den Werten eines idealen Oktaeders ab. Die Komplex-Kationen von **Ir-bpy**, **Ir-bpy-br** und **Ir-bpy-ph-br** liegen somit in einer leicht verzerrten oktaedrischen Geometrie vor.

Tab. 4.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der in **Abb. 4.11** gezeigten Iridium-Komplex-Kationen.

	Ir-bpy	Ir-bpy-br	Ir-bpy-ph-br
	Bindungslänge [Å]		
Ir-C	2,017(6)	2,015(4)	2,007(7)
	2,008(5)	2,018(4)	2,010(7)
Ir-N_{ppy}	2,062(5)	2,031(3)	2,033(6)
	2,047(5)	2,054(4)	2,050(6)
Ir-N_{bpy}	2,136(5)	2,142(3)	2,154(5)
	2,133(4)	2,141(4)	2,142(6)
	Bindungswinkel [°]		
N_{ppy}-Ir-N_{ppy}	171,96(19)	173,49(14)	174,4(2)
N_{bpy}-Ir-C	175,7(2)	174,52(16)	174,3(3)
	171,8(2)	170,69(16)	174,3(2)
N_{bpy}-Ir-N_{bpy}	76,54(19)	76,90(14)	76,1(2)
N_{ppy}-Ir-C	80,3(2)	80,08(17)	79,5(3)
	80,6(2)	80,36(16)	79,8(3)

In der **Abb. 4.13** und **Abb. 4.14** sind die Molekülstrukturen der Komplex-Kationen der Iridium-Komplexe **Ir-dpq**, **Ir-dppz-br** und **Ir-dppz-br₂** gezeigt. **Ir-dpq** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Fddd* mit 15 Einheiten pro Elementarzelle. Bei der Strukturbestimmung wurde ein fehlgeordnetes Acetonitril-Lösungsmittelmolekül durch das *SQUEEZE*-Programm entfernt.

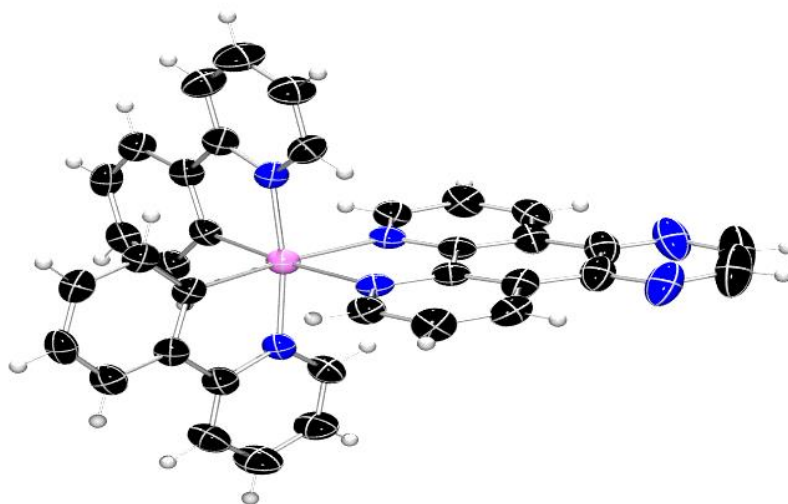


Abb. 4.13: Molekülstruktur des Iridium-Komplex-Kations von **Ir-dpq** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Verbindung **Ir-dppz-br** kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P-1* mit 2 Einheiten pro Elementarzelle. Bei dem Iridium-Komplex **Ir-dppz-br₂** ist eine monokline Kristallisation in der Raumgruppe *P2(1)/c* mit 4 Einheiten pro Elementarzelle erfolgt. Die Kristallstruktur von **Ir-dppz-br₂** wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Z. JIANG erhalten.^[141]

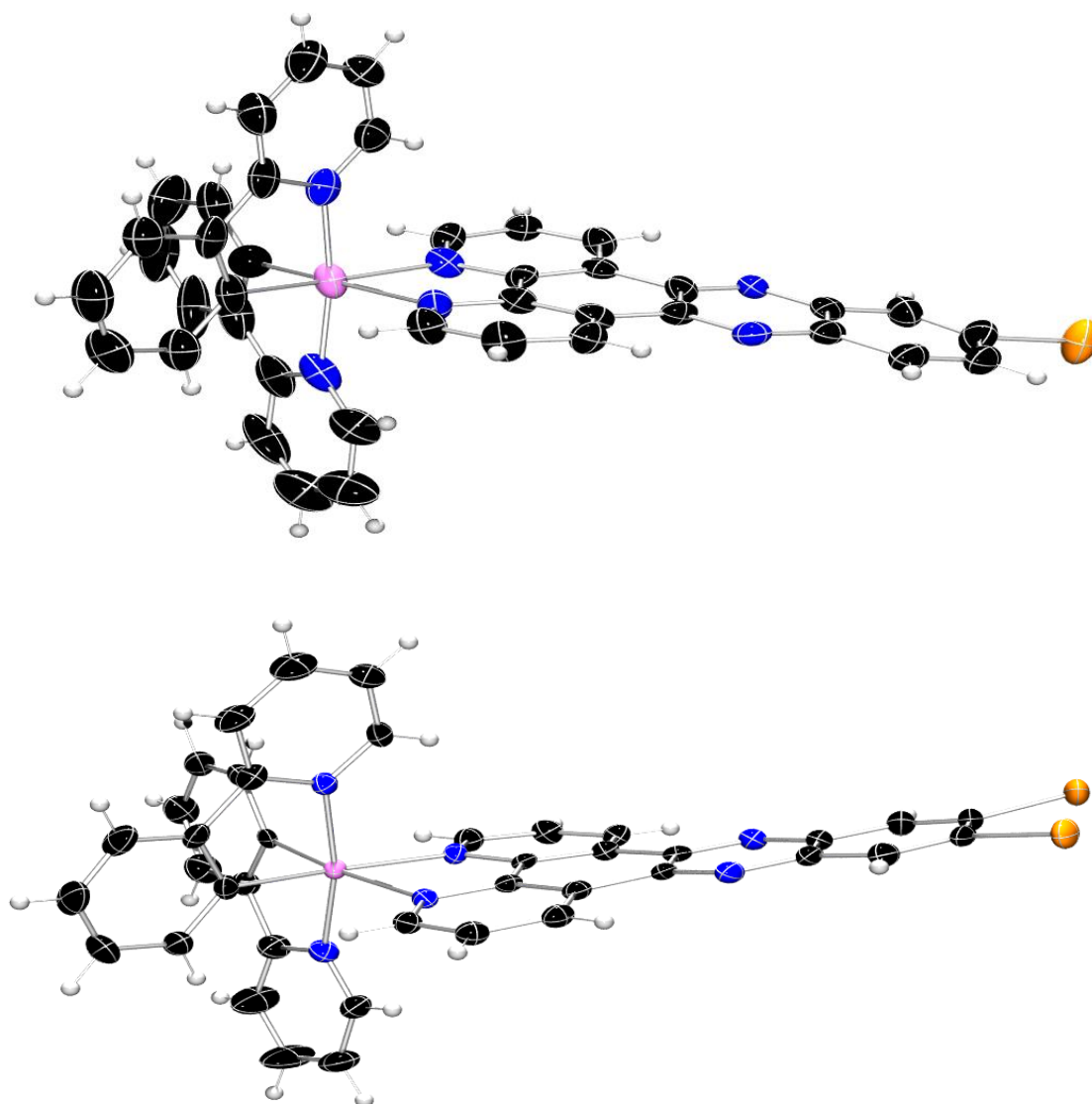


Abb. 4.14: Molekülstrukturen der Iridium-Komplex-Kationen von **Ir-dppz-br** und **Ir-dppz-br₂** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Desweiteren konnten Einkristalle auch von den Komplexen **Ir-dppz-ph** und **Ir-dppz-ph₂** erhalten werden. Die Molekülstrukturen im Festkörper der entsprechenden Komplex-Kationen sind in der **Abb. 4.15** gezeigt. **Ir-dppz-ph** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *C2/c* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Iridium-Atom ist in der Molekülstruktur zwischen zwei Positionen mit den Besetzungsfaktoren 0,9722 und 0,0282 fehlgeordnet. Zusätzlich musste bei der Strukturverfeinerung ein fehlgeordnetes Toluol-Lösungsmittel-Molekül mit dem *SQUEEZE*-Programm entfernt werden. Der Iridium-Komplex **Ir-dppz-ph₂** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Fddd* mit 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Auch hierbei wurde bei der Strukturverfeinerung ein fehlgeordnetes Acetonitril-Lösungsmittel-Molekül mit durch *SQUEEZE* entfernt.

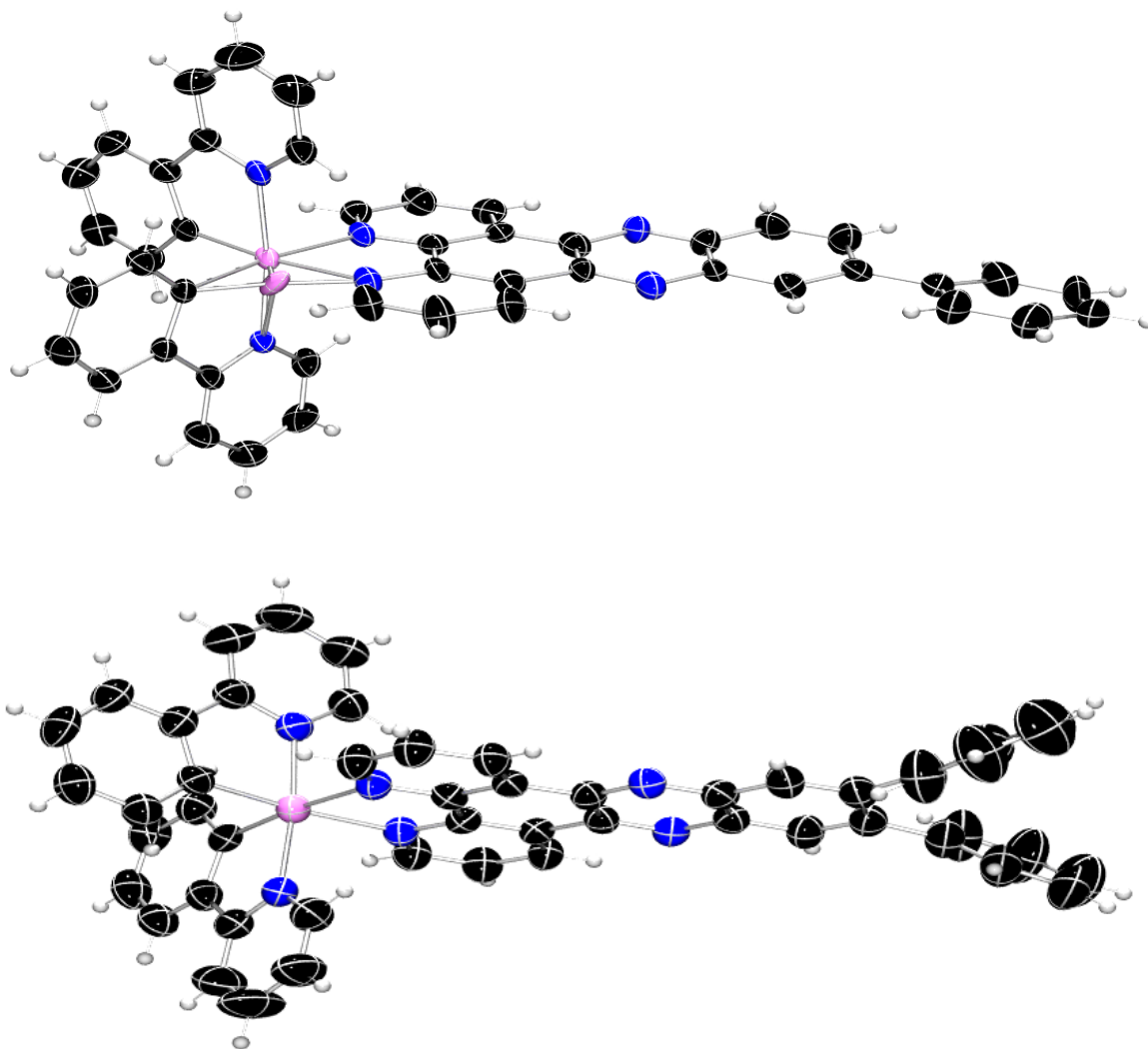


Abb. 4.15: Molekülstrukturen der Iridium-Komplex-Kationen von **Ir-dppz-ph** und **Ir-dppz-ph₂** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die in **Abb. 4.13 - Abb. 4.15** gezeigten Iridium-Komplex-Kationen weisen als Gemeinsamkeit ein 1,10-Phenanthrolin-Derivat als NN-Donorliganden auf. Die Verbindungen **Ir-dppz-br**, **Ir-dppz-br₂**, **Ir-dppz-ph** und **Ir-dppz-ph₂** haben sogar das Grundgerüst des NN-Donorliganden, den Liganden Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (**dppz**), einheitlich. Daher werden wichtige Strukturparameter dieser Molekülstrukturen miteinander verglichen und im folgenden diskutiert. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tab. 4.2** gegenübergestellt.

Die Molekülstrukturen der Iridium(III)-Komplex-Kationen von **Ir-dpq**, **Ir-dppz-br**, **Ir-dppz-br₂**, **Ir-dppz-ph** und **Ir-dppz-ph₂** weisen ausnahmslos, wie die zuvor diskutierten Verbindungen **Ir-bpy**, **Ir-bpy-br**, **Ir-bpy-ph-br**, eine leicht verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie für das Metallzentrum auf. Die Ir-C-Bindung ist mit Werten zwischen 1,986(9) und 2,016(6) Å in allen Komplexen gleich lang. Ebenfalls

beträgt die Bindung zwischen dem Iridium-Zentrum und dem Stickstoff des Phenylpyridins (Ir-N_{ppy}) im Mittel $2,0453(8) \text{ \AA}$ und ist damit deutlich kürzer als die Bindung vom Iridium zum Stickstoff des NN-Liganden ($\text{Ir-N}_{\text{phen}}$), welche im Mittel $2,1427(7) \text{ \AA}$ beträgt. Entlang der Achsen liegen die Bindungswinkel, ($\text{N}_{\text{ppy}}\text{-Ir-N}_{\text{ppy}}$) und ($\text{N}_{\text{ppy}}\text{-Ir-C}$) zwischen $170,21(14)^\circ$ und $174,49(18)^\circ$. Der Bisswinkel des NN-Donorliganden ($\text{N}_{\text{phen}}\text{-Ir-N}_{\text{phen}}$) beträgt im Schnitt $77,232(18)^\circ$ und ist damit kleiner als der Bisswinkel der 2-Phenylpyridin-Liganden ($\text{N}_{\text{ppy}}\text{-Ir-C}$), welcher im Mittel $80,331(19)^\circ$ beträgt.

Tab. 4.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Iridium-Komplex-Kationen von den Komplexen *Ir-dpq*, *Ir-dppz-br*, *Ir-dppz-br₂*, *Ir-dppz-ph* und *Ir-dppz-ph₂*.

	Ir-dpq	Ir-dppz-br	Ir-dppz-br₂	Ir-dppz-ph	Ir-dppz-ph₂
	Bindungslänge [\AA]				
Ir-C	2,015(5)	2,000(10)	1,999(4)	2,003(6)	2,008(5)
	2,015(5)	1,986(9)	2,014(4)	2,016(6)	2,008(5)
Ir-N_{ppy}	2,029(4)	2,066(8)	2,047(4)	2,057(5)	2,037(5)
	2,029(4)	2,052(8)	2,050(4)	2,049(4)	2,037(5)
Ir-N_{phen}	2,131(4)	2,137(7)	2,134(4)	2,139(5)	2,141(4)
	2,131(4)	2,148(7)	2,172(3)	2,153(5)	2,141(4)
	Bindungswinkel [$^\circ$]				
N_{ppy}-Ir-N_{ppy}	172,5(2)	172,7(3)	170,21(14)	173,45(18)	173,8(2)
N_{phen}-Ir-C	174,28(16)	170,8(3)	172,80(15)	172,6(2)	174,49(18)
	174,28(16)	171,7(3)	173,72(16)	172,0(2)	174,49(17)
N_{phen}-Ir-N_{phen}	77,6(2)	77,1(3)	76,79(14)	77,47(18)	77,2(2)
N_{ppy}-Ir-C	80,14(17)	80,3(4)	80,12(17)	80,3(2)	80,60(19)
	80,13(17)	81,1(4)	80,82(17)	80,2(2)	80,60(19)

Die Molekülstruktur von der Verbindung **Ir-dppz** wurde bereits von *ZHU et al.*^[144] publiziert und dient hier als eine geeignete Referenzstruktur. Die veröffentlichten Daten der Verbindung **Ir-dppz** liefern zwei Iridium-Komplex-Kationen, die minimale Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln aufweisen. Für eine bessere Übersicht ist nur ein Iridium-Komplex-Kation der Verbindung **Ir-dppz** in **Abb. 4.16** gezeigt. Die dazugehörigen publizierten Strukturparameter wurden über beide Komplex-Kationen gemittelt und sind in **Tab. 4.3** aufgelistet.

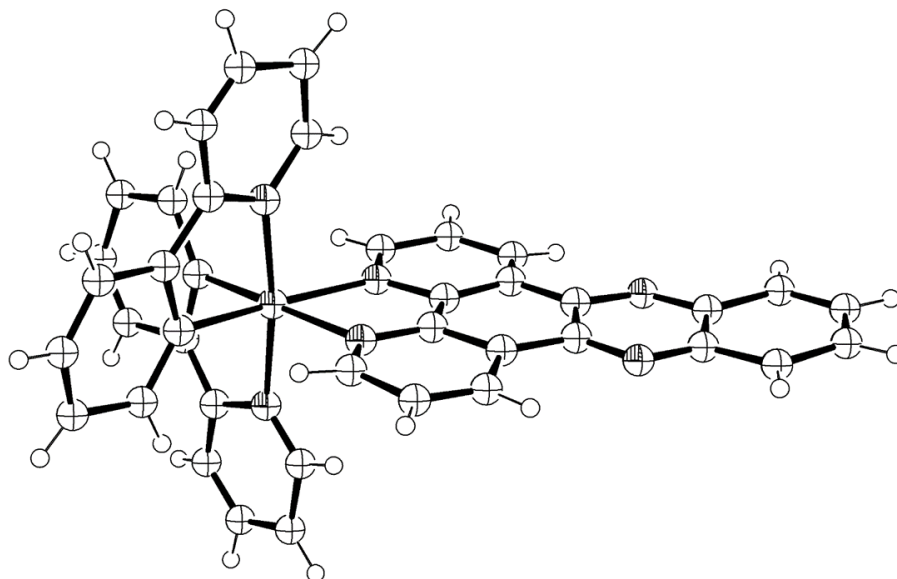


Abb. 4.16: Molekülstruktur eines Iridium-Komplex-Kations von **Ir-dppz** im Festkörper.^[144]

Die Molekülstruktur der Verbindung **Ir-dppz** (**Abb. 4.16**) zeigt ebenfalls eine oktaedrische Koordination des Iridium-Zentrums auf. Ebenso weisen die Iridium-Kohlenstoff-Bindungen eine *cis*-Anordnung und dementsprechend die Stickstoff-Atome der 2-Phenylpyridin-Liganden eine *trans*-Anordnung zueinander auf. Alle diskutierten Werte für die Bindungslängen und -winkel stimmen gut mit den publizierten Daten von *ZHU et al.* für die Verbindung **Ir-dppz** überein (**Tab. 4.3**).

Tab. 4.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Iridium-Komplex-Kations der Verbindung **Ir-dppz**.^[144]

Ir-dppz	
Bindungslänge [Å]	
Ir-C	2,0725(3)
Ir-N_{ppy}	2,095(2)
Ir-N_{phen}	2,1678(19)
Bindungswinkel [°]	
N_{ppy}-Ir-N_{ppy}	172,6(9)
N_{phen}-Ir-C	172,0(9)
	174,5(10)
N_{phen}-Ir-N_{phen}	76,55(8)
N_{ppy}-Ir-C	81,5(12)

4.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die Liganden und Iridium(III)-Komplexe wurden vollständig durch UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie charakterisiert. Die UV/Vis-Spektren wurden bei Raumtemperatur bei einer Konzentration von 10^{-5} mol L⁻¹ aufgenommen. Aufgrund der besseren Löslichkeit wurden die UV/Vis-Messungen der Liganden in Dichlormethan durchgeführt. Da die photokatalytischen Messungen mit den Iridium-Photosensibilisatoren in Acetonitril erfolgen, werden die spektroskopischen Daten der Iridium-Komplexe ebenfalls in Acetonitril ermittelt. Zu Gunsten der besseren Vergleichbarkeit mit den Liganden-Spektren, werden zudem noch UV/Vis-Spektren der Iridium-Komplexe in Dichlormethan aufgenommen. Zur besseren Übersicht werden die Spektren nur in einem Lösungsmittel gezeigt.

Zunächst folgt die Diskussion der NN-Donorliganden. Die UV/Vis-Spektren der 2,2'-Bipyridin-basierten Liganden sowie die dppz-Liganden zeigen jeweils ein sehr ähnliches Verhalten untereinander (**Abb. 4.17, Tab. 4.4**). Die 2,2'-Bipyridin-Liganden weisen Absorptionsmaxima bei ca. 270 nm auf, welche $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden können.^[147] Im Gegensatz dazu zeigen die dppz-basierten Liganden nicht nur Absorptionsmaxima bei ca. 270 nm, sondern weisen darüber hinaus noch Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich bei etwa 350-430 nm auf. Diese Doppelpeak-Struktur im niedrigen Energiebereich ist charakteristisch für $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge innerhalb des dppz-Liganden.^[145-146]

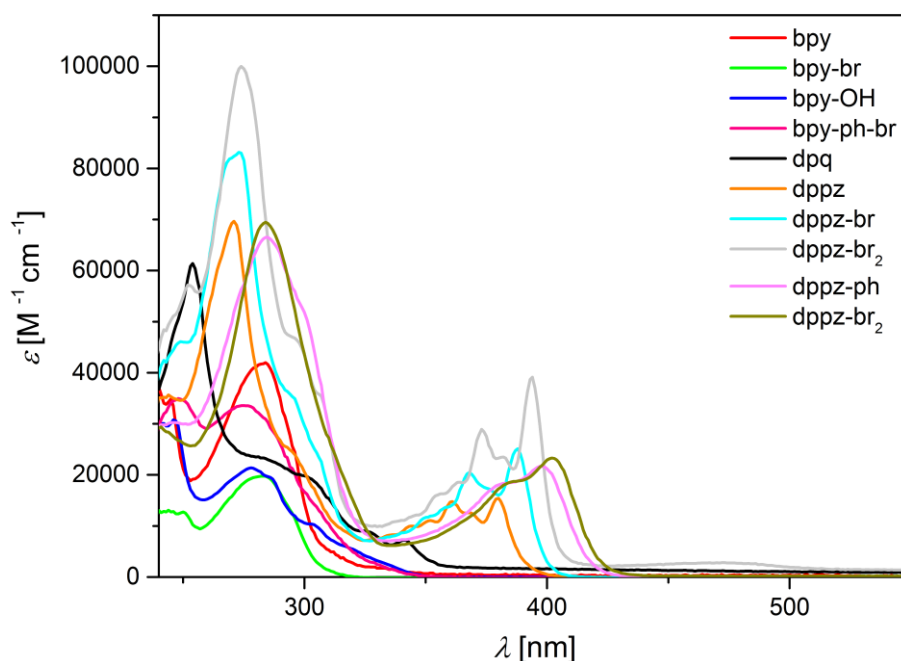


Abb. 4.17: UV/Vis-Spektren der synthetisierten Liganden in Dichlormethan.

Tab. 4.4: Spektroskopische Daten der synthetisierten Liganden in Dichlormethan.

Ligand	λ (ϵ) [nm ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)]
bpy	245 (34880), 284 (41986), 296 (24444)
bpy-br	250 (12731), 283 (19765), 295 (12480)
bpy-OH	246 (30760), 278 (21372), 286 (19181), 305 (9938)
bpy-ph-br	248 (34964), 276 (33527), 305 (13775)
dpq	254 (61394), 286 (22795), 302 (19186), 326 (8911), 342 (7165)
dppz	271 (69661), 296 (23961), 344 (9975), 351 (10985), 361 (14773), 368 (12595), 380 (15416)
dppz-br	273 (83149), 295 (35348), 307 (22563), 368 (19982), 388 (25131)
dppz-br₂	274 (99973), 297 (46347), 307 (35405), 354 (15898), 363 (18502), 373 (28925), 382 (23509), 394 (39120)
dppz-ph	284 (66478), 300 (51880), 380 (18049), 398 (21653)
dppz-ph₂	284 (69451), 384 (18426), 402 (23295)

Im folgenden Abschnitt werden die UV/Vis-Spektren der Iridium(III)-Komplexe diskutiert. Die Spektren der Iridium-Komplexe sind in **Abb. 4.18** gezeigt. Alle Iridium-Komplexe zeigen intensive Absorptionsbanden im Bereich 250-330 nm, welche durch Spin-erlaubte ligandenzentrierte $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge innerhalb der 2-Phenylpyridin- und NN-Liganden hervorgerufen werden.^[147-149] Im Gegensatz zu den Liganden (**Abb. 4.17**) zeigen die Ir-bpy-Komplexe und **Ir-dpq** im sichtbaren Bereich bei 350-450 nm ausgeprägte Absorptionen. Diese Banden sind charakteristisch für Spin-erlaubte *Metal-Ligand-Charge-Transfer*-Absorptionen (¹MLCT).^[147-150] DFT-Rechnungen zur Untersuchung der spektrochemischen Eigenschaften von Iridium(III)-Phenylpyridin-Komplexen von HAY *et al.* bestätigen das und identifizieren die Banden im sichtbaren Bereich des Spektrums als MLCT-Übergänge und die Absorptionsbanden bei höherer Energie um die 280 nm als ligandenzentrierte $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung.^[152]

Bei den Ir-dppz-Komplexen werden die Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich (350-450 nm) sowohl von ¹MLCT-Übergängen als auch von ligandenzentrierten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen hervorgerufen.^[151] Beim Vergleich der UV/Vis-Spektren der dppz-Liganden (**Abb. 4.17**) und Ir-dppz-Komplexe (**Abb. 4.18**) wird deutlich, dass durch die Komplexbildung der Liganden an das Iridium die ligandenzentrierten Übergänge im sichtbaren Bereich rotverschoben werden. Bemerkenswert ist der Vergleich der UV/Vis-Spektren der Ir-dppz-Komplexe untereinander (**Abb. 4.18**). Auffallend ist, dass durch Einführen der Brom oder Phenyl-Substituenten die Absorptionsmaxima der Komplexe rotverschoben werden. Dabei nimmt der bathochrome Effekt mit Anzahl der Substituenten von **Ir-dppz** bis **Ir-dppz-ph₂** zu, was durch die Zunahme der

π -Akzeptorstärke des Liganden zu begründen ist.^[135,144] Im längerwelligen energieärmeren Bereich bei 450-550 nm (**Abb. 4.18**) weisen alle Iridium(III)-Komplexe deutliche Absorptionsbanden ($\epsilon = 200\text{-}1600\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) auf, welche durch Spin-verbotene $^3\text{MLCT}$ -Übergänge hervorgerufen werden.^[92,144,154]

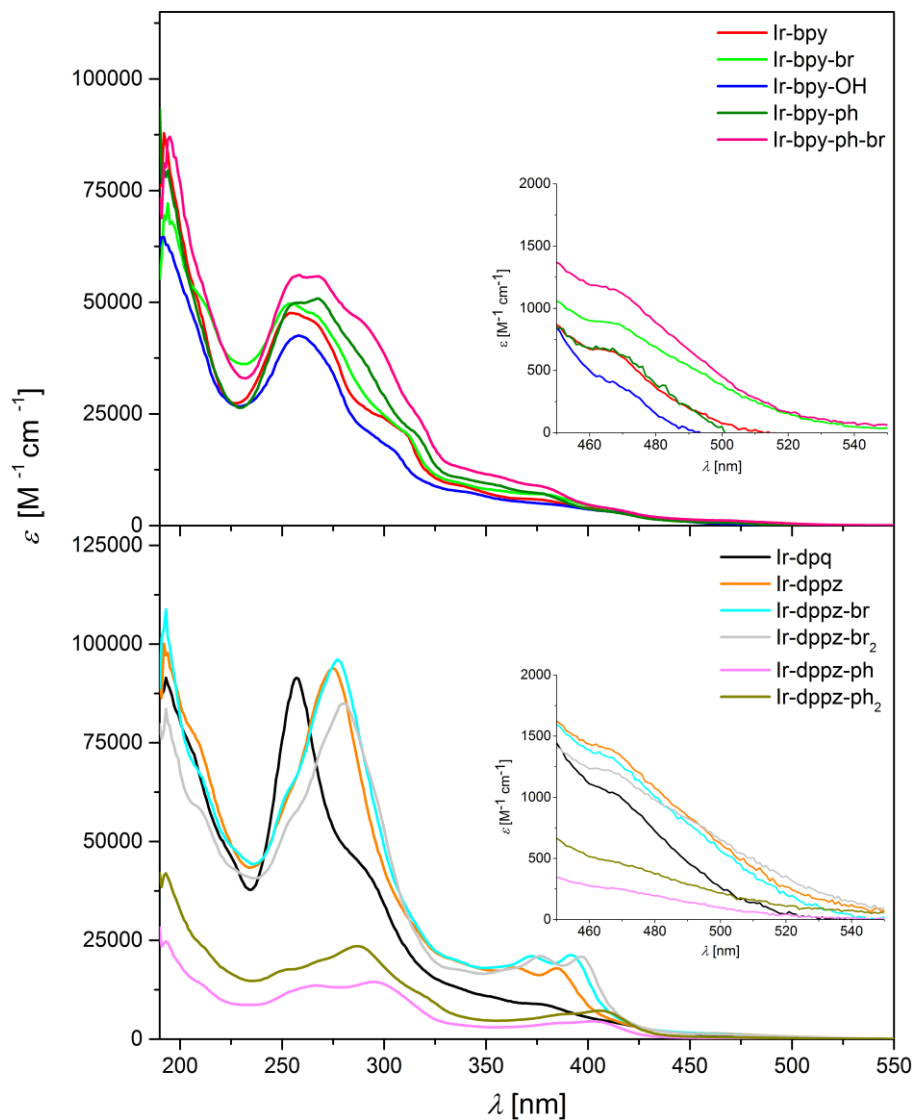


Abb. 4.18: UV/Vis-Spektren der mononuklearen Ir(III)-Komplexe in Acetonitril.

Die publizierten spektroskopischen Daten für die Komplexe **Ir-bpy**^[55], **Ir-bpy-ph-br**^[155], **Ir-dpq**^[144] und **Ir-dppz**^[144] dienen als Referenz zu den gemessenen Daten, stimmen eindeutig mit diesen überein und bestätigen somit die erhaltenen Ergebnisse.

Tab. 4.5: Spektroskopische Daten der synthetisierten mononuklearen Iridium-Komplexe.

Komplex	Lgsm.	λ (ϵ) [nm ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)]
Ir-bpy	ACN	192 (87865), 254 (47623), 267 (45138), 300 (24102), 312 (19930), 338 (8916), 380 (5603), 470 (606)
	DCM	256 (46707), 270 (45890), 312 (21325), 383 (7348), 416 (4154)
Ir-bpy-br	ACN	196 (68069), 212 (49775), 254 (49648), 267 (46955), 311 (20752), 380 (6952), 414 (3354), 470 (855)
	DCM	256 (76682), 270 (73871), 312 (32608), 369 (12292), 387 (11648), 417 (5663)
Ir-bpy-OH	ACN	192 (64648), 258 (42546), 304 (17097), 343 (7293), 387 (4534), 471 (341)
	DCM	260 (67776), 307 (28064), 342 (12489), 382 (8028), 417 (4850)
Ir-bpy-ph	ACN	194 (79526), 256 (49805), 268 (50829), 316 (20349), 379 (7061), 416 (2772), 471 (609)
Ir-bpy-ph-br	ACN	195 (87062), 257 (55894), 268 (55865), 290 (45414), 317 (24192), 380 (8460), 415 (3470), 476 (978)
	DCM	271 (33665), 296 (27059), 317 (17811), 366 (7464), 386 (6676), 419 (3166)
Ir-dpq	ACN	193 (91486), 257 (91414), 291 (42763), 378 (8762), 471 (964)
	DCM	258 (76582), 293 (35890), 361 (8902), 386 (7567), 475 (920)
Ir-dppz	ACN	194 (97757), 208 (75898), 275 (93899), 364 (18168), 385 (17914), 470 (1328)
	DCM	281 (97045), 368 (20802), 390 (19505), 490 (1671)
Ir-dppz-br	ACN	193 (108750), 211 (66146), 277 (96042), 372 (20999), 391 (21272), 471 (1224)
	DCM	255 (107330), 283 (163590), 377 (40157), 398 (39418), 487 (1731)
Ir-dppz-br₂	ACN	193 (83619), 210 (58042), 254 (55657), 280 (84889), 377 (21010), 397 (20847), 472 (1132)
	DCM	258 (59763), 286 (81988), 382 (22786), 402 (21254), 486 (1030)
Ir-dppz-ph	ACN	193 (24777), 266 (13546), 295 (14471), 384 (4017), 404 (4491), 480 (193)
	DCM	269 (71920), 301 (71972), 391 (21304), 408 (24017), 492 (1133)
Ir-dppz-ph₂	ACN	193 (41981), 252 (17575), 287 (23556), 388 (6305), 406 (7188), 493 (275)
	DCM	253 (51581), 272 (53343), 292 (62824), 394 (17680), 413 (20979), 492 (1124)

Erwartungsgemäß sind die UV/Vis-Spektren der dinuklearen Iridium(III)-Komplexe aufgrund der gleichen Ligandenstruktur den Spektren der Ir-bpy-Komplexen sehr

ähnlich. Dabei ist die Intensität der dinuklearen Systeme doppelt so hoch wie die der mononuklearen Verbindungen, was durch die Verdopplung der Liganden und Metallzentren zu erklären ist (**Tab. 4.6**).^[156] Die Spektren weisen ausgeprägte Absorptionsbanden im Bereich von 200-450 nm auf, welche sowohl durch ¹MLCT-Übergänge als auch von ligandenzentrierten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen hervorgerufen werden. Ebenfalls sind bedingt durch Spin-verbotene ³MLCT-Übergänge Absorptionen im längerwelligen Bereich bei 450-550 nm vorhanden (**Abb. 4.19**).^[156]

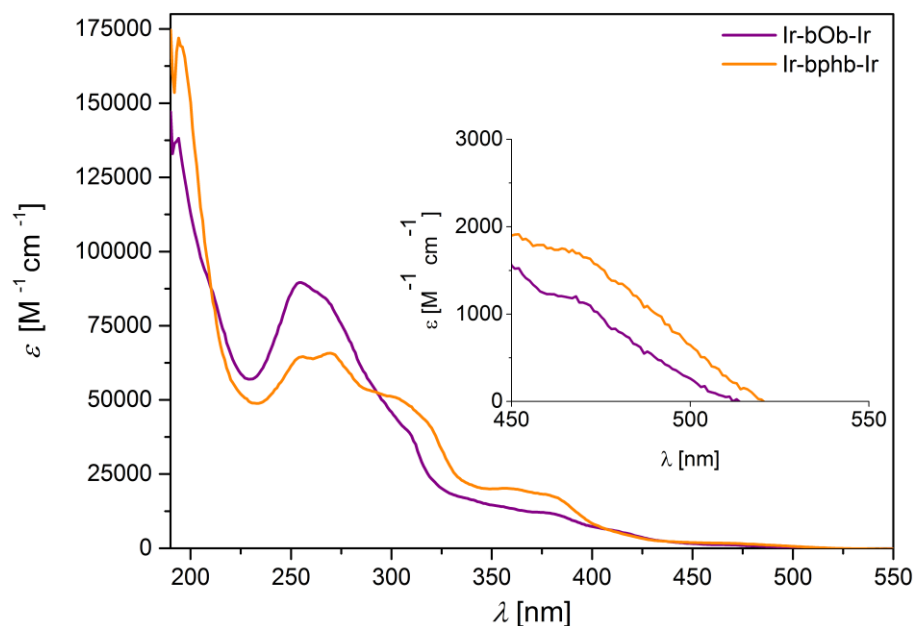


Abb. 4.19: UV/Vis-Spektren der dinuklearen Iridium-Komplexe in Acetonitril.

Tab. 4.6: Spektroskopische Daten der synthetisierten dinuklearen Iridium-Komplexe.

Komplex	Lsgm.	λ (ϵ) [nm ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)]
Ir-bOb-Ir	ACN	194 (13819), 254 (89562), 268 (83714), 307 (40256), 379 (11670), 415 (5339), 469 (1135)
Ir-bphb-Ir	ACN	194 (171950), 255 (64449), 269 (65705), 303 (50548), 360 (20077), 381 (17400), 470 (1651)

Die Emissionseigenschaften der Iridium-Komplexe wurden ebenfalls untersucht. Die Messungen erfolgten unter Schutzgasbedingungen in entgastem Lösungsmittel bei einer Konzentration von $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Zur Messung erfolgte eine Anregung im sichtbaren Bereich bei $\lambda = 378 \text{ nm}$. Alle mononuklearen Iridium(III)-Komplexe zeigen zunächst ein ähnliches Verhalten mit jeweils einem Emissionsmaximum zwischen 560 nm und 640 nm (**Abb. 4.20, Tab. 4.7**). Die Messergebnisse zeigen, dass die Fluoreszenz-Intensität eindeutig von der Struktur des NN-Liganden abhängig ist. Die

Ir-bpy-Komplexe und **Ir-dpq** weisen breite intensive Emissionsbanden auf. Dagegen zeigen die **Ir-dppz**-Komplexe trotz gleicher Messbedingungen und gleicher Konzentrationen der Proben eine überaus geringe Intensität der Emission. Die Komplexe **Ir-dppz-br** und **Ir-dppz-br₂** fluoreszieren bei diesen Bedingungen so gering, dass sich das Emissionsmaximum in Acetonitril nicht bestimmen lässt.

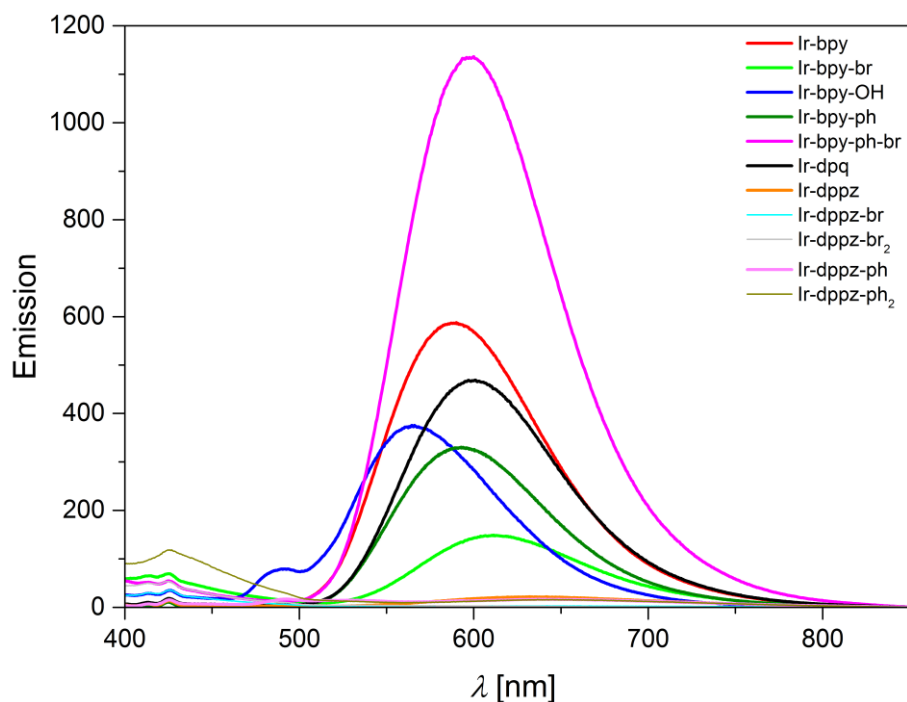


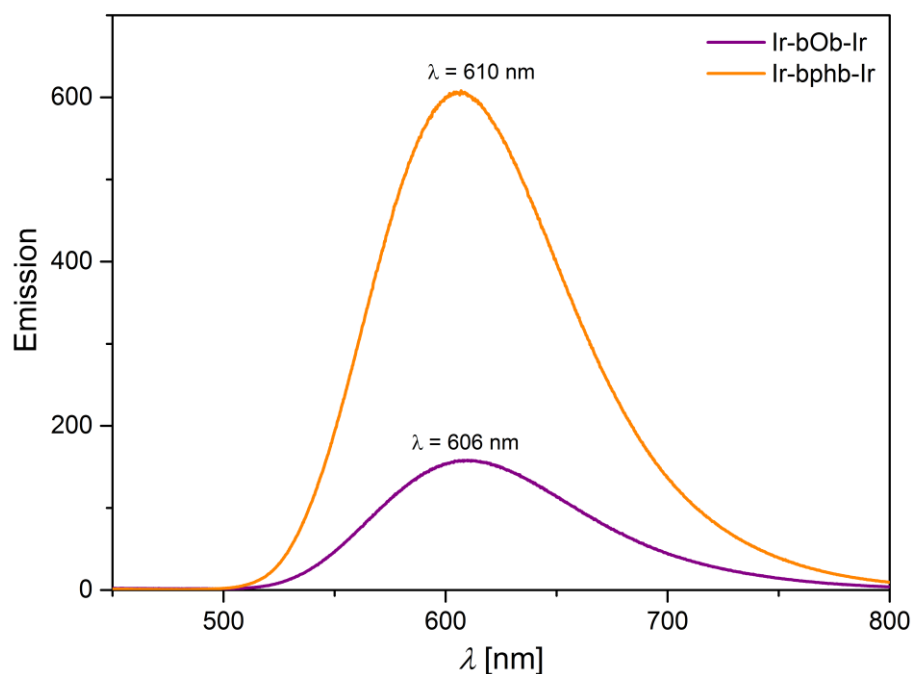
Abb. 4.20: Fluoreszenz-Spektren der mononuklearen Iridium-Komplexe in Acetonitril (Anregung bei $\lambda_{\text{Ex}} = 378 \text{ nm}$).

In **Tab. 4.7** sind die Emissionsmaxima aller mononuklearen Komplexe zum Vergleich zusammengefasst. Die publizierten Emissionsmaxima für die Komplexe **Ir-bpy**^[55], **Ir-bpy-ph-br**^[155], **Ir-dpq**^[144] und **Ir-dppz**^[144] dienen als Referenz zu den gemessenen Daten und stimmen mit den Messergebnissen überein. Die Fluoreszenz-Spektren spiegeln die Ergebnisse der UV/Vis-Messungen wieder. Mit Vergrößerung des π -Elektronensystems des NN-Donorliganden werden die Emissionsmaxima rotverschoben. So liegen die Emissionsmaxima der Ir-bpy-Komplexe im Bereich von 564-599 nm und die der Ir-dppz-Komplexe im Bereich von 634-644 nm. Innerhalb der Ir-bpy-Komplexe ist das Emissionsmaximum von **Ir-bpy-OH** (564 nm) blauverschoben im Vergleich zu **Ir-bpy** (586 nm), **Ir-bpy-ph** (593 nm), **Ir-bpy-ph-br** (599 nm) und **Ir-bpy-br** (613 nm), was eine höhere π -Akzeptorstärke der Hydroxygruppe und somit des **bpy-OH**-Liganden im Vergleich zu den anderen Liganden signalisiert.^[148,157] Durch die höhere π -Akzeptorstärke wird die Ligandenfeldstabilisierungsenergie erhöht, wodurch das Emissionsmaximum zu höheren Energien verschoben wird.

Tab. 4.7: Emissionsmaxima der mononuklearen Iridium-Komplexe in Acetonitril.

Komplex	λ_{Em} [nm]
Ir-bpy	586
Ir-bpy-br	613
Ir-bpy-OH	564
Ir-bpy-ph	593
Ir-bpy-ph-br	599
Ir-dpq	601
Ir-dppz	634
Ir-dppz-ph	644
Ir-dppz-ph₂	644

Die dinuklearen Iridium-Komplexe weisen ähnlich zu den Ir-bpy-Komplexen breite intensive Emissionsbanden im Fluoreszenz-Spektrum auf (**Abb. 4.21**). Aufgrund der starken Vergrößerung des aromatischen Systems der dinuklearen Verbindungen sind die Emissionsmaxima zu kleineren Energien (606 nm und 610 nm) im Vergleich zum mononuklearen **Ir-bpy**-Komplex (586 nm) verschoben.

**Abb. 4.21:** Fluoreszenz-Spektren der dinuklearen Iridium-Komplexe in Acetonitril (Anregung bei $\lambda_{Ex} = 378$ nm).

In Kooperation mit L. BURKHARDT ebenfalls aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. M. BAUER wurden Lebenszeitmessungen des angeregten Zustands von den homonuklearen

Iridiumkomplexen durchgeführt. Jede Substanz wurde in Acetonitril gelöst und durch die freeze-pump-Technik entgast. Aufgrund von Quenching- und Deaktivierungsprozessen, die durch vorhandenen Sauerstoff auftreten können, ist das Entgasen des Lösungsmittels von großer Bedeutung um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen. Die Substanzen wurden jeweils bei ihrem Emissionsmaximum angeregt. Die Auswertung der Messungen wurde von L. BURKHARDT durchgeführt. Die Ergebnisse der Lebenszeitmessungen sind in **Tab. 4.8** zusammengefasst. Die Lebenszeit für den Komplex **Ir-bpy** ist literaturbekannt und dient hierbei als Referenz. Für den Referenz-Komplex **Ir-bpy** wurde in dieser Arbeit eine Lebenszeit des angeregten Zustands von $\tau = 262$ ns ermittelt. Die publizierten Lebenszeiten von BERNHARD *et al.* für **Ir-bpy** betragen 390 ns^[50] und 269 ns^[92] und stimmen demnach sehr gut mit der ermittelten Lebenszeit überein.

Tab. 4.8: Ermittelte Lebenszeiten des angeregten Zustands der Iridium-Komplexe.

Ir-PS	τ [ns]
Ir-bpy	262
Ir-bpy-br	64
Ir-bpy-OH	338
Ir-bpy-ph-br	209
Ir-dpq	287
Ir-dppz	43
Ir-dppz-br	27
Ir-dppz-br₂	1,6
Ir-dppz-ph	94
Ir-dppz-ph₂	88

Die Werte für die Lebenszeiten des angeregten Zustands korrelieren für die Ir-bpy-Komplexe mit dem Emissionsmaximum. Mit zunehmendem Wert für das Emissionsmaximum sinkt der Wert für die Lebenszeit in folgender Reihenfolge: **Ir-bpy-OH** ($\tau = 338$ ns, $\lambda = 564$ nm) > **Ir-bpy** ($\tau = 262$ ns, $\lambda = 586$ nm) > **Ir-bpy-ph-br** ($\tau = 209$ ns, $\lambda = 599$ nm) > **Ir-bpy-br** ($\tau = 64$ ns, $\lambda = 613$ nm) (**Tab. 4.7**, **Tab. 4.8**). Die aufgestellte Reihenfolge deutet darauf hin, dass eine Zunahme der π -Akzeptorstärke des NN-Liganden zur Erhöhung der Lebenszeit führt. Das trifft auch auf den allgemeinen Vergleich der Ir-bpy-Komplexe ($\tau = 64$ -338 ns, $\lambda = 564$ -613 nm) mit den Ir-dppz-Komplexen ($\tau = 1,6$ -94 ns, $\lambda = 634$ -644 nm) zu. Im Vergleich zu den Ir-bpy-Komplexen sind die Emissionsmaxima der Ir-dppz-Komplexe rotverschoben, wobei die Lebenszeiten deutlich kürzer sind.

Eine Erhöhung der Lebenszeit des angeregten Zustands mit zunehmender π -Akzeptorstärke ist auch zu erwarten, denn durch einen besseren π -Akzeptor-Liganden wird der angeregte MLCT-Zustand aufgrund einer Zunahme der LFSE besser stabilisiert. In der Literatur kann für vergleichbare zyklometallierte Iridium(III)-Komplexe der gleiche Trend beobachtet werden. Jedoch ist zu beachten, dass die Werte nur für Komplexe mit gleichbleibendem CN-Liganden und variierendem NN-Liganden miteinander verglichen werden können.^[57]

4.4 Redox-Verhalten

Die elektrochemischen Eigenschaften der Iridium(III)-Komplexe wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur unter Argon-Schutzgasatmosphäre in Acetonitril-Lösungen mit einer Konzentration von 0,001 M. Dabei wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz und Ferrocen als interner Standard eingesetzt. Die Ergebnisse der Messungen sind in **Abb. 4.22 - 4.24** und in **Tab. 4.9** zusammengefasst. Insgesamt spiegeln die Cyclovoltammogramme ein einheitliches Bild der redoxchemischen Eigenschaften der untersuchten Iridium(III)-Komplexe wieder. Alle Iridium(III)-Komplexe weisen einen charakteristischen reversiblen metallzentrierten Ir(III)/Ir(IV) Oxidationsvorgang bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = +0,84$ bis $+0,90$ V auf.^[91,159,160] Zusätzlich weisen alle Iridium-Komplexe einen oder zwei reversible Reduktionsvorgänge auf. Der geringe Unterschied im Halbstufenpotential des Oxidationsvorgangs deutet darauf hin, dass sich die Variation des NN-Donorliganden nur sehr schwach auf das HOMO des einzelnen Iridium-Komplexes auswirkt.

Beim Vergleich des Halbstufenpotentials des ersten Redox-Vorgangs der homonuklearen **Ir-bpy**-Komplexe untereinander ist festzustellen, dass $E_{1/2}$ für **Ir-bpy-OH** ($+0,84$ V) den kleinsten und für **Ir-bpy-br** ($+0,89$ V) den größten Wert aufweist. Das lässt sich auf die hohe Elektronegativität des Brom-Substituenten in **Ir-bpy-br** zurückführen und deutet zusätzlich darauf hin, dass bei **Ir-bpy-OH** der +M-Effekt der Hydroxygruppe dem -I-Effekt überwiegt und dadurch **Ir-bpy-OH** leichter oxidierbar ist als die anderen Ir-bpy-Komplexe. Dieses Ergebnis wird durch den Vergleich von $E_{1/2}$ der ersten Reduktion bestätigt, welches in folgender Reihenfolge anodisch verschoben ist: **Ir-bpy-OH** ($-2,31$ V), **Ir-bpy** ($-1,78$ V), **Ir-bpy-ph** ($-1,74$ V), **Ir-bpy-ph-br** ($-1,72$ V), **Ir-bpy-br** ($-0,97$ V).

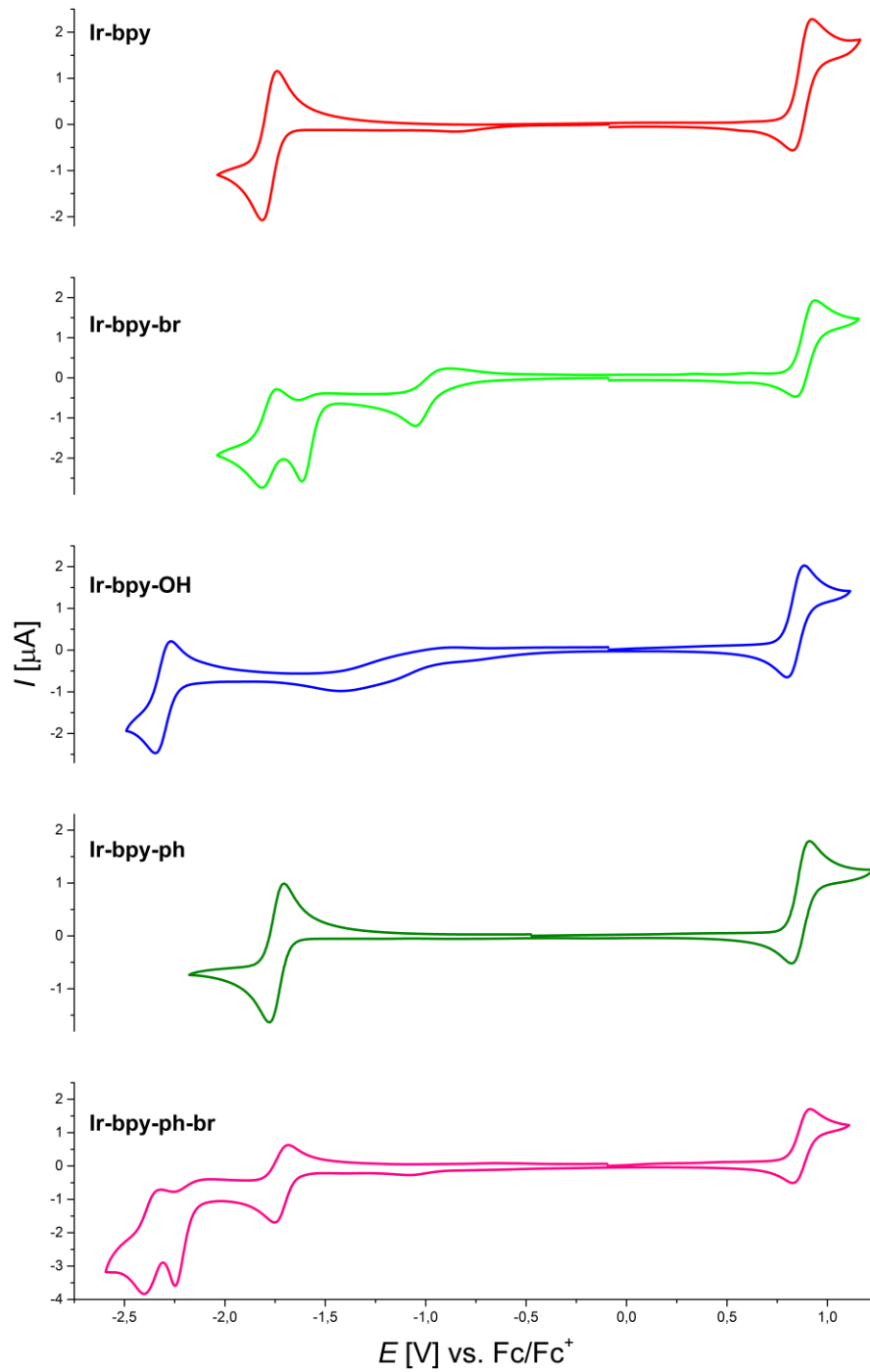


Abb. 4.22: Cyclovoltammogramme der Ir-bpy-Komplexe in Acetonitril.

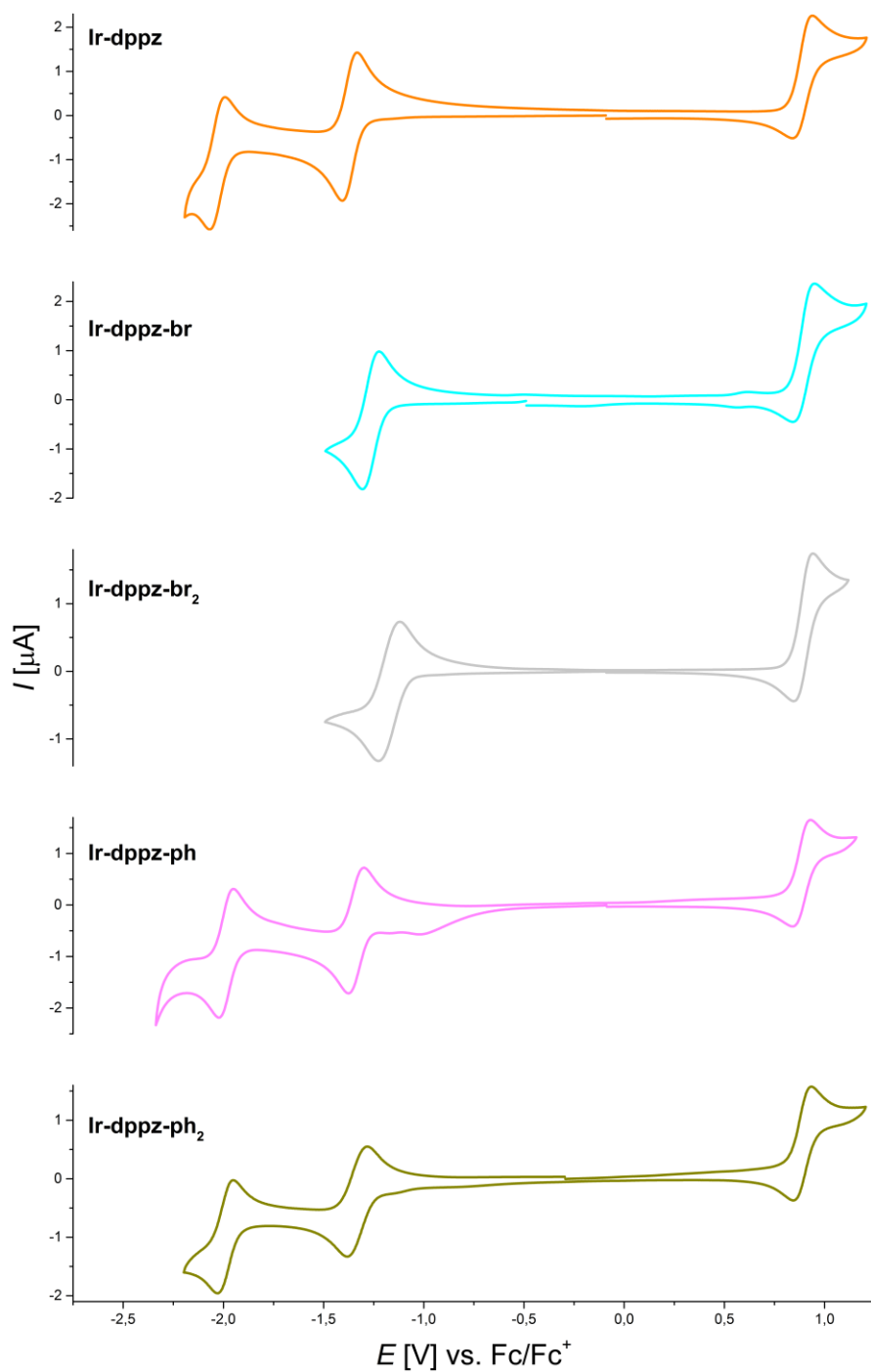


Abb. 4.23: Cyclovoltammogramme der Ir-dppz-Komplexe in Acetonitril.

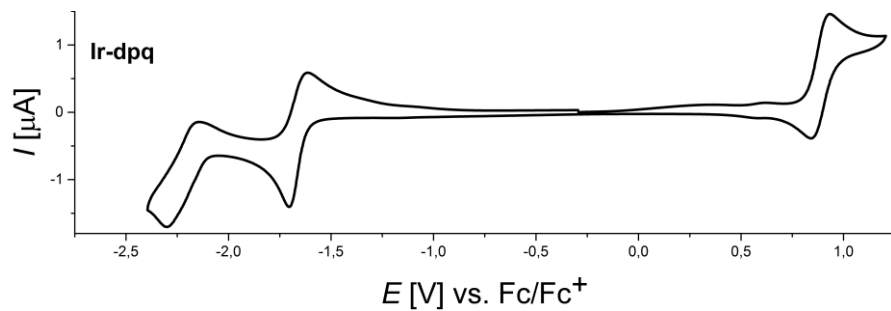


Abb. 4.24: Cyclovoltammogramm von Ir-dpq in Acetonitril.

Beim Vergleich von $E_{1/2}$ der ersten Reduktion der **Ir-dppz**-Komplexe untereinander, ist die anodische Verschiebung von $E_{1/2}$ von **Ir-dppz-br₂** (-1,17 V) und **Ir-dppz-br** (-1,26 V) im Vergleich zu **Ir-dppz** (-1,37 V), **Ir-dppz-ph** (-1,34 V) und **Ir-dppz-ph₂** (-1,33 V) auffällig, welche auf die hohe Elektronegativität der Brom-Substituenten und der damit verbundenen leichteren Reduzierbarkeit dieser Systeme zurückzuführen ist. Zusätzlich ist die Verschiebung von $E_{1/2}$ des Reduktionsvorgangs zu positiveren Werten von **Ir-dpq** (-1,66 V) über **Ir-dppz** (-1,37 V) bis hin zu **Ir-dppz-ph₂** (-1,33 V) auf die Vergrößerung der Aromazität des NN-Donorliganden zurückzuführen.^[144,154,160]

Tab. 4.9: Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen der mono- und dinuklearen Iridium-Komplexe in Acetonitril.

Komplex	Oxidation	Reduktion
	$E_{1/2}$ [V], (ΔE [mV])	$E_{1/2}$ [V], (ΔE [mV])
Ir-bpy	+0,88 (98)	-1,78 (73)
Ir-bpy-br	+0,89 (98)	-0,97 (171), -1,62 ^a , -1,78 (76)
Ir-bpy-OH	+0,84 (85)	-2,31 (78)
Ir-bpy-ph	+0,87 (91)	-1,74 (71)
Ir-bpy-ph-br	+0,87 (85)	-1,72 (85), -2,25 ^a , -2,36 (78)
Ir-dpq	+0,89 (89)	-1,66 (88), -2,22 (154)
Ir-dppz	+0,89 (103)	-1,37 (73), -2,03 (76)
Ir-dppz-br	+0,90 (110)	-1,26 (83)
Ir-dppz-br₂	+0,89 (95)	-1,17 (107)
Ir-dppz-ph	+0,89 (90)	-1,34 (78), -1,99 (71)
Ir-dppz-ph₂	+0,89 (91)	-1,33 (100), -1,99 (79)
Ir-bphb-Ir	+0,87 (100)	-1,64 (54), -1,73 (110)
Ir-bOb-Ir	+0,88 (117)	-1,64 (98), -1,80 ^a

^a irreversibler Vorgang

Beim Vergleich mit Literaturwerten dienen die Komplexe **Ir-bpy**, **Ir-dpq** und **Ir-dppz** als Referenzen. BERNHARD *et al.* veröffentlichte für **Ir-bpy** Halbstufenpotentiale in Acetonitril (1,24 V, -1,41 V vs. SCE)^[55], welche mit den gemessenen Werten übereinstimmen. Ebenfalls veröffentlichte ZHU *et al.*^[144] für die Komplexe **Ir-dpq** (1,26 V, -1,26 V, -1,72 V vs. SCE) und **Ir-dppz** (1,26 V, -0,98 V, -1,50 V, -1,68 V vs. SCE) elektrochemische Werte in Acetonitril gegen die SCE als Referenzelektrode. Unter Berücksichtigung des

Umrechnungsfaktors von SCE zu $Fc/Fc^+(-0,38\text{ V})$ ^[158], stimmen auch diese publizierten Werte mit den in dieser Arbeit gemessenen Werten überein.

In **Abb. 4.25** sind die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen der dinuklearen Komplexe dargestellt. Diese Komplexe weisen ebenfalls einen metallzentrierten reversiblen Redoxvorgang bei $E_{1/2} = +0,87\text{ V}$ und $+0,88\text{ V}$ auf. Sowohl im Cyclovoltammogramm als auch in den Square-Wave-Voltammogramm sind für beide Komplexe **Ir-bphb-Ir** und **Ir-bOb-Ir** Reduktionsvorgänge bei $E_{1/2} = -1,64\text{ V}$ bis $-1,80\text{ V}$ vorhanden. Diese Werte stimmen sehr gut mit den Werten für literaturbekannte dinukleare verbrückte Iridium-Komplexe überein.^[161]

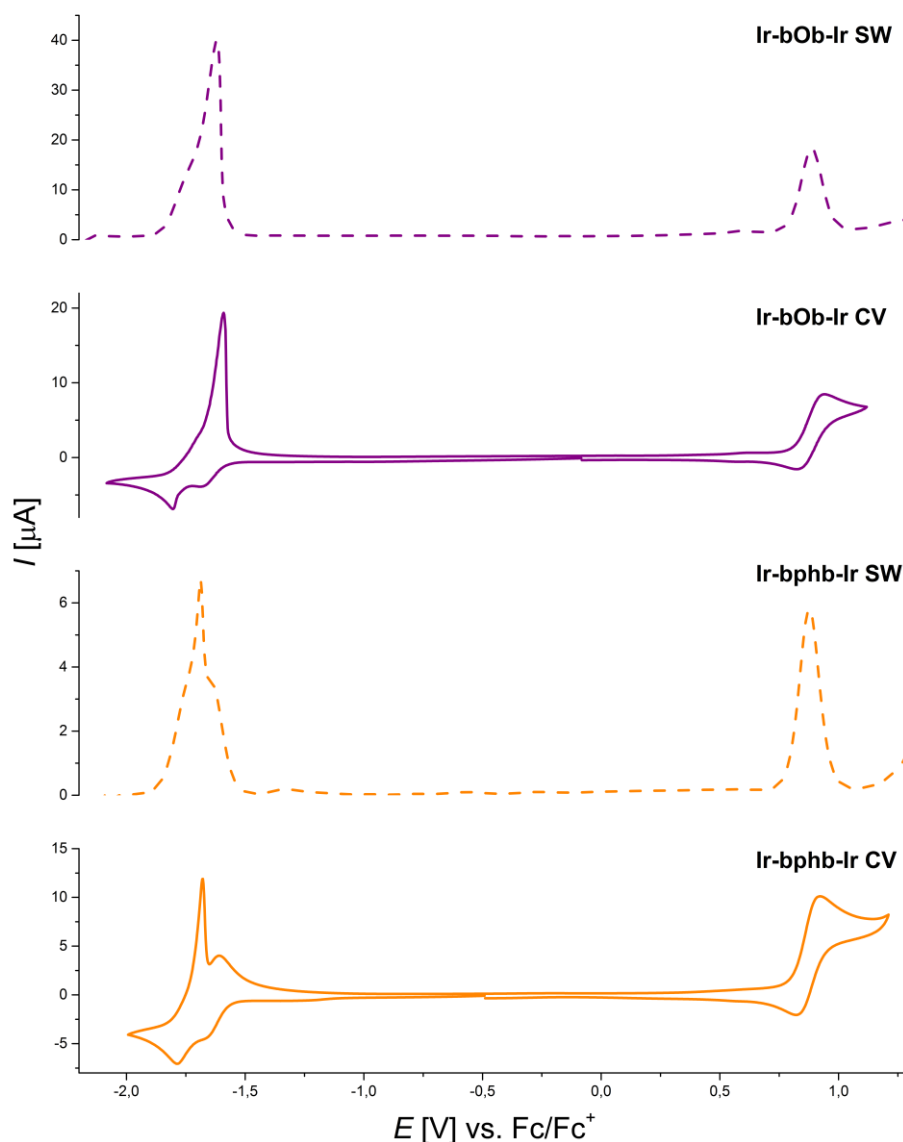


Abb. 4.25: Cyclo- und Square-Wave-Voltammogramme der dinuklearen Iridium-Komplexe in Acetonitril.

Kapitel 5

5 DARSTELLUNG EINES EISEN-BASIERTEN WASSER-REDUKTIONSKATALYSATORS

5.1 Motivation

Seit dem bekannt ist, dass die reduktive Wasserspaltung von molekularen Systemen effektiv katalysiert werden kann, konzentrierte sich die Forschung hauptsächlich auf edelmetallbasierte molekulare Systeme. Als Wasserreduktionskatalysatoren wurden weitestgehend Edelmetalle wie kolloidales Platin,^[49,53,59] Palladium^[61-63], oder Rhodium^[109-112] eingesetzt. In zahlreichen Forschungsarbeiten dienen die natürlich vorkommenden Eisen-Eisen-Hydrogenasen^[162,163,164] als Vorbild zur Entwicklung von neuen eisenbasierten Wasserreduktionskatalysatoren. Zudem hat die Arbeitsgruppe von BELLER das große Potential von einfachen Eisencarbonyl-Komplexen als effektive Katalysatoren in der lichtgetriebenen Protonenreduktion nachgewiesen.^[28,84,104,105] Ihre Arbeiten belegen, dass die Effektivität von Eisencarbonyl-Komplexen durch Zugabe von Phosphan-Liganden gesteigert wird. Es konnte nachgewiesen werden, dass während der Protonenreduktion eine Koordination der Phosphan-Liganden an das Eisen erfolgt und sich zwei unterschiedliche Eisen-Phosphan-Komplexe bilden. Daher wird angenommen, dass die Zugabe von Phosphan-Liganden die aktive Eisenspezies stabilisiert.^[104,105]

Für die folgenden Experimente waren die Arbeiten von BELLER *et al.* eine Inspiration. Um einen ihren Vorarbeiten entsprechenden heterodinuklearen Komplex realisieren zu können, wurde ein Eisencarbonyl-Komplex mit einer PNP-Koordinationsphäre entwickelt. Die Phosphanliganden sollen zu einer postulierten Stabilisierung des Eisenkomplexes dienen und einer sich in situ bildenden Spezies überlegen sein.

5.2 Synthetische Aspekte

Zur Realisierung des Eisen-Wasserreduktionskatalysators wird zunächst der entsprechende Pincer-PNP-Ligand synthetisiert. Die Darstellung des PNP-Liganden erfolgt in einer zweistufigen Synthese ausgehend von Pyridin-2,6-Dimethanol (**Abb. 5.1**). Zunächst wird diese Verbindung durch Reaktion mit Thionylchlorid in das entsprechende Chlorid-substituierte Pyridinderivat **Py(CH₂Cl)₂** umgewandelt. Im zweiten Reaktionsschritt wird 2,6-Bis(Chlormethyl)pyridin mit Diphenylphosphan umgesetzt. Dabei wird zunächst Diphenylphosphan durch die starke Base Kalium-*tert*-butanolat deprotoniert. Das sich bildende Phosphid fungiert als Nukleophil in der ablaufenden Substitutionsreaktion. Aufgrund der hohen Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit von Phosphanen müssen der zweite Reaktionsschritt sowie die gesamte Charakterisierung des Produktes unter inerten Bedingungen geschehen. Der tridentate **PNP**-Ligand wird in einer hohen Reinheit erhalten.^[165]

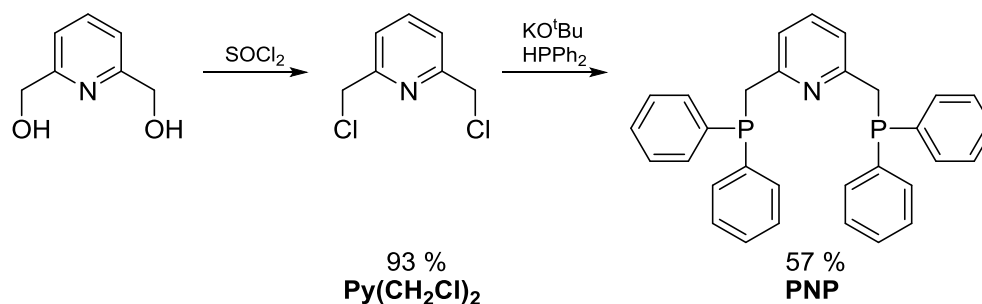


Abb. 5.1: Synthese des **PNP**-Liganden.

Die Koordination des Eisens an den Pincer-Liganden **PNP** führt zum Zielprodukt, einem PNP-Eisen(0)-Dicarbonylkomplex (**Abb. 5.2**). Die erfolgreiche Realisierung dieser Verbindung gelingt, indem Eisenpentacarbonyl als Eisen-Quelle genutzt wird. Der PNP-Ligand wird mit einem Überschuss an frisch destilliertem Eisenpentacarbonyl in THF refluxiert. Nach der Reaktion wird das überschüssige Eisenpentacarbonyl durch Destillation entfernt. Der 18 Valenzelektronen-Eisen(0)-Komplex wird als roter Feststoff erhalten.

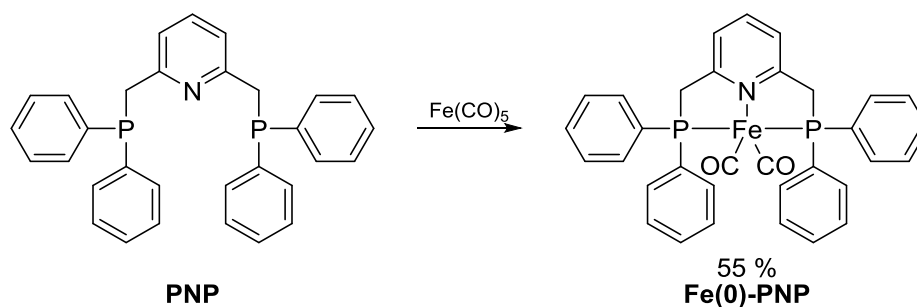


Abb. 5.2: Synthese von **Fe(0)-PNP**.

Die Synthese wird nach einer Vorschrift von MILSTEIN *et al.*^[166] zur Darstellung von PNN-Eisen-Carbonylkomplexen durchgeführt. GOLDMAN *et al.*^[167] und CHIRIK *et al.*^[168] publizierten zuvor unabhängig voneinander eine andere Möglichkeit zur Darstellung von PNP-Eisen-Carbonylkomplexen. Dabei wird der PNP-Eisen(0)-Carbonylkomplex über eine Reduktion der entsprechenden Eisen(II)-Salze durch ein starkes Reduktionsmittel wie Natriumamalgam in Gegenwart von Kohlenstoffmonoxid generiert. Aus toxischen Gründen wurde die Synthese mit Eisenpentacarbonyl gegenüber Kohlenstoffmonoxid in dieser Arbeit präferiert.

5.3 NMR-Spektroskopie

Sowohl der Pincer-Ligand **PNP** als auch der resultierende Eisenkomplex **Fe(0)-PNP** konnten einwandfrei durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen und umfassend charakterisiert werden. Besonders diskussionswürdig sind dabei die ³¹P- und ¹³C-Spektren der beiden Verbindungen.

Durch die Signallagen der P-Atome in den ³¹P-NMR-Spektren lässt sich die erfolgreiche Koordination des Eisens zweifelsfrei beweisen. Im freien Liganden liegt das Resonanzsignal der äquivalenten tertiären Phosphoratome in DMSO bei $\delta = -11,5$ ppm. Durch die Koordination des Eisens wird das Resonanzsignal der P-Atome sehr stark tieffeldverschoben zu $\delta = +69,7$ ppm in DMSO (**Abb. 5.3**). Die Verschiebungen im ³¹P-NMR-Spektrum sind sehr gut mit Literaturdaten vergleichbar. Die literaturbekannte Resonanzverschiebung für die P-Atome in **PNP** liegt in deuteriertem Chloroform bei $\delta = -9,7$ ppm^[165] und stimmt somit mit dem gemessenen Wert in DMSO $\delta = -11,5$ ppm nahezu überein.

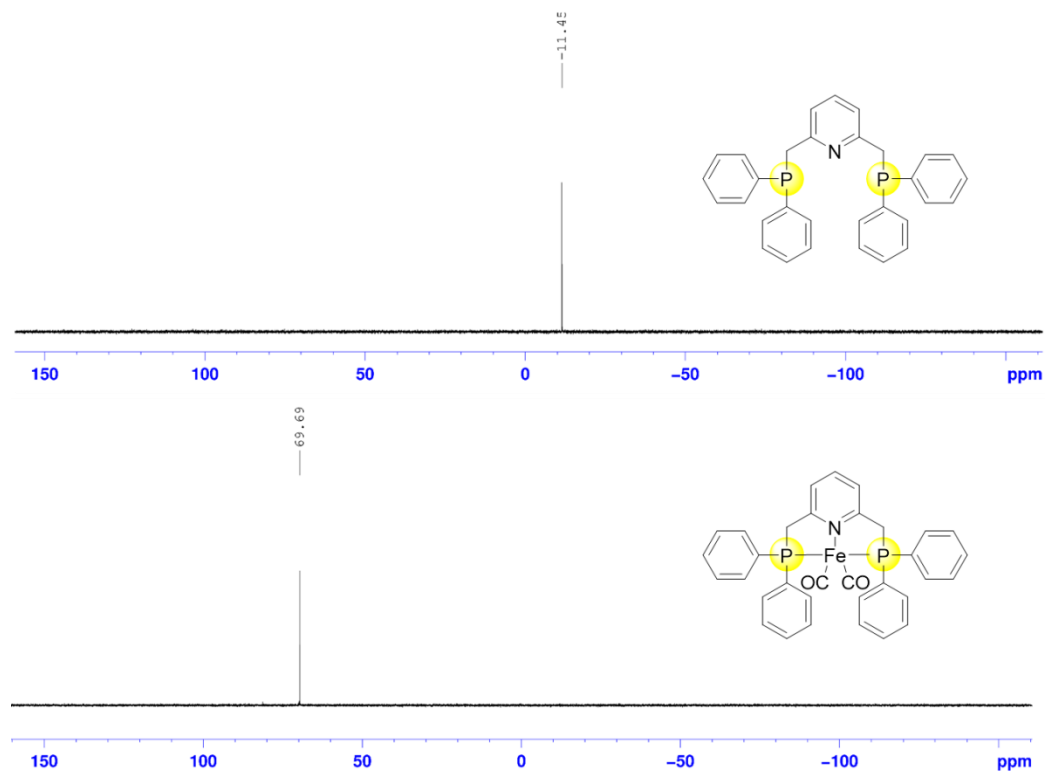


Abb. 5.3: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **PNP** und **$\text{Fe}(0)$ -PNP** in $\text{DMSO-}d_6$.

In den ^{13}C -Spektren findet eine Aufspaltung der Resonanzsignale aufgrund der Spin-Spin-Kopplungen mit den P-Atomen statt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **PNP** liegen direkte, geminale und vicinale J_{CP} -Kopplungen mit den Kopplungskonstanten $^1J_{\text{CP}} = 15,7$ Hz und $16,3$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 7,3$ Hz und $19,1$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 3,9$ Hz und $6,5$ Hz, vor (**Abb. 5.4**).

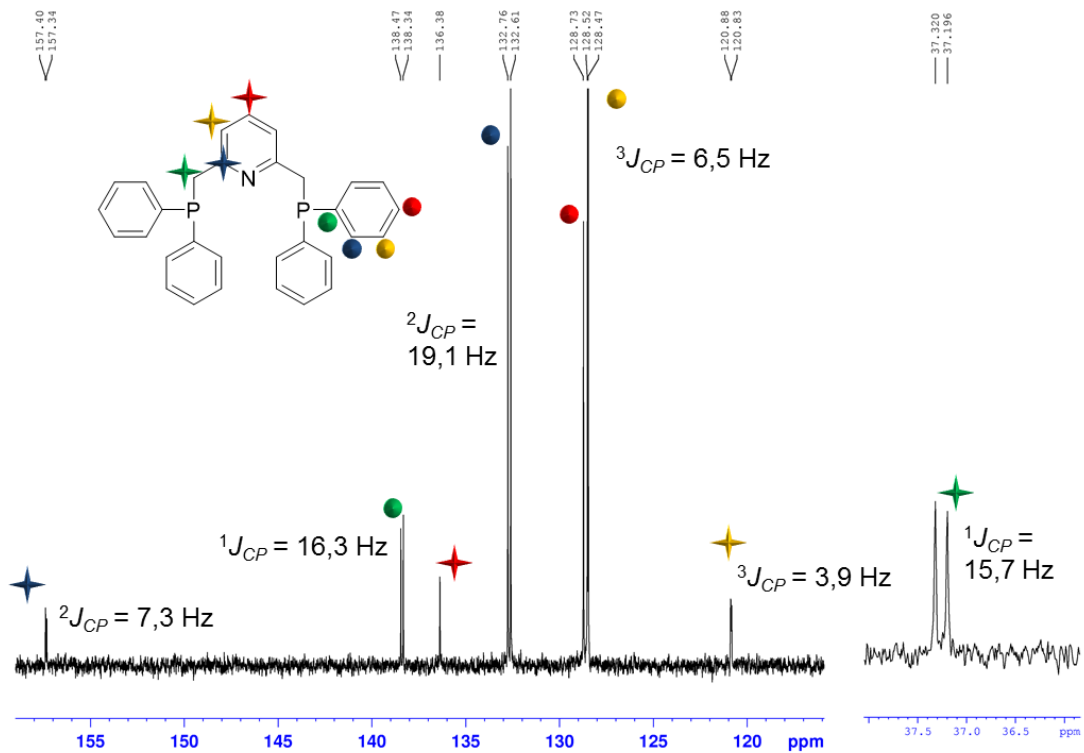


Abb. 5.4: ^{13}C -NMR-Spektrum von PNP.

Zusätzlich zu den diskutierten Kohlenstoffatomen erscheint im Eisen-Carbonylkomplex **Fe(0)-PNP** das Resonanzsignal der Carbonyl-Kohlenstoffatome sehr weit tieffeldverschoben bei $\delta = 213 \text{ ppm}$ (Abb. 5.5).

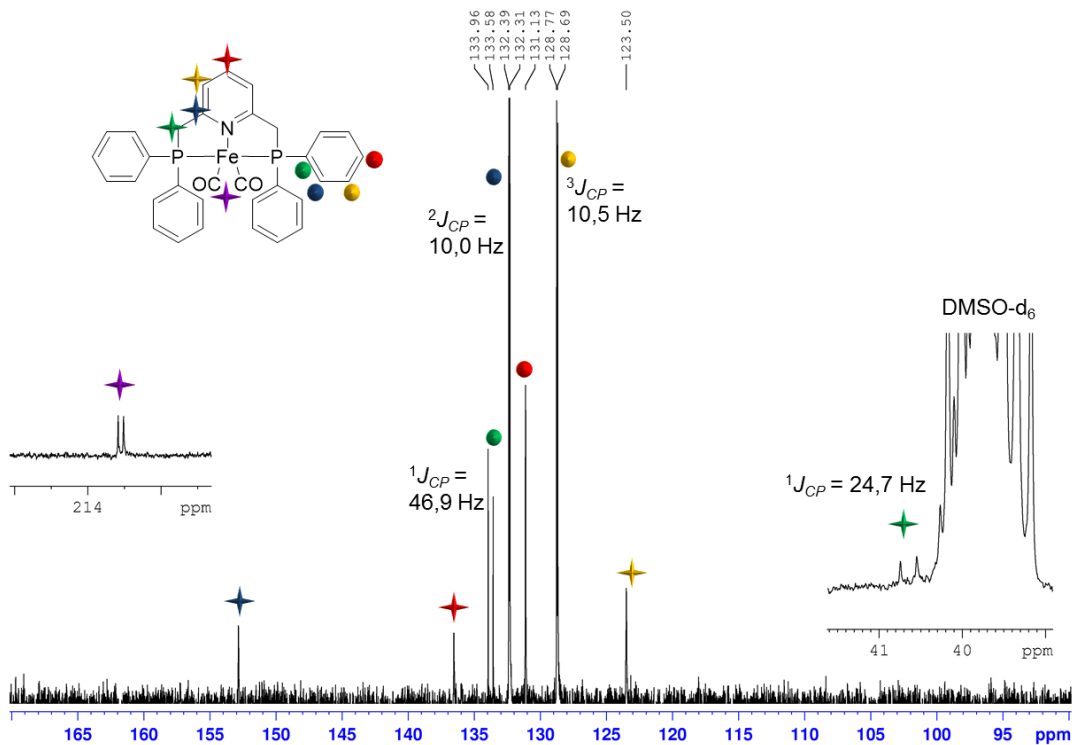


Abb. 5.5: ^{13}C -NMR-Spektrum von Fe(0)-PNP .

5.4 Kristallstrukturen

Zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von dem Liganden **PNP** konnten durch Umkristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch von Chloroform und Aceton nach wenigen Tagen erhalten werden. Die Verbindung **PNP** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbcn* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Ergebnis der Strukturuntersuchung ist in **Abb. 5.6** dargestellt. Ein Vergleich von ausgewählten Bindungslängen im Festkörper ist in **Tab. 5.1** zusammengefasst.

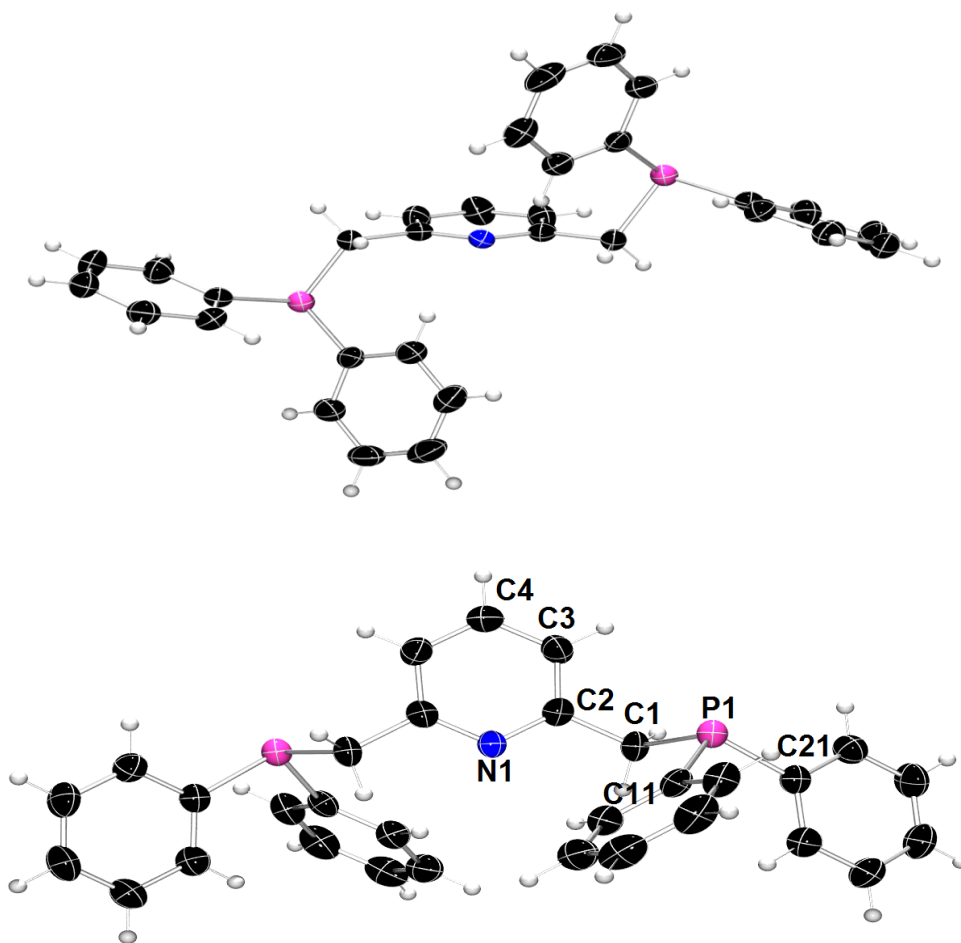


Abb. 5.6: Molekülstruktur von dem Ligand **PNP** aus unterschiedlichen Perspektiven im Festkörper. (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Der PNP-Ligand weist im Festkörper eine C_2 -Symmetrie mit einer Drehachse durch das Stickstoffatom N1 und das Kohlenstoffatom C4 auf. Die C-P-Bindungslängen liegen in der Größenordnung einer C-P-Einfachbindung (1,87 Å),^[169] die C-N-Bindungslänge liegt mit 1,34 Å zwischen einer erwarteten C-N-Einfach (1,47 Å)^[169]- und C-N-Doppelbindung (1,22 Å),^[169] Die C-C-Bindungen im Pyridinring weisen mit 1,38 Å eine leicht geweitete C-C-Doppelbindung (1,33 Å)^[169] auf. Damit liegen alle Bindungslängen im erwarteten Größenbereich eines aromatischen Systems. Darüber hinaus sind die erhaltenen

Strukturparameter sehr gut mit einem ähnlichen literaturbekannten PNP-Liganden^[165], welcher sich nur durch eine zusätzliche Methylgruppe in jeder Phenyleinheit unterscheidet (**Abb. 5.7**, **Tab. 5.1**), vergleichbar.

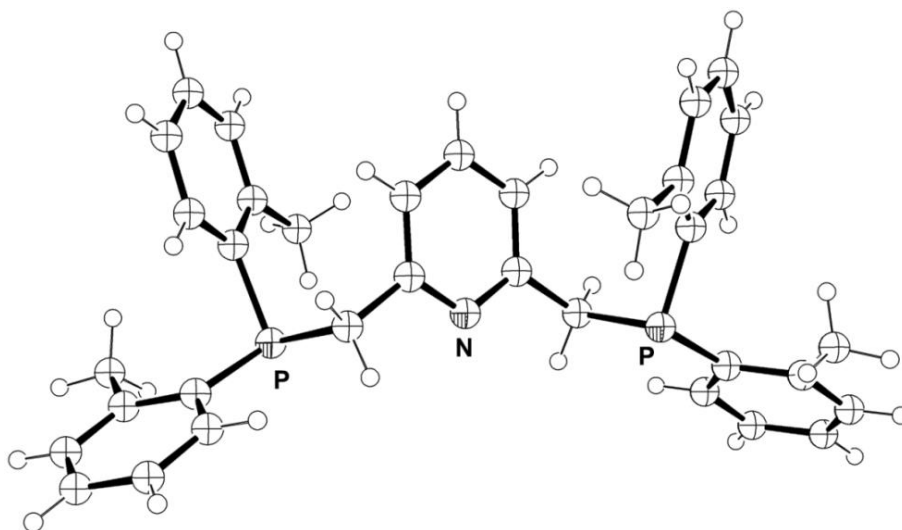


Abb. 5.7: Molekülstruktur von dem literaturbekannten Ligand ^{Me}PNP im Festkörper.^[165]

Tab. 5.1: Ausgewählte Bindungslängen von **PNP** und der literaturbekannten Verbindung ^{Me}PNP^[165] im Festkörper.

	PNP	^{Me} PNP
	Bindungslänge [Å]	
N1-C2	1,3456(15)	1,346(2)
C2-C3	1,386(2)	1,392(3)
C3-C4	1,3805(18)	1,383(3)
C2-C1	1,5086(18)	1,504(3)
C1-P1	1,8534(14)	1,867(2)
P1-C11	1,8279(14)	1,836(2)
P1-C21	1,8354(14)	1,848(2)

5.5 Spektroskopische Untersuchungen

Zur Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen wurden UV/Vis-spektroskopische Messungen von dem tridentaten Liganden **PNP** und der Eisen-Komplexverbindung **Fe(0)-PNP** in Acetonitril-Lösungen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in **Tab. 5.2** zusammengefasst und in **Abb. 5.8** dargestellt.

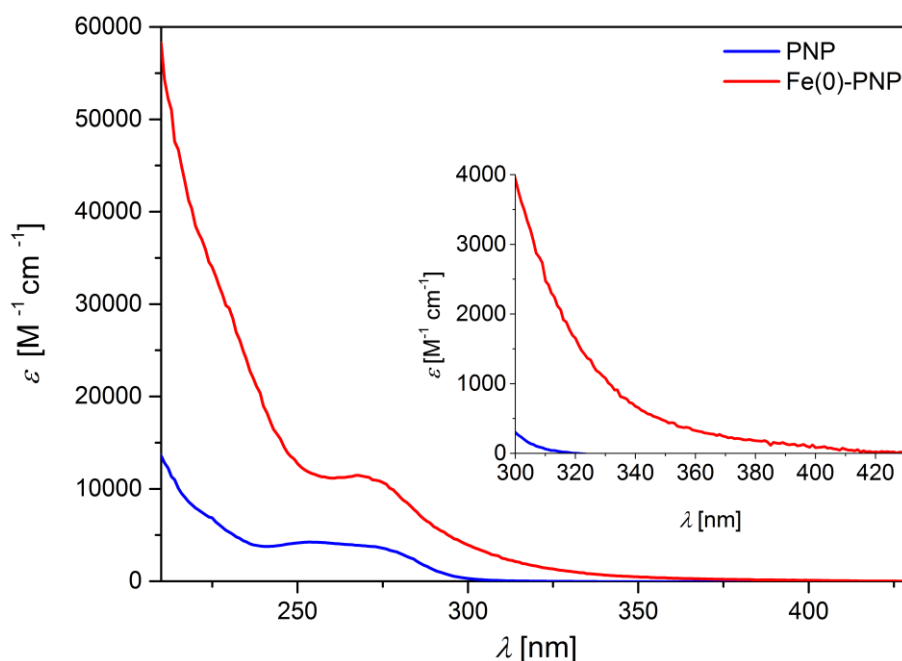


Abb. 5.8: UV/Vis-Spektren des Liganden **PNP** und der Komplexverbindung **Fe(0)-PNP** in Acetonitril.

Der Pincer-Ligand **PNP** weist intensive Absorptionsbanden im UV-Bereich (200-300 nm) auf, welche durch ligandenzentrierte $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge hervorgerufen werden. Das Absorptionsspektrum des Eisenkomplexes **Fe(0)-PNP** zeigt ebenfalls ausgeprägte Absorptionsbanden in demselben Bereich (200-300 nm), welche aus diesem Grund ebenfalls ligandenzentrierten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen innerhalb des Komplexes zugeordnet werden können. Zusätzlich weist der Eisenkomplex **Fe(0)-PNP** deutliche Absorptionen bei größeren Wellenlängen (300-420 nm) mit kleinen Extinktionskoeffizienten ($\epsilon < 4000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf. Diese Banden werden sehr wahrscheinlich von MLCT-Übergängen hervorgerufen.

Tab. 5.2: Spektroskopische Daten von dem Ligand **PNP** und der Komplexverbindung **Fe(0)-PNP** in Acetonitril.

Verbindung	λ (ϵ) [nm ($\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)]
PNP	254 (4233), 273 (3737), 284 (2397)
Fe(0)-PNP	268 (11440), 275 (10700), 322 (1483), 360 (329)

Das IR-Spektrum des Eisen-Komplexes **Fe(0)-PNP** zeigt die charakteristischen Valenzschwingungen der Carbonylliganden bei 1915 und 1938 cm^{-1} (**Abb. 5.9**). Die Banden liegen in einem typischen Bereich für fünffach koordinierte Carbonyl-substituierte Eisen(0)-Komplexe.^[170-173]

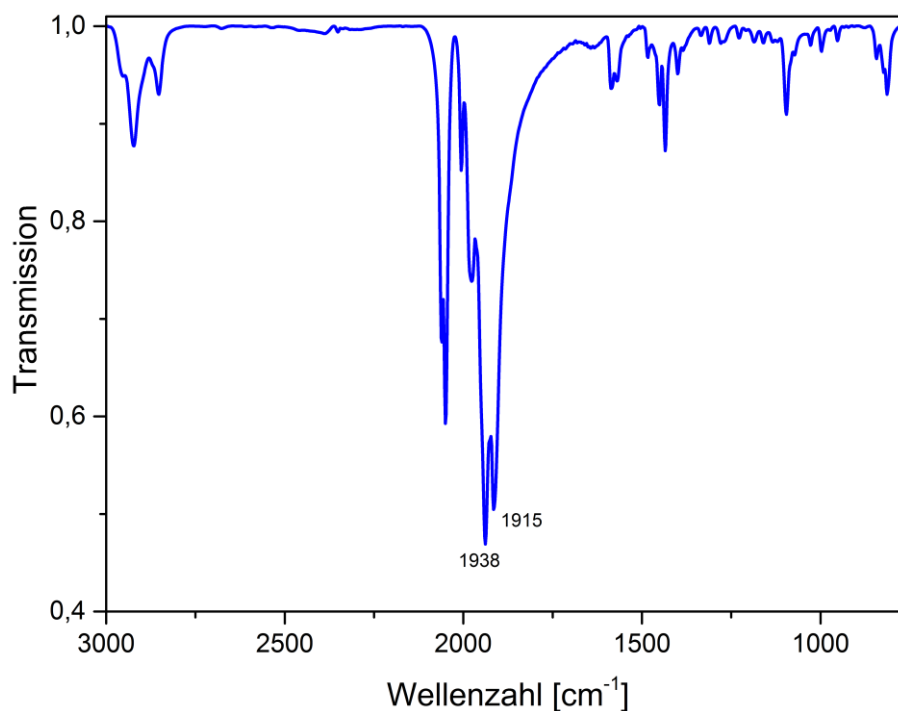


Abb. 5.9: Ir-Spektrum des Eisen-Komplexes **Fe(0)-PNP**.

5.6 Redox-Eigenschaften

Die elektrochemischen Eigenschaften wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur unter Argon-Schutzgasatmosphäre in Acetonitril-Lösungen mit einer Konzentration von 0,001 M. Dabei wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz und Ferrocen als interner Standard eingesetzt. Die Ergebnisse der Messungen sind in **Abb. 5.10** dargestellt.

Der Pincer-Ligand **PNP** zeigt im Cyclovoltammogramm vollständige Inaktivität. Im Vergleich dazu weist der Eisenkomplex **Fe(0)-PNP** zwei irreversible Oxidationsübergänge im positiven Potentialbereich bei $E_{1/2} = 0,38$ und $0,82$ V auf. Da der Ligand **PNP** keine Übergänge im CV-Spektrum zeigt sind die Oxidationsübergänge auf die Übergänge $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{I}}$ und $\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ zurückzuführen.

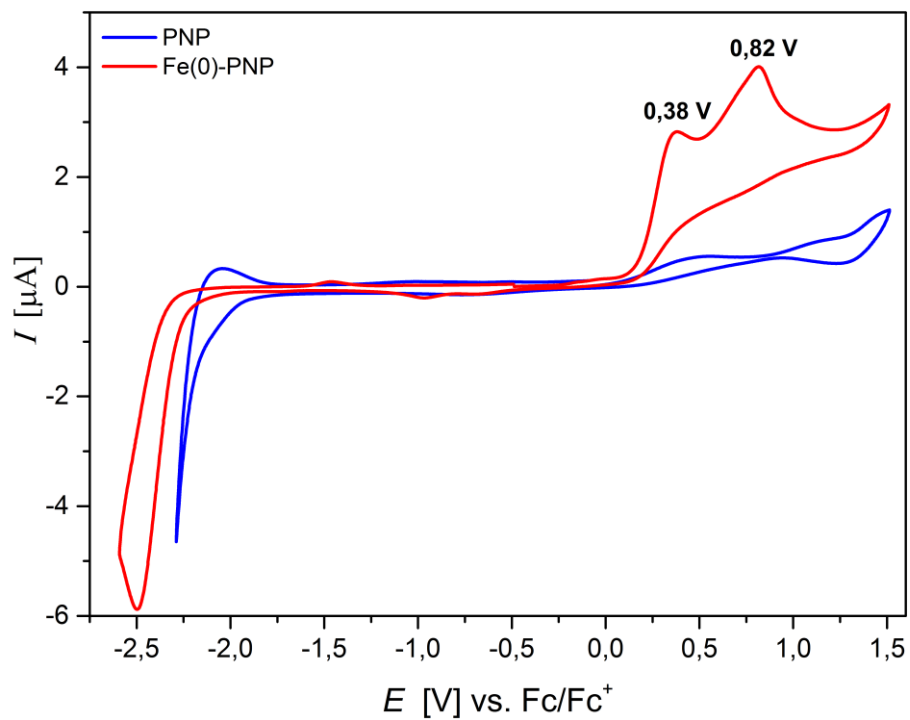


Abb. 5.10: Cyclovoltammogramme des Liganden **PNP** und der Komplexverbindung **Fe(0)-PNP** in Acetonitril ($v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

6 DARSTELLUNG VON EINEM COBALT-WASSERREDUKTIONSKATALYSATOR

6.1 Synthetische Aspekte

Zur Darstellung von Cobalt(III)-Wasserreduktionskatalysatoren wurde ein zweistufiger literaturbekannter Syntheseweg nach MARZILLI *et al.*^[172] angestrebt. Durch die Reaktion von Cobalt(II)-chlorid mit Dimethylglyoxim wird der Cobaloxim-Komplex **Co(dH)(dH₂)Cl₂** hergestellt. Dabei erfolgt die Oxidation des Metallzentrums zu Cobalt(III) durch Luftsauerstoff. Die nachfolgende Substitution eines axialen Chlorid-Liganden durch einen monodentaten Stickstoffliganden wird durch Reaktion mit dem entsprechenden Pyridin-Derivat erzielt. Über diesen Syntheseweg wurde der Co(III)-Wasserreduktionskatalysator **Co-Py** generiert. Die Darstellung des dazu äquivalenten Co(III)-2,6-Dimethylpyridin-Komplexes ist nach demselben Syntheseweg jedoch nicht gelungen (**Abb. 6.1**).

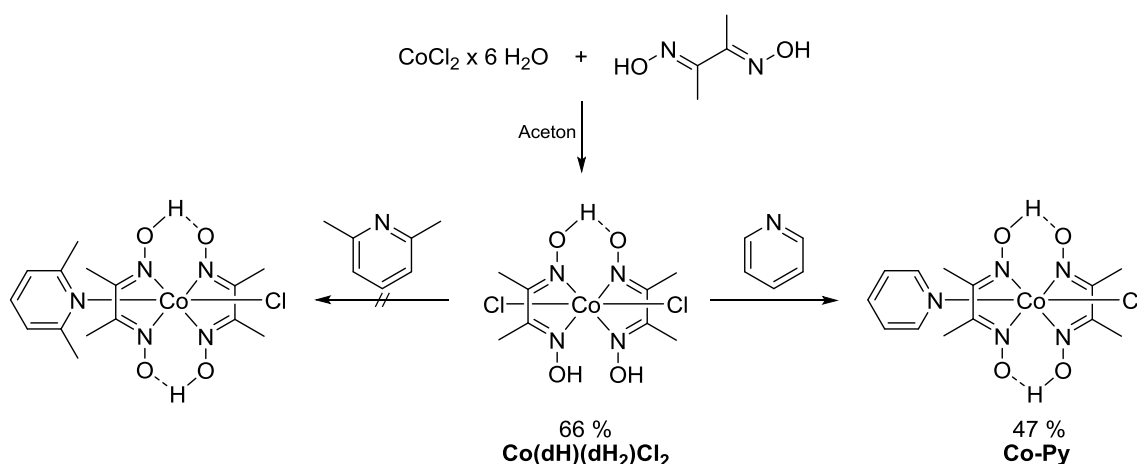


Abb. 6.1: Syntheseweg zur Darstellung von **Co-Py**.

Zur Darstellung des Co(III)-2,6-Dimethylpyridin-Komplexes wurden mehrere Reaktionsansätze bei unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt. Die Substitution eines Chlorid-Liganden durch 2,6-Dimethylpyridin ist weder in Methanol noch in Chloroform gelungen. Auch der Zusatz von Triethylamin als Deprotonierungsreagenz hat nicht zu dem gewünschten Zielprodukt geführt. Gründe für die misslungene Reaktion könnten sein, dass die Koordination von Cobalt an das Pyridin durch die Methylgruppen in Position 2 und 6 sterisch gehindert ist. Zudem fungiert 2,6-Dimethylpyridin als wesentlich stärkere Base im Vergleich zu Pyridin. Diese Faktoren erschweren die Koordination von Cobalt an 2,6-Dimethylpyridin im Vergleich zu Pyridin erheblich und sind die wahrscheinlichsten Gründe für das Misslingen der Reaktionen.

Das Produkt eines Syntheserversuches zur Darstellung des Co(III)-2,6-Dimethylpyridin-Komplexes konnte erfolgreich kristallisiert werden. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine Methanol-Lösung des erhaltenen Reaktionsproduktes konnten zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die aus den kristallographischen Untersuchungen resultierende Kristallstruktur der Verbindung **[Co(dH)₂Cl₂](^{Me2}PyH)** ist in **Abb. 6.2** zusehen. Die erhaltene Molekülstruktur zeigt das Vorliegen eines Komplex-Salzes bestehend aus einem Cobalt-Komplex-Anion und eines protonierten 2,6-Dimethylpyridin-Kations.

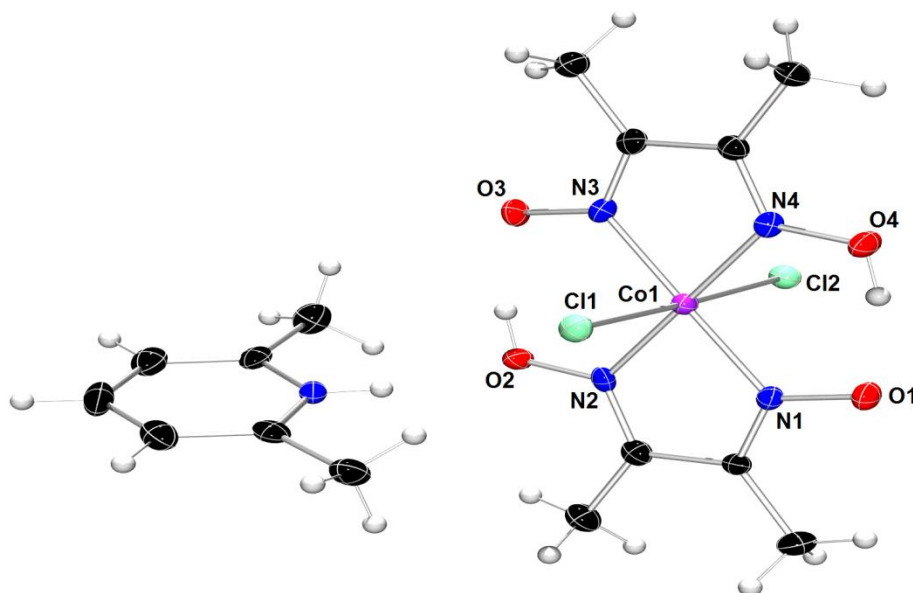


Abb. 6.2: Molekülstruktur von **[Co(dH)₂Cl₂](^{Me2}PyH)**. (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ein zusätzliches Solventmolekül CH₂Cl₂ pro Formeleinheit wurde zur besseren Übersicht aus der Darstellung entfernt.

Die erhaltene Molekülstruktur (**Abb. 6.2**) beweist, dass die Koordination von 2,6-Dimethylpyridin an das Cobaltzentrum nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte. In der Molekülstruktur liegt der Ligand 2,6-Dimethylpyridin protoniert vor. Dieses Ergebnis unterstreicht die Vermutung, dass die erhöhte Basizität von 2,6-Dimethylpyridin im Vergleich zu Pyridin die Koordination an das Cobalt behindert. Statt einer Koordination ans Cobalt wird der Cobaloxim-Komplex von 2,6-Dimethylpyridin deprotoniert, sodass ein Cobalt-Komplex-Anion generiert wird. Das Cobalt-Komplex-Anion des Komplex-Salzes $[\text{Co}(\text{dH})_2\text{Cl}_2](^{\text{Me}_2}\text{PyH})$ (**Abb. 6.2**) weist eine oktaedrische Koordination für das Cobalt-Zentrum auf. In äquatorialer Ebene wird das Metallzentrum von den N-Donorfunktionen der beiden Dimethylglyoxim-Einheiten koordiniert. In axialer Position befinden sich die beiden Chlorid-Liganden. In **Tab. 6.1** sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der diskutierten Molekülstruktur zusammengefasst.

Die Winkel der äquatorialen Ebene (N1-Co1-N2), (N2-Co1-N3), (N3-Co1-N4), (N4-Co1-N1) liegen zwischen 80,85(12) und 99,13(12)° und weichen damit etwas vom Idealwert von 90° für die oktaedrische Koordination ab. Der Winkel der axialen Liganden (Cl1-Co1-Cl2) beträgt 177,62(4)°, womit eine nahezu ideale lineare axiale Achse vorliegt. Die erhaltenen Strukturparameter stimmen sehr gut mit zahlreichen publizierten Cobaloxim-Komplexen überein.^[175-177]

Tab. 6.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{Co}(\text{dH})_2\text{Cl}_2](^{\text{Me}_2}\text{PyH})$ im Festkörper.

$[\text{Co}(\text{dH})_2\text{Cl}_2](^{\text{Me}_2}\text{PyH})$			
	Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]
Co1-Cl1	2,2528(10)	Cl1-Co1-Cl2	177,62 (4)
Co1-Cl2	2,2318(10)	N1-Co1-N3	179,31(12)
Co1-N1	1,897(3)	N2-Co1-N4	179,08(12)
Co1-N2	1,886(3)	N1-Co1-N2	80,85(12)
Co1-N3	1,899(3)	N2-Co1-N3	99,13(12)
Co1-N4	1,882(3)	N3-Co1-N4	81,44(12)
		N4-Co1-N1	98,59(12)
		Cl1-Co1-N1	89,34(8)
		N1-Co1-Cl2	88,50(8)
		Cl2-Co1-N3	92,19(8)
		N3-Co1-Cl1	89,97(8)

Im folgenden Unterkapitel werden die NMR-spektroskopischen Daten zur Charakterisierung der synthetisierten Cobalt-Komplexe diskutiert. Die detaillierte Diskussion von weiteren spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften erfolgt zur besseren Vergleichbarkeit mit dem äquivalenten Einkomponentensystem in **Kap. 8**.

6.2 NMR-Spektroskopie

Die Reaktionsprodukte wurden durch NMR-Spektroskopie charakterisiert. Dabei konnte **Co-Py** einwandfrei nachgewiesen werden. Vor allem die chemische Verschiebung der Resonanzsignale der Stickstoffatome beweist eindeutig, dass das Stickstoffatom des Pyridin-Liganden am Cobalt koordiniert ist. Im freien Pyridin-Liganden liegt das Resonanzsignal des Stickstoffs bei $\delta = 315$ ppm in DCM. Das Resonanzsignal des Pyridinstickstoffs im Cobaltkomplex **Co-Py** liegt bei $\delta = 211$ ppm in DCM (**Abb. 6.3**). Die starke Hochfeldverschiebung des Resonanzsignals ist durch die Größenunterschiede der Atomhüllen des Stickstoffs und des Cobalts zu begründen. Bei Ausbildung einer N-Co-Bindung taucht das N-Atom in die Elektronenhülle des Cobalts ein. Durch die Elektronenhülle des Cobalts wird das lokale Magnetfeld des Stickstoffs stärker abgeschirmt und das Resonanzsignal wird im Vergleich zum freien Pyridin-Liganden stark ins hohe Feld verschoben.

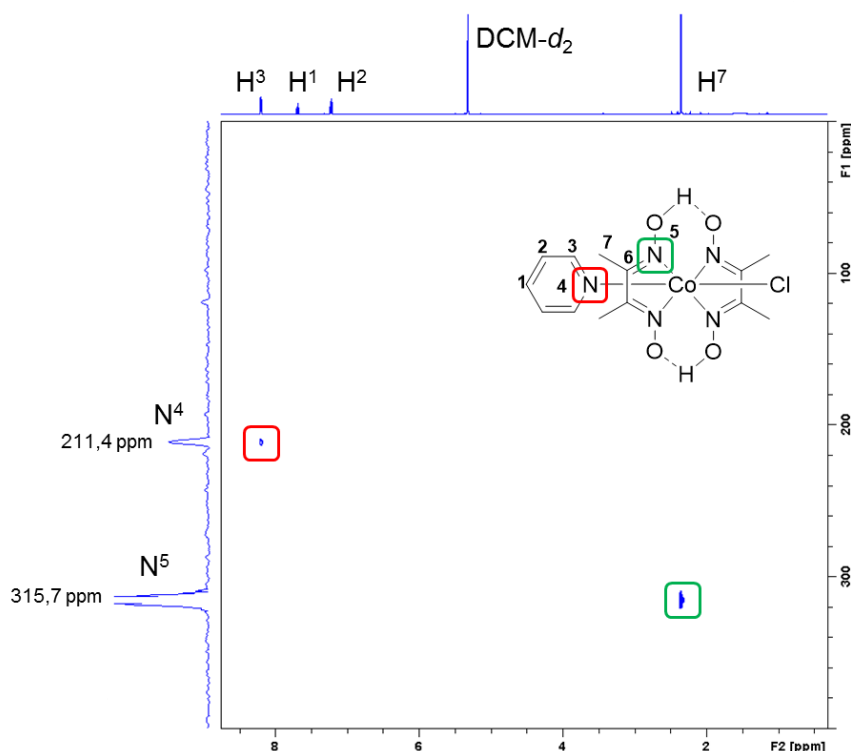


Abb. 6.3: ^{15}N -HMBC-Spektrum von **Co-Py** in DCM.

7 DARSTELLUNG EINES IRIDIUM-EISEN-EKS

7.1 Motivation

Ein formuliertes Ziel dieser Arbeit war die Synthese von Mehr- und Einkomponentensystemen zur lichtinduzierten Protonenreduktion. Unter Verfolgung dieser Zielsetzung wurde in **Kap. 4** die Synthese von zahlreichen Ir(III)-Photosensibilisatoren und in **Kap. 5** die Synthese eines Eisencarbonyl-Katalysators beschrieben. Diese Komplexe können als Mehrkomponentensystem in der Protonenreduktion eingesetzt werden.

Das folgende Kapitel beinhaltet die Entwicklung und Synthese von einem analogen heterodinuklearem Iridium/Eisen-Einkomponentensystem (**Abb. 7.1**). Durch eine Verbrückung vom Photo- und Katalysezentrum über einen organischen Elektronenleiter, soll ein gerichteter Elektronentransfer generiert werden.



Abb. 7.1: Einkomponentensystem bestehend aus einem Ir-Photozentrum und einem Eisen-Katalysezentrum, welche über eine Linkereinheit miteinander verknüpft sind.

Zur Gewährleistung eines Einkomponentensystems, das mit dem bereits synthetisierten Mehrkomponentensystem vergleichbar ist, muss eine heteronukleare Komplexverbindung entwickelt werden, welche sowohl ein zyklometalliertes Iridiumzentrum als auch ein PNP-koodiniertes Eisenzentrum aufweist. Durch ein verbrückendes Molekül, welches ein delokalisiertes π -Elektronensystem darstellt, ist ein schneller und gezielter Elektronentransfer vom Photo- zum Katalysezentrum möglich. Dieses Kapitel beschreibt ausführlich die Entwicklung und Synthese der beschriebenen heteronuklearen Komplexverbindung.

7.2 Syntheseplanung

Es wurde eine mögliche heteronukleare Ir/Fe-Komplexverbindung entwickelt, welche die oben genannten Anforderungen erfüllt (**Abb. 7.2**).

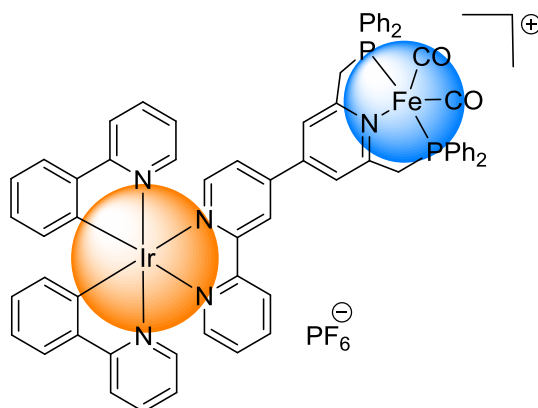


Abb. 7.2: Entwickeltes Ir/Fe-EKS zur photokatalytischen Wasserspaltung.

Durch retrosynthetische Analyse wird ein Syntheseweg zur Darstellung des Iridium-Eisen-EKS entwickelt. Ausgehend von Oxalsäurediethylester und 2,2'-Bipyridin werden die Verbindungen (4-Brompyridin-2,6-Diyl)Dimethanol **7-5** und [2,2'-Bipyridin]-4-yl-Boronsäure **bpy-B(OH)₂** synthetisiert. Die Verknüpfung dieser beiden Verbindungen führt zu dem Grundgerüst der organischen Brückeneinheit (**Abb. 7.3**).

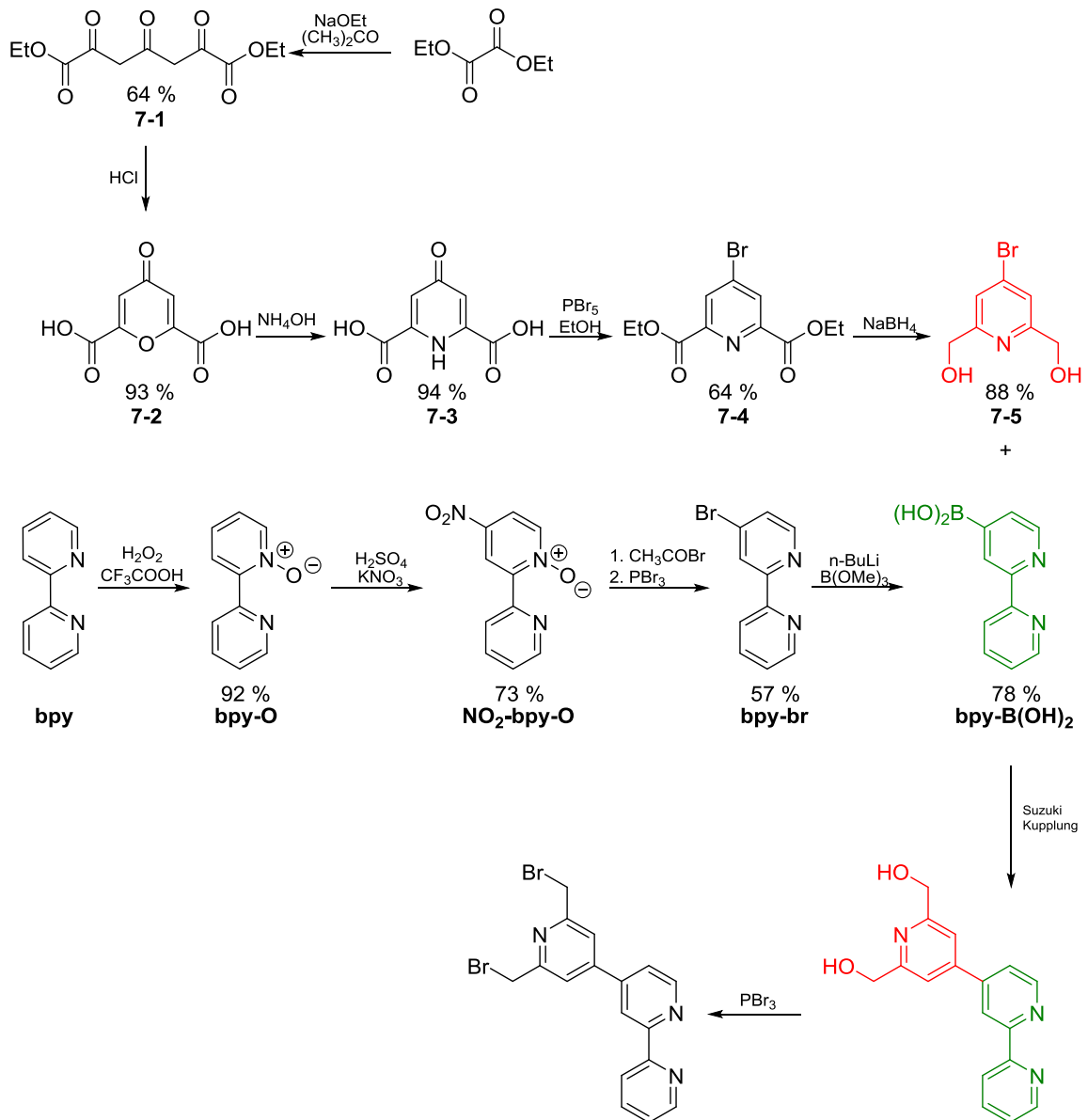


Abb. 7.3: Aufgestellter Syntheseweg zur Darstellung des verbrückenden Liganden in einem Ir/Fe-EKS.

Die im Anschluss durchzuführende Koordination der Metalle zur Vervollständigung der Zielverbindung ist in **Abb. 7.4** gezeigt.

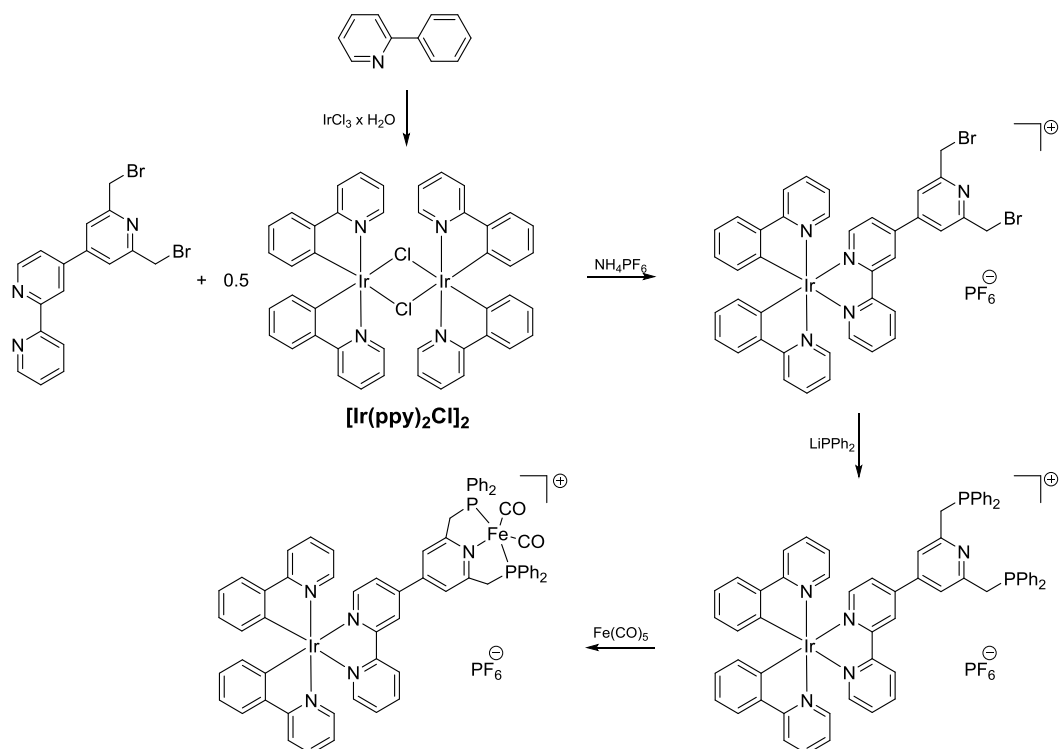


Abb. 7.4: Aufgestellter Syntheseweg zur Darstellung des Ir/Fe-EKS.

7.3 Synthese und Charakterisierung

Die Synthese der Verbindung (4-Brompyridin-2,6-Diyl)Dimethanol **7-5** wird in fünf Syntheseschritten ausgehend von Oxalsäurediethylester in hohen Ausbeuten und mit hoher Reinheit der Zwischenprodukte dargestellt (**Abb. 7.3**). Über eine der Claisen-Kondensation ähnliche Synthese wird der Keto-Ester **7-1** erhalten, welcher über eine säurevermittelte Ringschlussreaktion zur Chelidonsäure **7-2** umgesetzt wird. Nachfolgend wird der endozyklische Sauerstoff gegen Stickstoff substituiert, wodurch Chelidamsäure **7-3** generiert wird. Zur Darstellung des bromierten Pyridinesters **7-4** wird zunächst das exozyklische Sauerstoffatom mit Phosphorpentabromid gegen Brom substituiert. Nachfolgend findet die Veresterung der Carbonsäuregruppen in Ethanol statt. Die anschließende Reduktion des Diesters **7-4** zum Diol **7-5** erfolgt durch Umsetzung mit Natriumborhydrid.

Die zweite Schlüsselverbindung **bpy-B(OH)₂**, welche für die Kupplungsreaktion zur Synthese des Grundgerüsts notwendig ist (**Abb. 7.3**), wird ausgehend von 2,2'-Bipyridin in vier Syntheseschritten erzeugt. Dieser Syntheseweg wurde bereits in **Kap. 4.1** diskutiert. Der Halogenaromat **7-5** und die Organoboran-Verbindung **bpy-B(OH)₂** bilden die zwei Schlüsselreagenzien zur nachfolgend durchgeführten Kupplungsreaktion, wodurch das Grundgerüst des verbrückenden Liganden erhalten werden sollte.

Zunächst wurden *Suzuki*-Kupplungen nach gängigen literaturbekannten Arbeitsvorschriften durchgeführt.^[178-182] Alle durchgeführten Synthesen sind in **Tab. 7.1** aufgestellt.

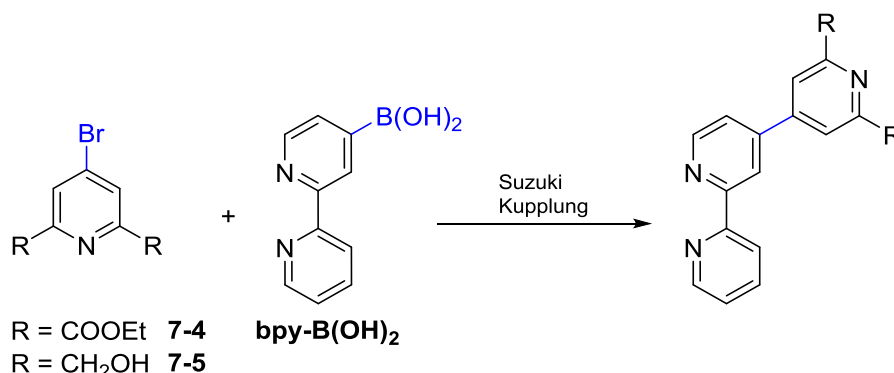


Abb. 7.5: Verknüpfung von **7-4** und **7-5** mit **bpy-B(OH)₂** über eine C-C Bindung.

Tab. 7.1: Übersicht der durchgeführten *Suzuki*-Kupplungen mit den Verbindungen **7-4**, **7-5** und **bpy-B(OH)₂**.

	A	B	Kat.	Base	Verhältnis A/B/Kat./Base	Lsgm. Temp.	Ziel- produkt
1	7-5	bpy-B(OH) ₂	Pd(PPh ₃) ₄	Na ₂ CO ₃	1/1,3/0,025/0,9	DMF, 90°C	-
2	7-5	bpy-B(OH) ₂	Pd(PPh ₃) ₄	Cs ₂ CO ₃	1/1,3/0,2/0,9	DMF 90°C	-
3	7-4	bpy-B(OH) ₂	Pd(PPh ₃) ₄	CsF	1/1/0,1/3	DMF 90°C	-
4 ^[180]	7-4	bpy-B(OH) ₂	Pd(PPh ₃) ₄	Na ₂ CO ₃	1/1,5/0,08/3	Dioxan 100°C	-
5	7-4	bpy-B(OH) ₂	Pd(PPh ₃) ₄	NEt ₃	1/1,2/0,2/10	DMF 120°C	-
6 ^[181]	7-4	bpy-B(OH) ₂	Pd ₂ (dba) ₃ /P ^t Bu ₃	KF	1/1,5/0,07/10	THF 50°C	-
7	7-4	bpy-B(OH) ₂	Pd ₂ (dba) ₃ / P ^t Bu ₃	Na ₂ CO ₃	1/1/0,07/2	DMF 105°C	-
8 ^[182]	7-4	bpy-B(OH) ₂	Pd ₂ (OAc) ₂ / dppf	Cs ₂ CO ₃	1,5/1/0,08/2,2	Dioxan 100°C	-
9	7-4	bpy-B(OH) ₂	Pd/C	K ₂ CO ₃	1/1,5/0,05/2	EtOH 78°C	-

In zahlreichen Reaktionen wurde versucht mittels *Suzuki*-Kupplung eine C-C Bindung zwischen den Verbindungen **7-4** bzw. **7-5** mit der Boronsäure **bpy-B(OH)₂** zu knüpfen (**Abb. 7.5**, **Tab. 7.1**). Dabei wurde systematisch der Katalysator und die eingesetzte Base variiert. Zusätzlich wurden das Verhältnis der Reaktanden sowie das

Lösungsmittel und die Reaktionstemperatur verändert. Keine der aufgeführten Reaktionen führte zum erwünschten Kupplungsprodukt. Bei der Reaktion, welche in DMF und mit Triethylamin als Base durchgeführt worden ist, (**Tab. 7.1**, Eintrag 5) wurde Bromid gegen eine Dimethylaminogruppe substituiert und als Produkt wurde 2,6-Diethoxy-N,N-Dimethylpyridin-4-Amin erhalten (**Abb. 7.6**).

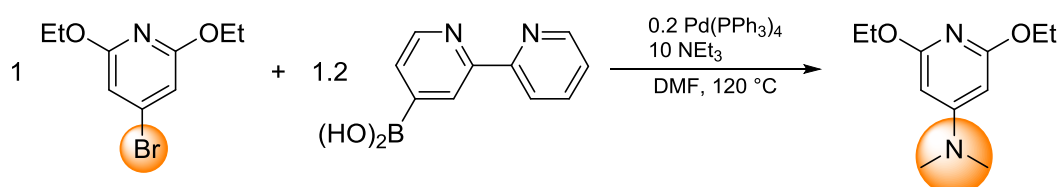


Abb. 7.6: Stattgefundene Arylaminierung an Stelle einer geplanten C-C-Kreuzkupplung.

Die stattgefundene Reaktion lässt sich wie folgt erklären: Statt einer *Suzuki*-Kupplung ist eine *Buchwald-Hartwig* Kupplung abgelaufen und Dimethylformamid, welches als Lösungsmittel eingesetzt worden ist, hat als Kupplungsedukt fungiert. Die *Buchwald-Hartwig* Reaktion beschreibt eine palladiumkatalysierte Kupplung zwischen einem Halogenaromaten und einem primären oder sekundären Amin in Anwesenheit einer Base zur Darstellung von Arylaminen.^[183] Streng genommen lässt sich kein einheitlicher Mechanismus für die C-N-Bindungsbildung formulieren, da sich beim Einsatz von unterschiedlichen Basen und Substraten teilweise unterschiedliche Mechanismen diskutieren lassen.

Ein Mechanismus zur Aminierung des Arylhalogenids wurde jedoch postuliert (**Abb. 7.7**). Im ersten Schritt findet eine oxidative Addition des Arylbromids an die Pd⁰-Katalysatorspezies statt. Im zweiten Schritt wird durch die eingesetzte Base Dimethylformamid deprotoniert, Kohlenstoffmonoxid wird frei und das Amin koordiniert an die Katalysatorspezies. Im dritten Schritt wird durch eine reduktive Eliminierung das Arylamid frei und die Katalysatorspezies wird zurückgebildet.^[183]

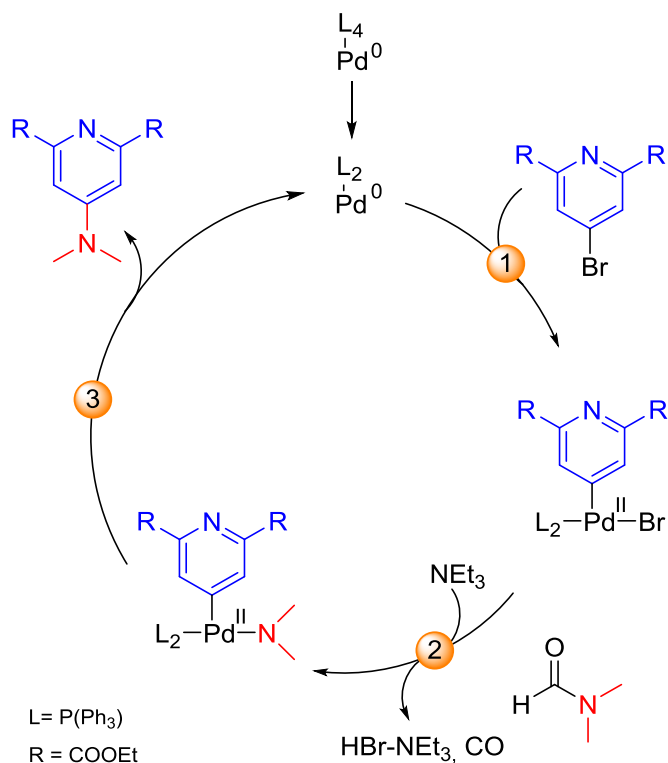


Abb. 7.7: Postulierter Mechanismus zur Palladium-katalysierten Aminierung.

Nachdem alle beschriebenen Kupplungsreaktionen trotz veränderten Reaktionsbedingungen erfolglos blieben, wurde der Syntheseweg leicht abgewandelt. Als eine alternative Reaktion zur Kupplung von dem Bromderivat **7-4** mit der [2,2'-Bipyridin]-4-yl-Boronsäure **bpy-B(OH)₂** wird die Kupplung von einem iodierten Pyridinderivat mit der genannten Boronsäure herangezogen. Da in Abhängigkeit vom Halogenid die Reaktionsgeschwindigkeit der Arylhalogenide von Chlor zu Iod und der damit verbundenen abnehmenden Stärke der Kohlenstoff-Halogenid-Bindung erheblich fällt, wird eine leichtere Aktivierung der C-I-Bindung im Vergleich zur C-Br-Bindung erwartet.^[184] Unter dem übergeordneten Ziel, den Pyridinester mit dem Bipyridinderivat zu verknüpfen, wird zunächst aus der bromierten Esterverbindung **7-4** durch eine Substitutionsreaktion mit einem Iodierungsmittel das Iod-Derivat **7-6** synthetisiert (**Abb. 7.8**).

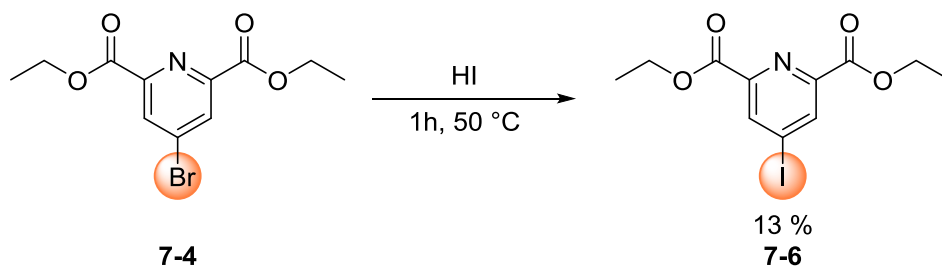


Abb. 7.8: Substitution von Brom durch Iod mit wässriger Iodwasserstoffsäure.

Die Verbindung Diethyl-4-Iodopyridin-2,6-Dicarboxylat **7-6** wird erhalten durch Umsetzung von **7-4** mit konzentrierter Iodwasserstoffsäure in Ethanol. Die Resonanzen der Protonen im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum beider Verbindungen sind sehr ähnlich, deshalb wurde zur Bestätigung der erfolgreichen Synthese des angestrebten Moleküls zusätzlich die $^{13}\text{C-NMR}$ -Analytik herangezogen. Einen deutlichen Hinweis für die erfolgreiche Substitution von Brom gegen Iod liefert das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der beiden Verbindungen. Die Resonanz des Kohlenstoffatoms in α -Position zum Halogenatom liegt für Iod bei $\delta = 109$ ppm und für Brom bei $\delta = 134$ ppm (**Abb. 7.9**). Diese Hochfeldverschiebung der Signale von der bromierten zur iodierten Verbindung kommt durch die höhere Abschirmung des quartären Kohlenstoffatoms aufgrund der geringeren Elektronennegativität von Iod gegenüber Brom zustande.

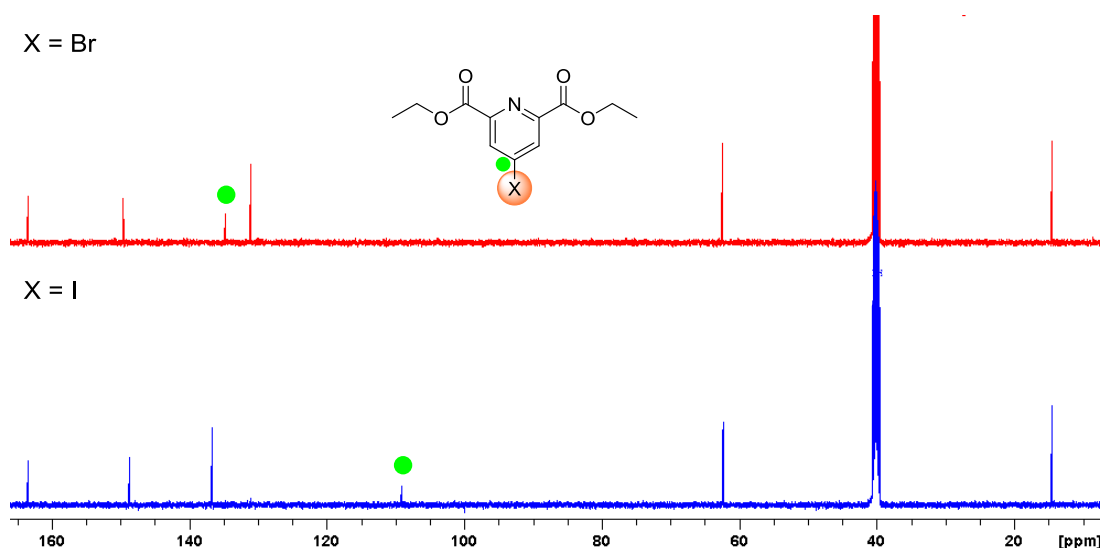


Abb. 7.9: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **7-4** und **7-6** gemessen in deuteriertem DMSO.

Der Iod-substituierte Pyridinester **7-6** wurde nachfolgend mit der Boronsäure **bpy-B(OH)₂** umgesetzt. Aufgrund der schwächeren Halogenid-Kohlenstoff Bindung im Molekül wurde eine leichtere Aktivierung der C-I-Bindung erwartet. Die Bindung einer C-C Knüpfung zwischen den beiden Molekülen **7-6** und **bpy-B(OH)₂** sollte durch eine *Suzuki*-Kupplung deutlich einfacher zu realisieren sein (**Abb. 7.10**).

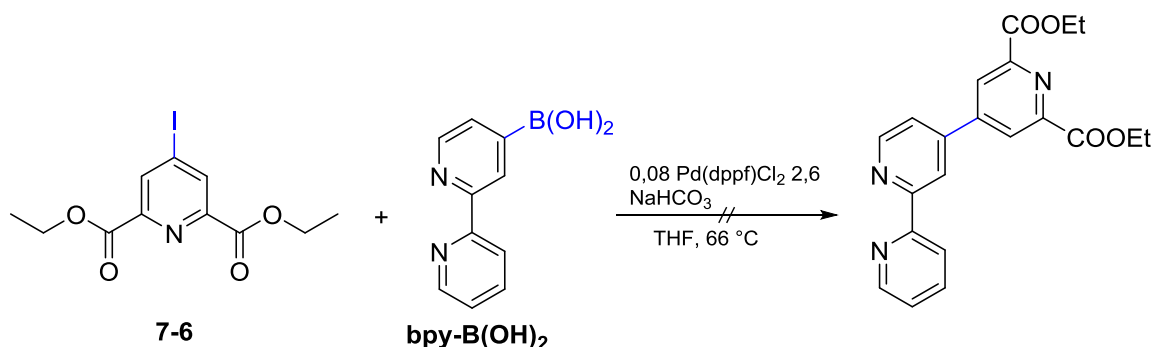


Abb. 7.10: Versuchte Verknüpfung von **7-6** mit **bpy-B(OH)₂** durch eine Palladium katalysierte Suzuki Kupplung.

Die in **Abb. 7.10** dargestellte Reaktion zur Knüpfung einer C-C-Bindung zwischen den beiden Edukten führte nicht zum erwünschten Kupplungsprodukt, sondern zu einem nicht identifizierten Produktgemisch. Aufgrund der bereits zahlreich durchgeführten *Suzuki*-Kupplungen mit dem bromierten Pyridinester **7-4** wurde bei dieser Reaktion auf eine systematische Versuchsreihe mit variierenden Reaktionsbedingungen verzichtet.

Die Knüpfung einer C-C-Bindung zwischen dem halogenierten Pyridin und der Boronsäure über eine Palladium-katalysierte *Suzuki*-Kupplung wurde als nicht realisierbar eingestuft. Für das Misslingen der Kupplungsreaktion sind vermutlich elektronische Effekte verantwortlich, auch wenn diese weder aus der Struktur der eingesetzten Verbindungen noch aus dem Reaktionsmechanismus hervorgehen. Elektronenarme Aromaten und Heteroaromaten werden in Bezug auf die *Suzuki*-Kupplung als aktiviert bezeichnet, da sie aufgrund der verringerten Elektronendichte ein stärkeres Elektrophil darstellen und eine größere Reaktionsbereitschaft gegenüber Nucleophilen aufweisen.^[185] Die eingesetzten Halogenaromaten **7-4**, **7-5** und **7-6** besitzen Substituenten mit –I- und –M-Effekt, wodurch sie für die *Suzuki*-Kupplung als aktiviert eingestuft werden. Das Misslingen der *Suzuki*-Reaktionen kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht erklärt werden. In der Literatur sind die durchgeführten Reaktionen mit denselben eingesetzten Verbindungen nicht bekannt.

Unter stetiger Verfolgung des übergeordneten Ziels, der Darstellung einer heteronuklearen Iridium-Eisen-Komplexverbindung, wurde die Syntheseroute erneut überarbeitet. Es wurden neue Reaktionswege erarbeitet, welche zum angestrebten organischen Linker des EKS führen sollten. Des Weiteren wurden *Kumada*^[186,187] und *Stille*^[188]-Kupplungen durchgeführt zur Darstellung des verbrückenden Liganden.

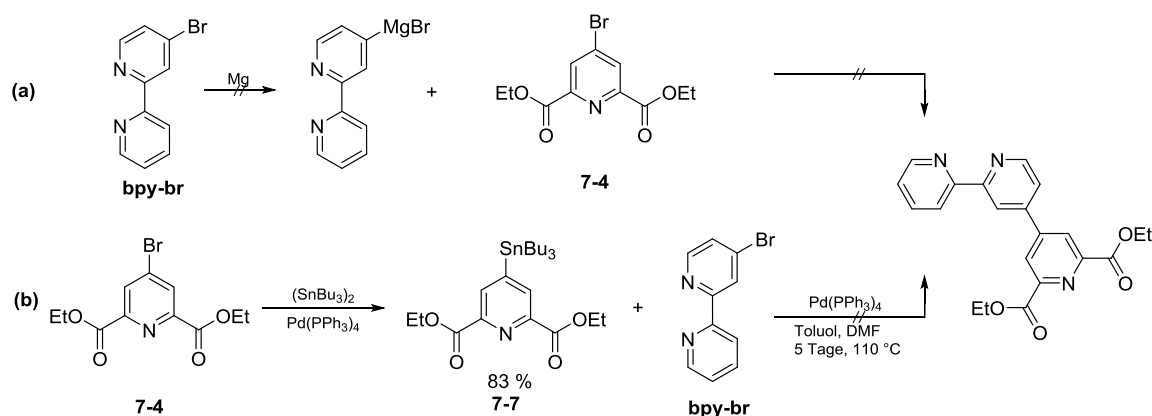


Abb. 7.11: Durchgeführte Kumada-(a) und Stille-(b) Reaktionen zur Darstellung der organischen Linkereinheit.

Die Kumada Reaktion (**Abb. 7.11(a)**) wurde ausgehend von dem bromierten Bipyridin **bpy-br** in wasserfreiem Tetrahydrofuran durchgeführt. Trotz Erhitzen, Zugabe von einigen Körnchen elementarem Iod und Verwendung von Ultraschall konnte auch nach mehreren Stunden keine Reaktion zwischen der Halogenverbindung mit dem eingesetzten elementaren Magnesium festgestellt werden. Bei der Reaktion wurden die Edukte zurückgewonnen. Bei dem Versuch die C-C-Knüpfung über eine Stille-Reaktion (**Abb. 7.11(b)**) zu erzielen, wurde ausgehend von dem bromierten Pyridin Ester **7-4** die entsprechende Organozinnverbindung **7-7** synthetisiert. Die weitere palladiumkatalysierte Umsetzung des Organostannans mit **bpy-br** führte jedoch nicht zum Kupplungsprodukt, sondern zu einem nicht identifizierten Produktgemisch.

Trotz der zahlreich durchgeführten Kupplungsreaktionen (*Suzuki*, *Kumada*, *Stille*) und der mehrfachen Funktionalisierung der Substrate konnte kein Kupplungsprodukt und somit ein Grundgerüst des verbrückenden Liganden isoliert werden. Aus diesem Grund wird zur erfolgreichen Synthese der Zielverbindung der Synthesepfad variiert. Da sich die Kupplung von zwei Pyridinverbindungen als sehr problematisch erwiesen hat, werden die beiden zu verbrückenden Verbindungen jeweils um eine Phenyleinheit erweitert (**Abb. 7.12**, **Abb. 7.13**).

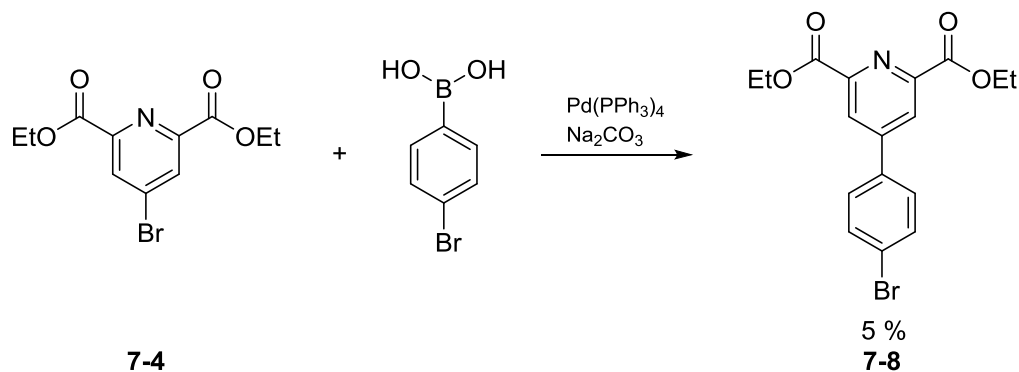


Abb. 7.12: Synthese der Verbindung **7-8** über eine Suzuki-Kupplung.

Durch Umsetzung des Pyridinesters **7-4** mit (4-Bromphenyl)Boronsäure wird die Pyridinverbindung **7-4** mittels *Suzuki*-Kupplung in *para*-Position um eine Phenyleinheit erweitert (**Abb. 7.12**). Aufgrund der Konkurrenzreaktion der (4-Bromphenyl)Boronsäure mit sich selbst wird das Produkt Diethyl 4-(4-Bromphenyl)Pyridin-2,6-Dicarboxylat **7-8** jedoch nur mit einer Ausbeute von 5 % erhalten. Dagegen konnte die Verbindung 4-(4-Bromphenyl)-2,2'-Bipyridin **bpy-ph-br** mit einer Ausbeute von 64 % über eine *Suzuki*-Kupplung aus den Edukten 1-Brom-4-Iodbenzol und [2,2'-Bipyridin]-4-yl-Boronsäure **bpy-B(OH)₂** synthetisiert werden (**Abb. 7.13**).

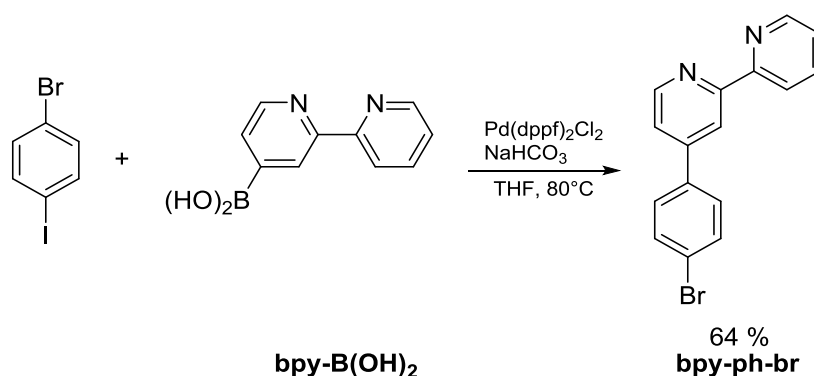


Abb. 7.13: Synthese der Verbindung 4-(4-Bromphenyl)-2,2'-Bipyridin durch eine *Suzuki*-Kupplung.

Die erfolgreich durchgeführten *Suzuki*-Reaktionen sowohl mit dem Pyridin-Ester **7-4** (**Abb. 7.14**) als auch mit der [2,2'-Bipyridin]-4-yl-Boronsäure **bpy-B(OH)₂** (**Abb. 7.15**) beweisen, dass diese beiden Verbindungen über eine Kupplungsreaktion erweiterbar sind. Dadurch wird die aufgestellte Hypothese, dass eine Kupplung der beiden Verbindungen (**7-4**, **bpy-B(OH)₂**) miteinander aufgrund der elektronischen Eigenschaften nicht möglich ist, unterstützt.

Aufgrund der wesentlich höheren Ausbeute der Verbindung **bpy-ph-br** im Gegensatz zu **7-8** wurde eine Syntheseroute zur Zielverbindung ausgehend von **bpy-ph-br** aufgestellt. Dabei wurde zunächst der synthetisierte Halogenaromat **bpy-ph-br** durch eine weitere Reaktion mit einem funktionalisiertem Pyridinderivat gekuppelt (**Abb. 7.14**).

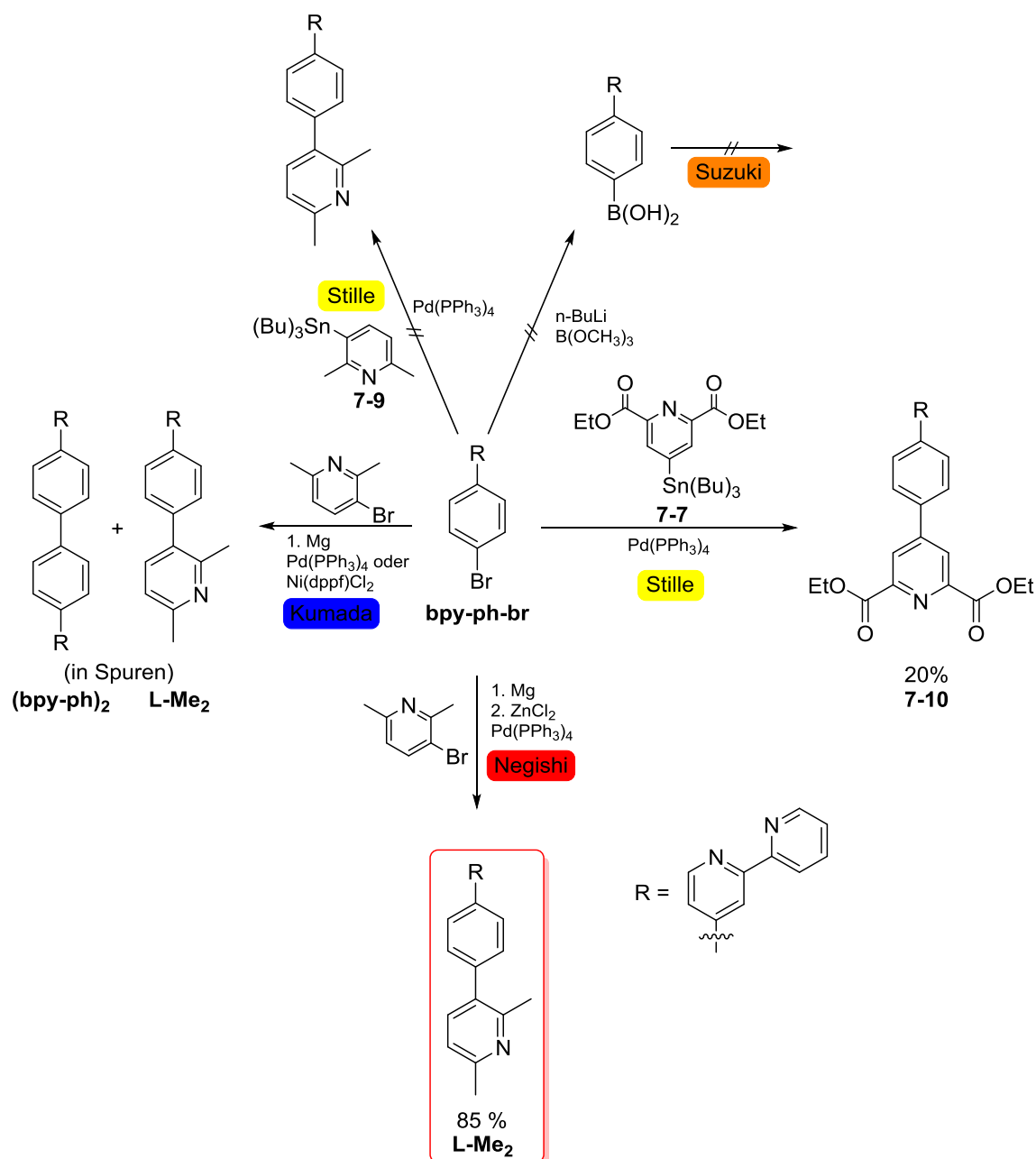


Abb. 7.14: Durchgeführte Kreuzkupplungsreaktionen ausgehend von **bpy-ph-br** zur Generierung des Grundgerüsts **L-Me₂**.

Wie aus der **Abb. 7.14** zu entnehmen ist, wurden unterschiedliche Kreuzkupplungsreaktionen durchgeführt, um **bpy-ph-br** über eine C-C-Bindung mit einem Pyridinderivat zu verbrücken. Die Überführung des bromierten Aromaten zur Boronsäure ist nicht gelungen, wodurch eine anschließende *Suzuki*-Kupplung nicht möglich war. Eine Palladium-katalysierte *Stille*-Kupplung mit 2,6-Dimethyl-3-(Tributylstannan)Pyridin **7-9** brachte ebenfalls nicht das gewünschte Produkt. Bei einer *Kumada*-Kupplung von **bpy-ph-br** mit 3-Brom-2,6-Dimethylpyridin konnte neben dem gewünschten Kupplungsprodukt **L-Me₂** das Nebenprodukt **(bpy-ph)₂** nachgewiesen werden, welches durch eine Homokupplung von **bpy-ph-br** entsteht.

Die Umsetzung von **bpy-ph-br** mit der Organozinnverbindung **7-7** über eine Palladium-katalysierte *Stille*-Kupplung führte zu dem angestrebten Kupplungsprodukt **L-(COOEt)₂**, welches durch säulenchromatographische Aufreinigung mit hoher Reinheit isoliert werden konnte. Trotz mehrfachem Durchführen dieser *Stille*-Kupplung und Variation der Einflussfaktoren wie Reaktionszeit, äquivalente Mengen der Edukte und Variation des Katalysators konnte das Produkt nicht in einer höheren Ausbeute als 20 % isoliert werden.

Bei der Reaktion von **bpy-ph-br** mit 3-Brom-2,6-Dimethylpyridin in einer *Negishi*-Kupplung^[189] konnte das Kreuzkupplungsprodukt **L-Me₂** gewonnen werden. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen und Aufreinigung durch Säulenchromatographie konnte eine Ausbeute des Produktes von 84 % erzielt werden. Bei der *Negishi*-Kreuzkupplung wird das Edukt 3-Brom-2,6-Dimethylpyridin zunächst mit Magnesium umgesetzt, wodurch die Bildung eines Grignard-Reagenz generiert wird. Nach einer Transmetallierung, welche durch die Zugabe von Zink(II)-chlorid hervorgerufen wird, erfolgt eine Palladium-katalysierte C-C-Verknüpfung unter Lichtausschluss in einer Reaktionszeit von 7 Tagen. Um zu verhindern, dass das Produkt **L-Me₂** als Zink-Chlorid-Komplex erhalten wird, ist es besonders wichtig bei der Aufarbeitung das Rohprodukt mit einer wässrigen EDTA-Lösung zu waschen.^[189] Durch langsames Abdampfen von dem Lösungsmittel konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse von **(bpy-ph)₂** (aus DCM/Methanol), **L-(COOEt)₂** (aus DCM) und **L-Me₂** (aus DCM) erhalten werden. Die Molekülstruktur von **(bpy-ph)₂** ist in **Abb. 7.15** dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter sind in **Tab. 7.2** zusammengefasst. Die Verbindung **(bpy-ph)₂**, welche als Nebenprodukt bei der *Kumada*-Kreuzkupplungsreaktion nachgewiesen werden konnte, kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P* 21/c mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle.

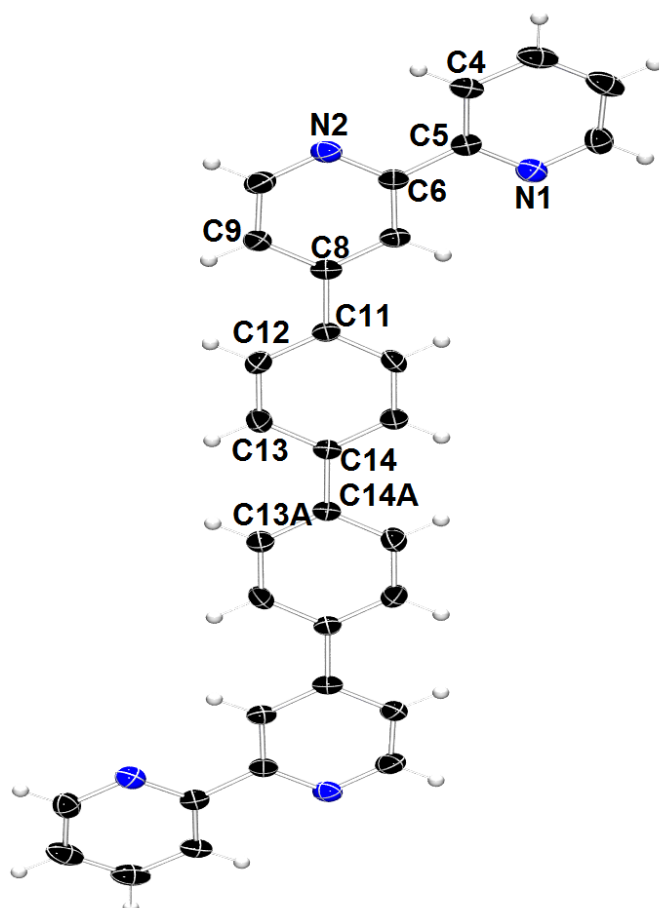


Abb. 7.15: Molekülstruktur von $(bpy-ph)_2$ im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bemerkenswert ist die Planarität des gesamten π -Systems. Die Pyridin-Ebenen weisen einen Torsionswinkel (N2-C6-C5-C4) von $6,24^\circ$ auf. Die Torsionswinkel zwischen den Pyridin-Ebenen und den Phenyl-Ebenen (C9-C8-C11-C-12 und C9A-C8A-C11A-C12A) betragen $2,84^\circ$ und $1,65^\circ$. Der Diederwinkel zwischen den Flächen der Phenyl-Einheiten (C13-C14-C14A-C13A) beträgt nur $0,85^\circ$. Die Verbindung liegt nahezu ideal planar vor.

Tab. 7.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $(bpy-ph)_2$.

$(bpy-ph)_2$	
	Bindungslänge [Å]
N-C (av.)	1,342(3)
	Bindungswinkel [°]
N2-C6-C5-C4	6,24
C9-C8-C11-C-12	2,84
C13-C14-C14A-C13A	0,85
C9A-C8A-C11A-C12A	1,65

Im Folgenden werden die Molekülstrukturen der erfolgreich synthetisierten Kreuzkupplungsprodukte **L-(COOEt)₂** und **L-Me₂** diskutiert (**Abb. 7.16, Tab. 7.3**).

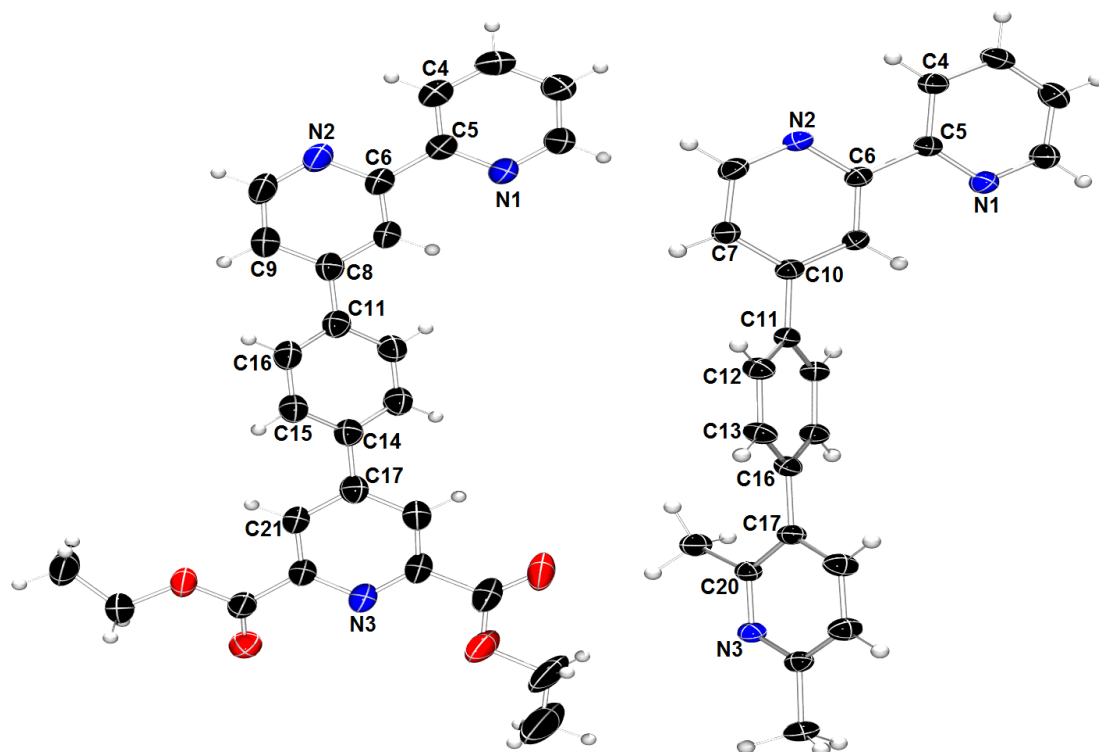


Abb. 7.16: Molekülstruktur von **L-(COOEt)₂** (links) und **L-Me₂** (rechts) im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Verbindungen **L-(COOEt)₂** und **L-Me₂** unterscheiden sich ausschließlich durch die Art und Position der funktionellen Gruppen in der dritten Pyridin-Einheit. Beide Verbindungen kristallisieren triklin in der Raumgruppe *P*-1 mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Alle N-C-Bindungen sind in beiden Verbindungen gleich lang. Die beiden Pyridin-Einheiten des Bipyridins weisen in beiden Verbindungen einen Winkel (N2-C6-C5-C4) von etwa 2° zueinander auf. Beim Vergleich der beiden Molekülstrukturen ist auffallend, dass die Phenyleinheit bei der Verbindung **L-Me₂** wesentlich stärker gegen die beiden gebundenen Pyridineinheiten verdrillt ist als bei der Verbindung **L-(COOEt)₂**. Bei der Verbindung **L-(COOEt)₂** ist die Ebene der Phenyleinheit 28,76° (C9-C8-C11-C16) gegen die Ebene von Bipyridin und 39,16° (C15-C14-C17-C21) gegen die Ebene der dritten Pyridineinheit verdrillt. Die äquivalenten Winkel in der Verbindung **L-Me₂** betragen (C7-C10-C11-C12) 41,77° und (C13-C16-C17-C20) 62,31°. Vor allem die starke Verdrillung von 62° gegen die dritte Pyridineinheit ist sehr auffallend und weicht stark von dem äquivalenten Diederwinkel von 39° in der Verbindung **L-(COOEt)₂** ab. Diese Verdrillung kommt mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die Methylsubstituenten zustande.

Bei der Verbindung **L-Me₂** ist die Methyl-substituierte Pyridineinheit in Position 3 gebunden. Dadurch scheinen die Methyl-Substituenten einen großen Einfluss auf die Ausrichtung der Pyridineinheit zu haben. Im Gegensatz dazu ist die Ethylester-substituierte Pyridineinheit in der Verbindung **L-(COOEt)₂** in Position 4 gebunden. Der sterische Anspruch der Ester-Substituenten ist zwar wesentlich größer als von Methylgruppen, dennoch haben die Ester-Substituenten aufgrund einer anderen Position, eine geringere Auswirkung auf die Ausrichtung des Pyridins und somit liegt die Verbindung **L-(COOEt)₂** mit einer höheren Planarität vor.

Tab. 7.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **L-(COOEt)₂** und **L-Me₂**.

	L-(COOEt)₂	L-Me₂
Bindungslänge [Å]		
N1-C (av)	1,336(3)	1,339(2)
N2-C (av)	1,331(3)	1,339(2)
N3-C (av)	1,342(3)	1,342(2)
Bindungswinkel [°]		
N2-C6-C5-C4	2,04	2,70
(C9-C8-C11-C16)	28,76	
(C7-C10-C11-C12)		41,77
(C15-C14-C17-C21)	39,16	
(C13-C16-C17-C20)		62,31

Mit der erfolgreichen Synthese der Verbindungen **L-(COOEt)₂** und **L-Me₂** ist die Darstellung eines Grundgerüsts einer angestrebten Ir/Fe-Komplexverbindung gelungen. Infolge der wesentlich höheren Ausbeute der Verbindung **L-Me₂** (84%) im Gegensatz zu **L-(COOEt)₂** (20%) wird eine Syntheseroute zur Darstellung der Zielverbindung ausgehend von **L-Me₂** entwickelt (**Abb. 7.17**).

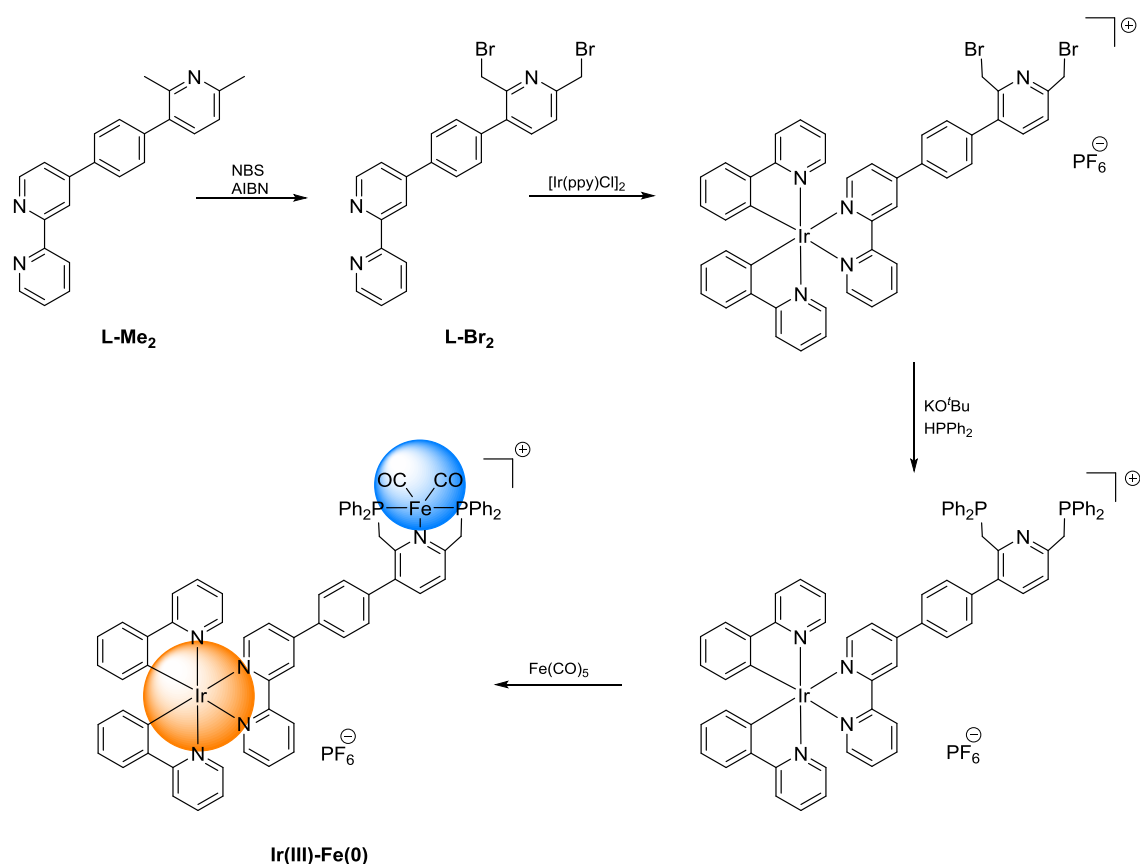


Abb. 7.17: Entwickelte Syntheseroute zur Darstellung des Ir/Fe-EKS ausgehend vom synthetisierten Grundgerüst **L-Me₂**.

Zur Synthese einer heteronuklearen Ir/Fe-Komplexverbindung ist im nächsten Reaktionsschritt eine Funktionalisierung des Kupplungsprodukts **L-Me₂** notwendig. Durch Reaktion mit *N*-Bromsuccinimid soll jeweils ein Proton der Methylgruppen von **L-Me₂** in einer radikalischen Substitution durch Brom substituiert werden. Durch eine nachfolgende Umsetzung mit dem bimetallichen Iridiumkomplex $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ wird eine selektive Koordination des Iridiums an den Liganden ermöglicht. Im nächsten Reaktionsschritt sollen die eingeführten Brom-Substituenten durch Diphenylphosphan substituiert werden, wodurch die angestrebte PNP-Koordinationsstelle für Eisen generiert wird. Durch anschließende Koordination von Eisen kann das ambitionierte heterobimetalliche System mit einem Iridium(III)-Photozentrum und einem Eisen(0)-Katalysezentrum verwirklicht werden. Im Folgenden wird jeder Reaktionsschritt der entwickelten Syntheseroute einzeln diskutiert.

N-Bromsuccinimid ist ein geläufiges Bromierungsreagenz und wird unter anderem zur Substitution von allylischen und benzyllischen Protonen verwendet. Die Reaktion wird üblicherweise in Tetrachlormethan unter Verwendung eines Radikalstarters und Bestrahlung mit Licht durchgeführt. In der Literatur sind Bromierungsreaktionen von Methylpyridinen (Picoline) und Dimethylpyridinen (Lutidine) bekannt.^[190-192] Die

Bromierungsreaktion von **L-Me₂** (**Abb. 7.17**) wurde aufgrund der großen Toxizität nicht in Tetrachlormethan sondern in einem Gemisch aus DCM und Wasser durchgeführt. *N*-Bromsuccinimid wurde als Bromierungsreagenz und Azoisobuttersäurenitril (AIBN) als Radikalstarter verwendet. Die Reaktion wurde 4 Stunden mit Licht bestrahlt. Durch Massenspektrometrie konnte im Rohprodukt neben dem angestrebten Produkt der Dibrom-substituierten Verbindung **L-Br₂**, die mono- und tribromierte Verbindung nachgewiesen werden (**Abb. 7.18**). Das Produkt **L-Br₂** konnte durch säulenchromatographische Trennung über Kieselgel von den Nebenprodukten abgetrennt und mit einer Maximalausbeute von 39 % isoliert werden (**Abb. 7.18**). Dabei betrug die Ausbeute des Nebenprodukts **L-Br₁** 24 % und **L-Br₃** wurde nur in Spuren isoliert.

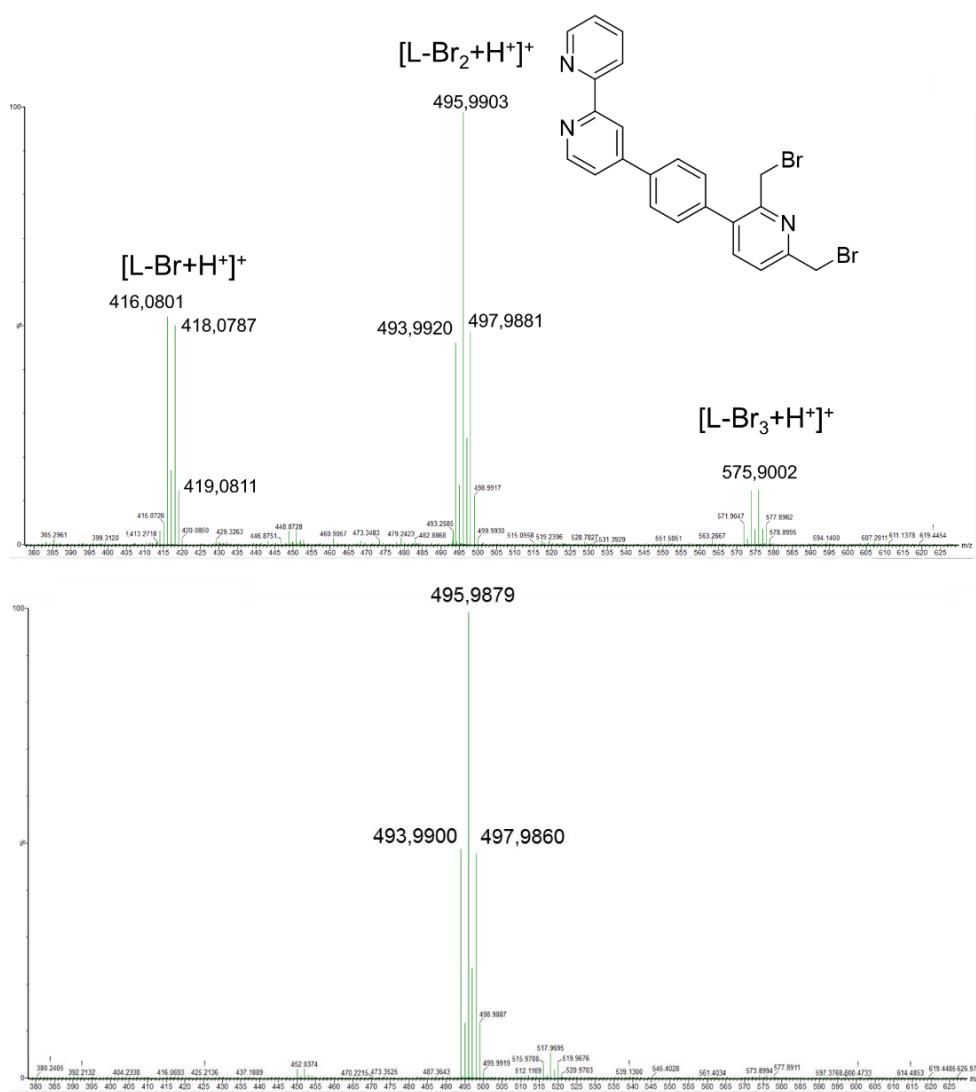


Abb. 7.18: Massenspektrum von **L-Br₂** als Rohprodukt (oben) und aufgereinigt (unten).

Die geringe Ausbeute des Produktes beruht zum einen auf die Schwierigkeiten bei der säulenchromatographischen Trennung, welche durch die sehr ähnlichen Eigenschaften der Verbindungen **L-Br₂**, **L-Br₁** und **L-Br₃** erheblich erschwert wird. Zum anderen geht aus literaturbekannten Untersuchungen hervor, dass die Bromierungen von Methylgruppen einer Pyridinverbindung in der Position 2 im Vergleich zu den Positionen 3 und 4 wesentlich erschwert wird. Dabei steigt die Ausbeute des Substitutionsprodukts mit größerem Abstand der Methylgruppe zum Pyridinstickstoff. Das sich bei der Reaktion bildende Radikal bevorzugt beim elektonegativen Angriff eine Position mit möglichst hoher Elektronendichte. Daher sind Kohlenstoffatome, welche einen größeren Abstand zum elektronenziehenden Pyridinstickstoff aufweisen begünstigt.^[191] In der nachfolgenden **Abb. 7.19** sind die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **L-Me₂** und **L-Br₂** im direkten Vergleich dargestellt.

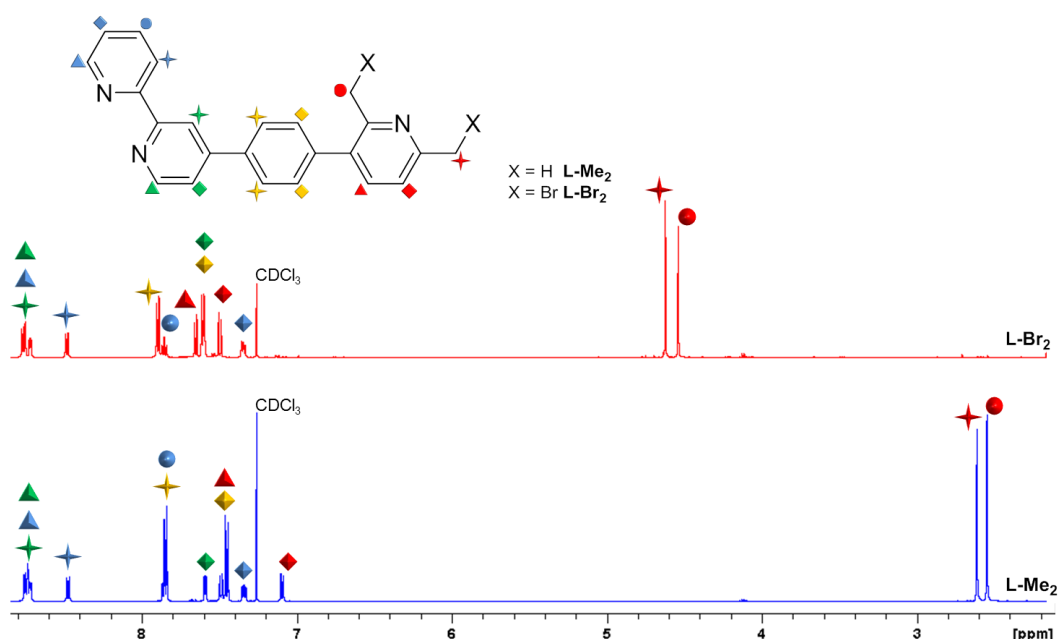


Abb. 7.19: ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **L-Me₂** und **L-Br₂** in CDCl₃.

Bei der Gegenüberstellung der ¹H-NMR-Spektren der beiden Verbindungen **L-Me₂** und **L-Br₂** ist die Signal-Verschiebung der Methylprotonen ausschlaggebend für den Beweis einer erfolgreichen Brom-Substitution. Durch die hohe Elektronegativität des Broms werden die Resonanzen der aliphatischen Protonen (**L-Me₂**: $\delta = 2,54$ ppm, $\delta = 2,61$ ppm) stark tieffeldverschoben (**L-Br₂**: $\delta = 4,54$ ppm, $\delta = 4,62$ ppm) und liegen in einem typischen Bereich für Pyridine mit monobromierten Methylsubstituenten.^[193]

Die Brom-Substitution hat nicht nur einen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Signale der aliphatischen Protonen, sondern auch auf die Resonanzen der Protonen der Pyridineinheit und sogar auf zwei Protonen der Phenyleinheit. Die Resonanzsignale der zwei Protonen im Pyridin-Fragment der Verbindung **L-Br₂** sind im Vergleich zur

methylierten Verbindung **L-Me₂** ($\delta = 7,10$ ppm, $\delta = 7,48$ ppm) sehr stark tieffeldverschoben ($\delta = 7,50$ ppm, $\delta = 7,65$ ppm). Ebenfalls sind die Resonanzsignale von zwei Protonen der Phenyleinheit in der bromierten Verbindung aufgrund der hohen Elektronegativität des Broms und der damit verbundenen verminderten Elektronendichte von $\delta = 7,45$ ppm in **L-Me₂** zu $\delta = 7,60$ ppm in **L-Br₂** tieffeldverschoben. Aufgrund der zunehmenden Entfernung hat die Bromsubstitution keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Signale der restlichen Protonen wie aus dem Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (**Abb. 7.19**) zu entnehmen ist. Mit der erfolgreichen Darstellung der Verbindung **L-Br₂** ist ein weiterer Syntheseschritt zur Generierung der angestrebten Ir/Fe-Komplexverbindung gelungen.

Im nächsten Schritt soll **L-Br₂** an Iridium koordiniert werden, wodurch gezielt eine selektive Koordination des Iridiums an die 2,2'-Bipyridineinheit von **L-Br₂** erreicht wird. Die konkurrierende Koordinationsstelle, eine PNP-Koordinationsosphäre, soll aus diesem Grund in dem darauf folgenden Syntheseschritt generiert werden (**Abb. 7.17**). Die Koordination des Iridiums erfolgt durch Refluxieren des Liganden **L-Br₂** mit dem dinuklearen Chlorid-verbrückten Iridiumkomplex **[Ir(ppy)₂Cl]₂** in Dichlormethan. Nach der Reaktion wird das Produkt durch Säulenchromatographie aufgereinigt. Durch Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die Koordination von Iridium an den Liganden gelungen ist. Allerdings hat bei der Reaktion ein Halogenaustausch stattgefunden. Die Bromsubstituenten wurden nahezu vollständig durch Chlorsubstituenten, welche entweder aus dem Lösungsmittel Dichlormethan oder der eingesetzten Iridium-Verbindung stammen, ausgetauscht. Als Hauptprodukt liegt der Iridiumkomplex **Ir-L-Cl₂** vor. In dem Massenspektrum des aufgereinigten Iridium-Komplexes ist das gleichzeitige Vorliegen von dem dichlorierten (**Ir-L-Cl₂**), dibromierten (**Ir-L-Br₂**) und dem Chlor- und Brom-substituierten (**Ir-L-Cl/Br**) Iridiumkomplex zu sehen (**Abb. 7.20**).

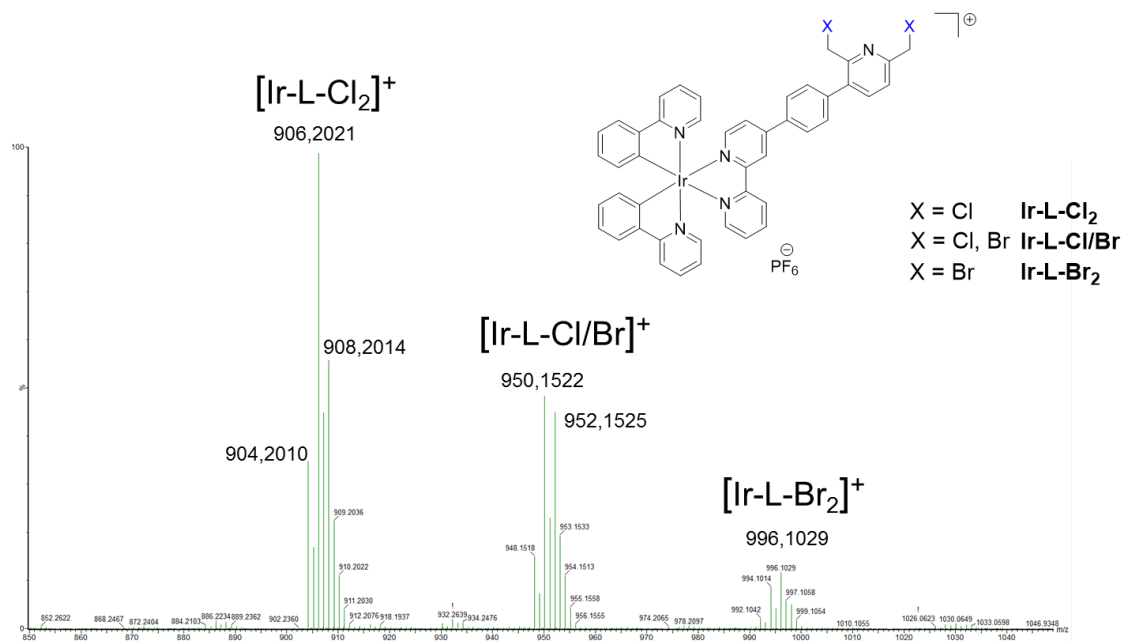


Abb. 7.20: Massenspektrum von Ir-L-Cl₂.

Im nachfolgenden Syntheseschritt wird ausgehend von Ir-L-Cl₂ eine tridentate PNP-Koordinationsstelle für Eisen geschaffen. Dazu wird die Chlorid-substituierte Komplexverbindung Ir-L-Cl₂ analog zur Darstellung des Liganden PNP (vgl. Kap. 5.2) mit Diphenylphosphan umgesetzt (Abb. 7.17). Dabei wird zunächst Diphenylphosphan durch die starke Base Kalium-*tert*-butanolat deprotoniert. Das sich dabei bildende Phosphid fungiert als Nukleophil in der ablaufenden Substitutionsreaktion. Das Produkt ist eine Iridium-Komplexverbindung mit einer zusätzlichen freien PNP-Koordinationsosphäre Ir-L-(PPh₂)₂ und kann durch Massenspektrometrie eindeutig nachgewiesen werden (Abb. 7.21).

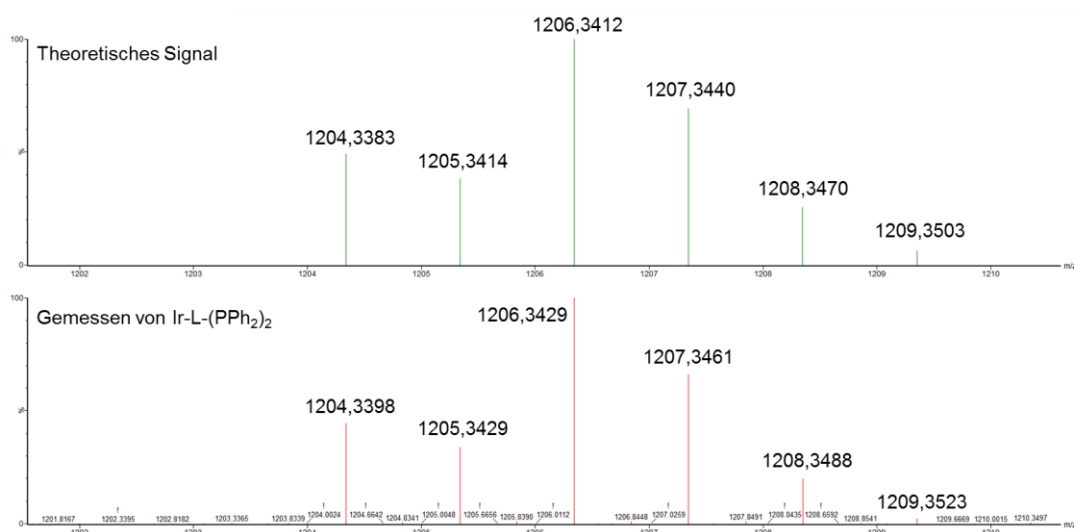


Abb. 7.21: Massenspektrum von Ir-L-(PPh₂)₂ gemessen (unten) und theoretisch (oben).

Zusätzlich konnte das Produkt **Ir-L-(PPh)₂** durch NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Im ³¹P-NMR-Spektrum sind zwei Resonanzsignale für die nicht äquivalenten Phosphoratome bei etwa $\delta = -11$ ppm vorhanden. Die Signallage der P-Atome stimmt sehr gut mit den Resonanzsignalen der P-Atome des analogen Liganden **PNP** überein (vgl. **Kap. 5.3**). Das ³¹P-NMR-Spektrum der Verbindung **Ir-L-(PPh)₂** ist in **Abb. 7.22** zusehen.

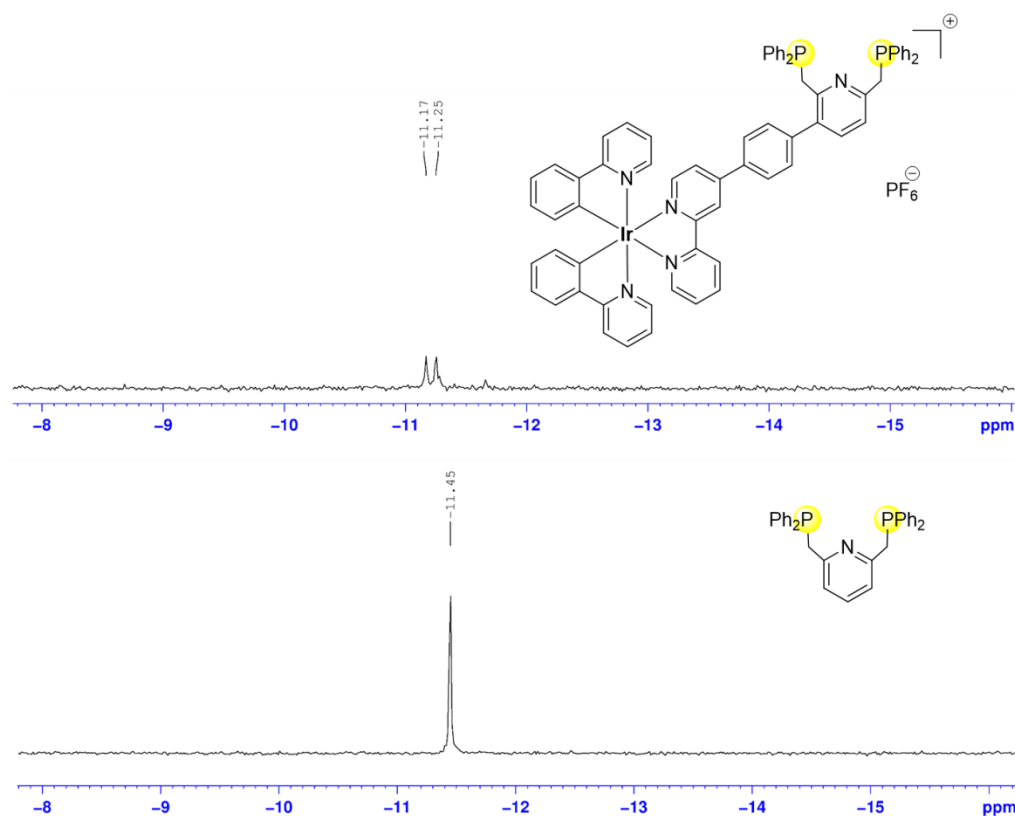


Abb. 7.22: ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **Ir-L-(PPh)₂** in CD₃CN (oben) und **PNP** in DMSO-d₆ (unten).

Zur Fertigstellung der erstrebten bimetallichen Zielverbindung erfolgt im letzten Syntheseschritt die Koordination von Eisen an die freie tridentate PNP-Koordinationsstelle. Analog zur erfolgreichen Darstellung des Eisen-Komplexes **Fe(0)-PNP** (vgl. **Kap. 5.2**) wird der Iridium-Komplex **Ir-L-(PPh)₂** mit frisch destilliertem Eisenpentacarbonyl umgesetzt und in THF refluxiert. Nach der Reaktion wird das überschüssige Eisenpentacarbonyl durch Destillation entfernt. Die bimetalliche Komplexverbindung **Ir(III)-Fe(0)** kann sowohl massenspektrometrisch (**Abb. 7.23**) als auch durch NMR-Spektroskopie (**Abb. 7.24**) nachgewiesen werden.

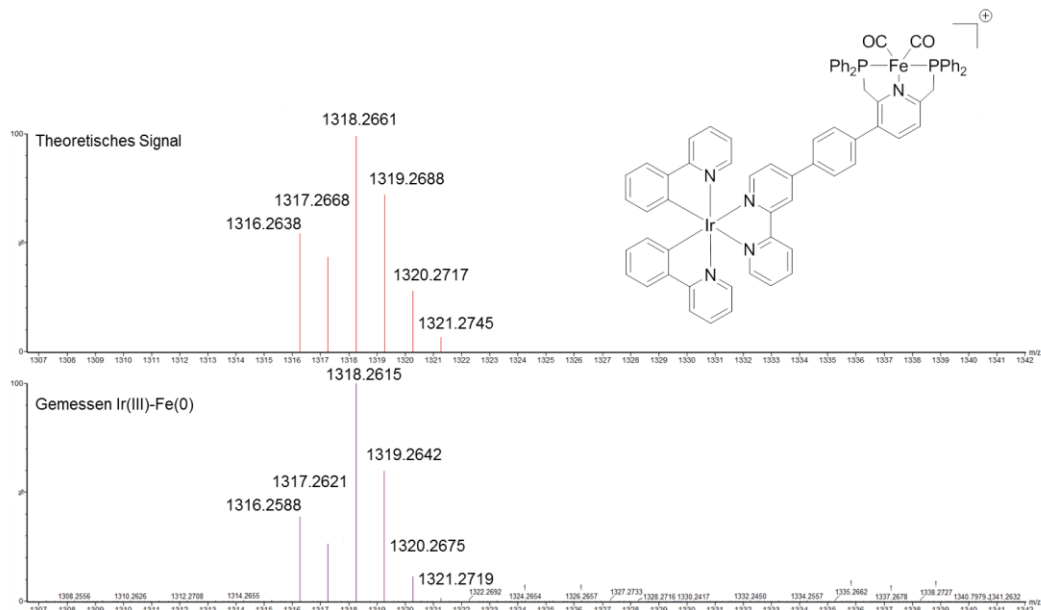


Abb. 7.23: Massenspektrum von **Ir(III)-Fe(0)** gemessen (unten) und theoretisch (oben).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind die Resonanzsignale der Phosphoratome im Gegensatz zum freien Liganden **Ir-L-(PPh₂)₂** ($\delta = -11$ ppm) sehr stark tieffeldverschoben bei $\delta = -70$ ppm. Diese Signallage ist sehr gut mit der Lage der Phosphorresonanzen im Eisenkomplex **Fe(0)-PNP** (vgl. **Kap. 5.3**) vergleichbar und bestätigt damit zusätzlich die erfolgreiche Koordination von Eisen und damit die Generierung von **Ir(III)-Fe(0)**.

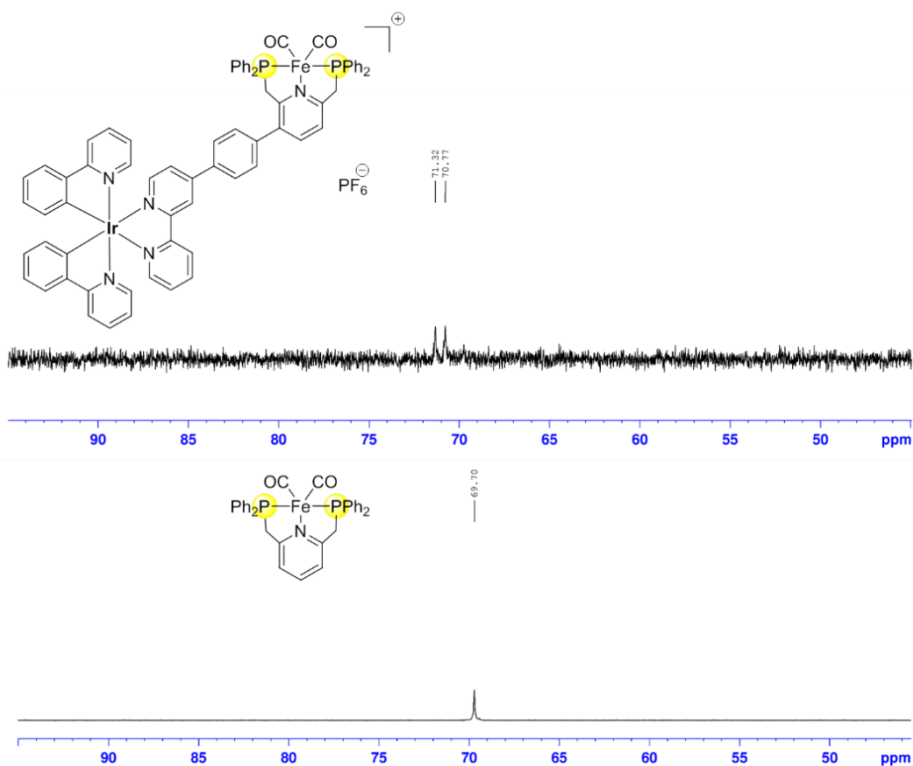


Abb. 7.24: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **Ir(III)-Fe(0)** in CD_3CN (oben) und **Fe(0)-PNP** in DMSO-d_6 (unten).

Der Iridium-Eisen-Komplex **Ir(III)-Fe(0)** konnte auch durch IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Der Komplex weist im IR-Spektrum zwei charakteristische Banden bei 1926 und 1936 cm^{-1} auf. Die Werte stimmen sowohl mit den Werten für den freien Eisenkomplex **Fe(0)-PNP** als auch mit Literaturwerten für Eisen(0)-Komplexe überein.^[170-173]

Die erhaltene bimetallische Zielverbindung **Ir(III)-Fe(0)** wurde mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur unter Argon-Schutzgasatmosphäre in einer 0,001 M Acetonitril-Lösung. Die Ergebnisse der Messung sind in **Abb. 7.25** und in **Tab. 7.4** zusammengefasst.

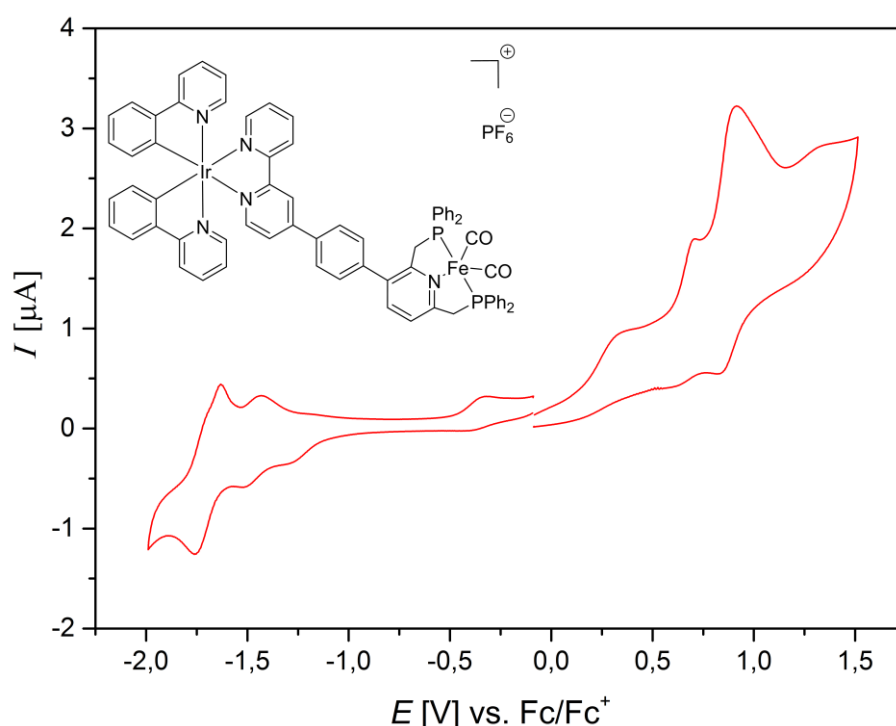


Abb. 7.25: Cyclovoltammogramm von **Ir(III)-Fe(0)** in Acetonitril ($v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Das Cyclovoltammogramm des Komplexes **Ir(III)-Fe(0)** spiegelt die redoxchemischen Eigenschaften des Komplexes **Fe(0)-PNP** und eines zyklometallierten Iridium(III)-Komplexes wieder. Der Komplex **Ir(III)-Fe(0)** weist einen reversiblen und zwei irreversible Reduktionsübergänge im positiven Potenzialbereich auf. Die irreversible Oxidationsvorgänge liegen bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = +0,33 \text{ V}$ und $+0,70 \text{ V}$ und sind aufgrund eines Vergleichs mit dem äquivalenten homonuklearen Eisenkomplex **Fe(0)-PNP** (vgl. **Kap. 5.3** und **Tab. 7.4**) metallzentrierten Oxidationsvorgängen am Eisenzentrum zuzuordnen. Der reversible Übergang liegt bei $E_{1/2} = +0,88 \text{ V}$ und ist charakteristisch für einen metallzentrierten Ir(III)/Ir(IV)-Oxidationsvorgang (vgl. **Kap. 4.4**). Zusätzlich weist der Komplex **Ir(III)-Fe(0)** zwei reversible Reduktionsvorgänge im negativen Potenzialbereich bei $E_{1/2} = -1,46 \text{ V}$

und -1,70 V auf. Die irreversiblen eisenbasierten-Oxidationsübergänge ($E_{1/2} = +0,33$ V und +0,70 V) sind im Vergleich zum Komplex **Fe(0)-PNP** ($E_{1/2} = +0,38$ V und +0,82 V) leicht kathodisch verschoben. Das signalisiert, dass die Verbrückung zu dem zusätzlichen Iridiumzentrum einen Einfluss auf die redoxchemischen Eigenschaften am Eisenzentrum hat. Im Vergleich zu **Fe(0)-PNP** weist das Ligandenfeld im Komplex **Ir(III)-Fe(0)** eine höhere π -Akzeptorstärke auf.

Tab. 7.4: Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen von **Ir(III)-Fe(0)** im Vergleich mit **Fe(0)-PNP** in Acetonitril.

Komplex	Oxidation	Reduktion
	$E_{1/2}$ [V], (ΔE [mV])	$E_{1/2}$ [V], (ΔE [mV])
Ir(III)-Fe(0)	+0,33 ^a , +0,70 ^a , +0,88 (71)	-1,46 (82), -1,70 (130)
Fe(0)-PNP	+0,38 ^a , +0,82 ^a	-

^a irreversibler Vorgang

Zur Vollständigkeit und einer besseren Übersicht ist in **Abb. 7.26** der erfolgreiche Syntheseweg zur Realisierung der heterodinuklearen Ir/Fe-Verbindung dargestellt.

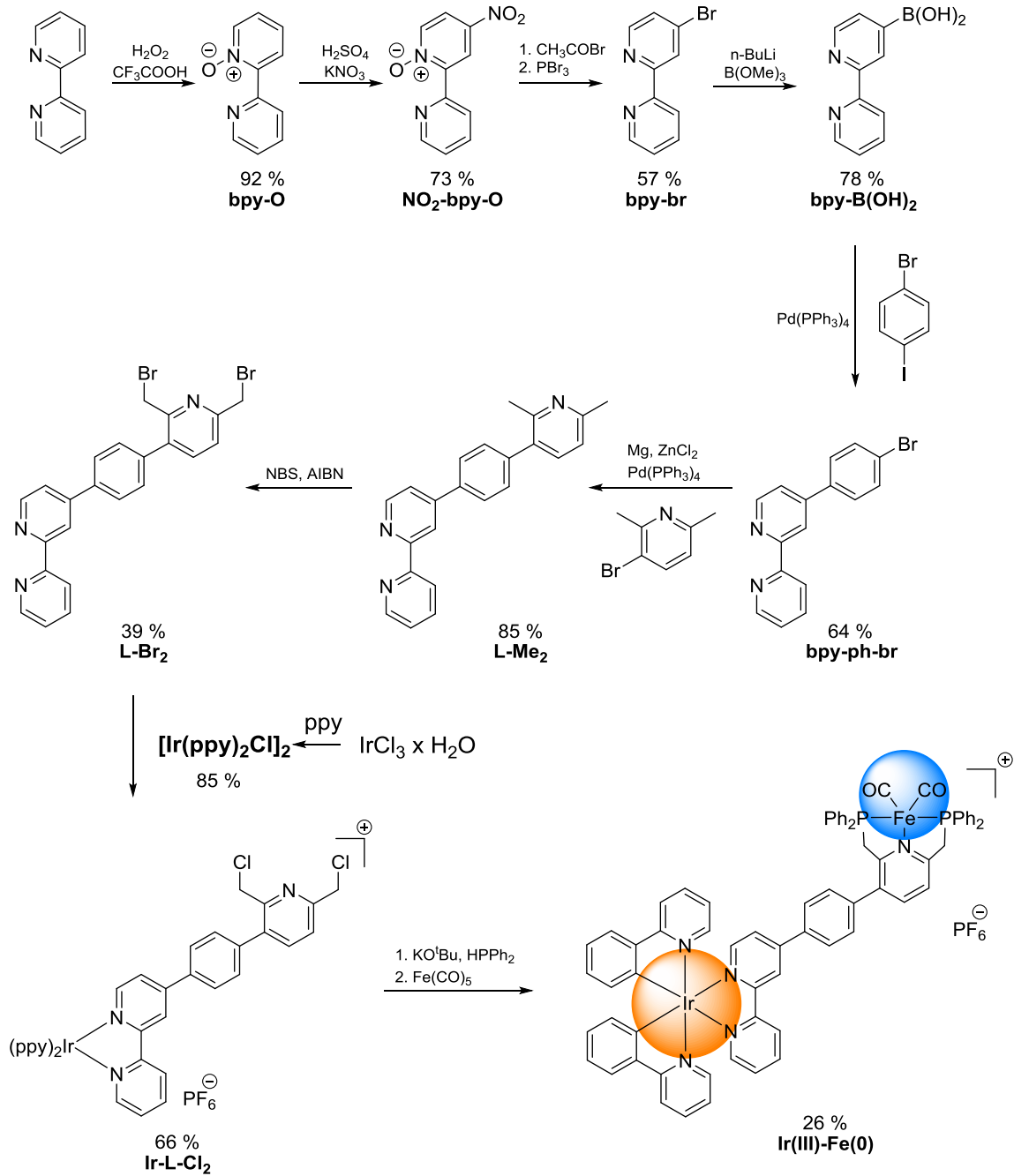


Abb. 7.26: Erfolgreicher Syntheseweg zur Realisierung von Ir(III)-Fe(0).

8 DARSTELLUNG EINES IRIDIUM-COBALT-EKS

8.1 Synthetische Aspekte

Zur Generierung eines supramolekularen bimetallischen Iridium-Cobalt-Komplexes wird zunächst die verbrückende Linkereinheit **L** dargestellt. Dieser tridentate Ligand wird ausgehend von 2,2'-Bipyridin in sieben Syntheseschritten dargestellt. Der sechsstufige Syntheseweg zur Darstellung der Verbindung **bpy-ph-br** ist in **Kap. 4.1** genau erläutert. Die Verbindung **bpy-ph-br** wird mit Pyridin-3-Boronsäure durch eine *Suzuki*-Kupplung zu dem tridentaten, vollständig konjugiertem Liganden **L** verknüpft (**Abb. 8.1**).

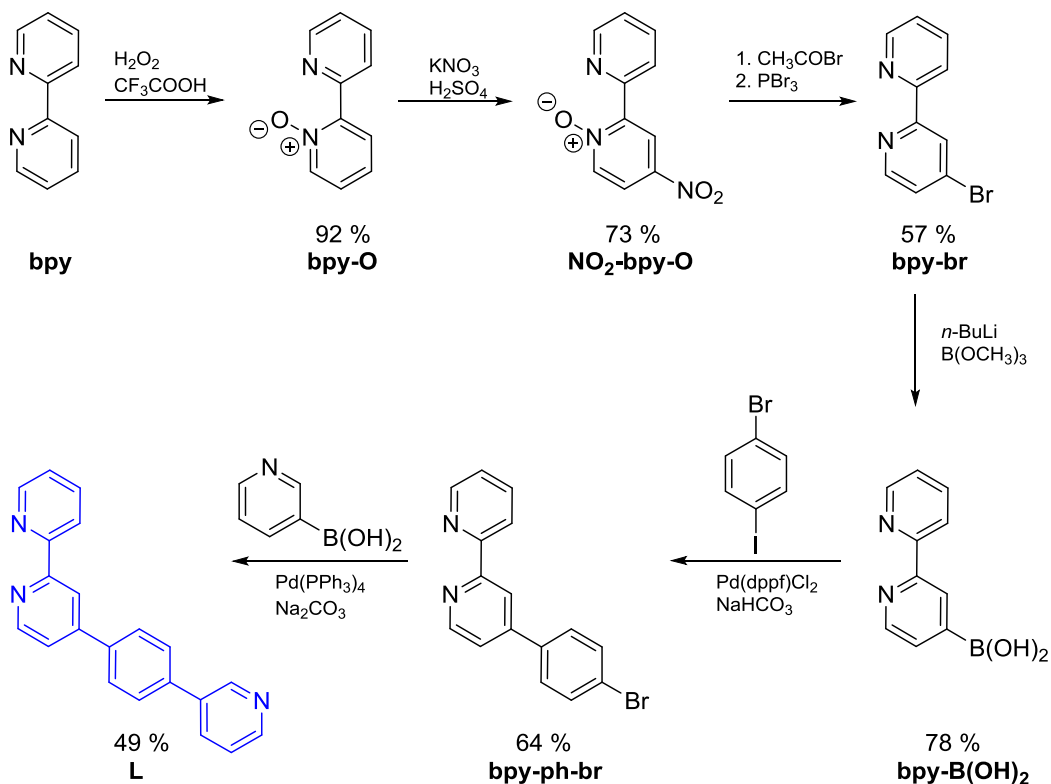


Abb. 8.1: Syntheseweg zur Darstellung der verbrückenden Linkereinheit **L**.

Die Vollendung des angestrebten Einkomponentensystems erfolgt durch die Koordination der Metalle Iridium und Cobalt an die synthetisierte organische Brücke **L** (**Abb. 8.2**). Dabei erfolgt zunächst die Koordination von Iridium an die beiden N-Donorfunktionen der 2,2'-Bipyridineinheit nach der üblichen Synthesestrategie (vgl. **Kap. 4.1**). Anschließend gelingt die Koordination von Cobalt an die dritte N-Donorfunktion durch Reaktion des generierten Iridiumkomplexes **Ir-L** mit dem Cobaloximkomplex **Co(dH)(dH₂)Cl₂** (vgl. **Kap. 6.1**). Der heteronukleare bimetallische Iridium(III)-Cobalt(III)-Komplex **Ir-L-Co** wird insgesamt über eine elfstufige Synthese mit hoher Reinheit gewonnen.

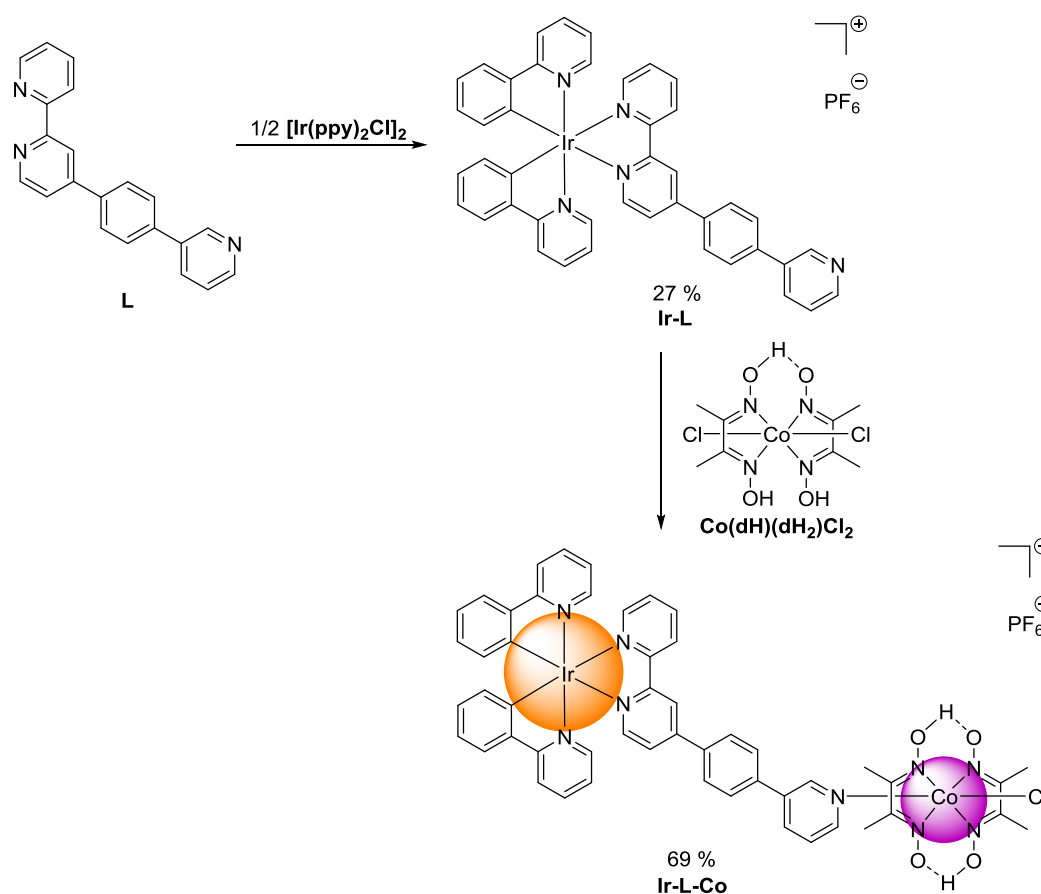


Abb. 8.2: Synthese des Iridium-Cobalt-Komplexes **Ir-L-Co**.

Durch Variation der verbrückenden Einheit wurde der Versuch unternommen ein weiteres Iridium-Cobalt-Einkomponentensystem zu generieren. Als verbrückendes Linkermolekül wurde der tridentate Ligand **L-Me₂** (**Abb. 8.3**, vgl. **Kap. 7.3**), welcher sich von dem Liganden **L** nur durch zusätzliche Methylgruppen in den Positionen 2 und 6 in der Pyridineinheit unterscheidet, gewählt. Die Koordination von **L-Me₂** an das Iridium(III)-Zentrum konnte erfolgreich durchgeführt werden. Jedoch sind zahlreiche Versuche Cobalt an den resultierenden Iridiumkomplex **Ir-L-Me₂** zu koordinieren erfolglos geblieben (**Abb. 8.3**). Wie bereits im **Kap. 6.1** diskutiert, sind die wahrscheinlichsten Gründe für das Scheitern dieser Reaktion die sterische Hinderung

durch die Methylgruppen und die erhöhte Basizität des Pyridinstickstoffatoms im Vergleich zum unsubstituierten Pyridin-Derivat.

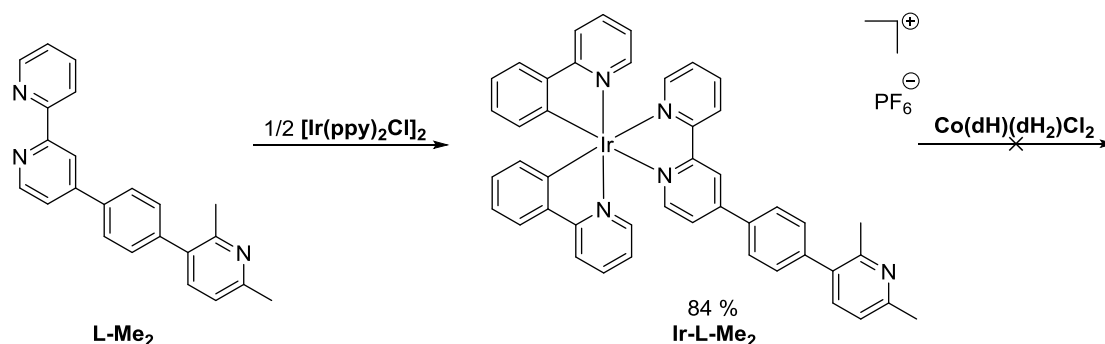


Abb. 8.3: Synthese des Iridium-Komplexes **Ir-L-Me₂**.

8.2 NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie

Der synthetisierte heterodinukleare Iridium-Cobalt-Komplex **Ir-L-Co** konnte durch NMR-Spektroskopie einwandfrei nachgewiesen und charakterisiert werden. In **Abb. 8.4** ist ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des Iridium-Komplexes **Ir-L** mit dem äquivalenten Cobalt-kordiniertem Komplex **Ir-L-Co** dargestellt.

Die Koordination von Cobalt an die Pyridin-Einheit des Komplexes **Ir-L** hat eine deutliche Auswirkung auf die Verschiebung der Resonanzsignale der Pyridin-Protonen. Die Resonanzen dieser Protonen sind im **Ir-L-Co**-Komplex ($\delta = 8,54, 8,21, 8,02, 7,34$ ppm) stark hochfeldverschoben im Vergleich zu **Ir-L** ($\delta = 8,91, 8,62, 8,02, 7,44$ ppm). Zusätzlich ist im ^1H -NMR-Spektrum von **Ir-L-Co** das Resonanzsignal der Methylgruppen der Dimethylgyoxim-Liganden bei einer Verschiebung von $\delta = 2,37$ ppm sehr gut zu sehen (**Abb. 8.4**).

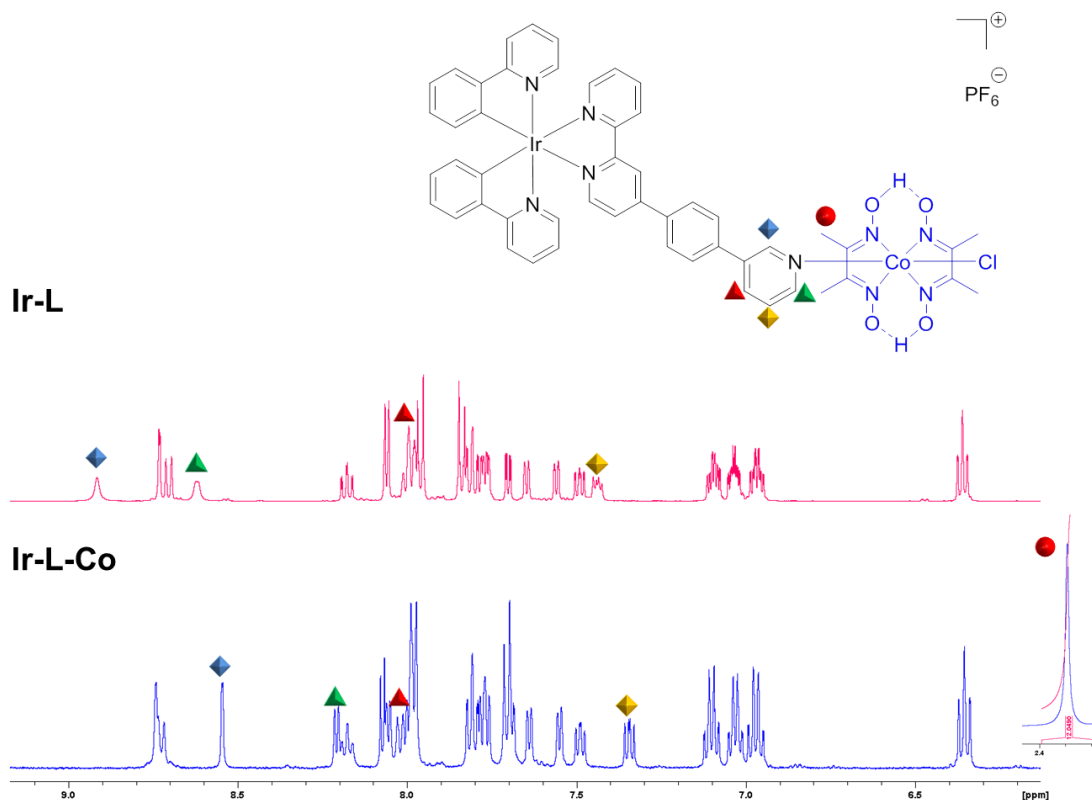


Abb. 8.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des mononuklearen Iridium-Komplexes **Ir-L** (oben) und des binuklearen Iridium-Cobalt-Komplexes **Ir-L-Co** (unten) in Acetonitril.

Der eindeutige Nachweis für die erfolgreiche Darstellung der bimetallichen Komplexverbindung **Ir-L-Co** erfolgt aus dem $^{15}\text{N-HMBC}$ -Spektrum (**Abb. 8.5**). Das Resonanzsignal des Pyridinstickstoffatoms in **Ir-L-Co** ($\delta = 212$ ppm) ist im Vergleich zum nicht koordiniertem Pyridin in **Ir-L** ($\delta = 315$ ppm) sehr stark hochfeldverschoben. Das Ergebnis stimmt sehr gut mit dem in **Kap. 6.2** diskutiertem Cobalt-Komplex **Co-Py** überein.

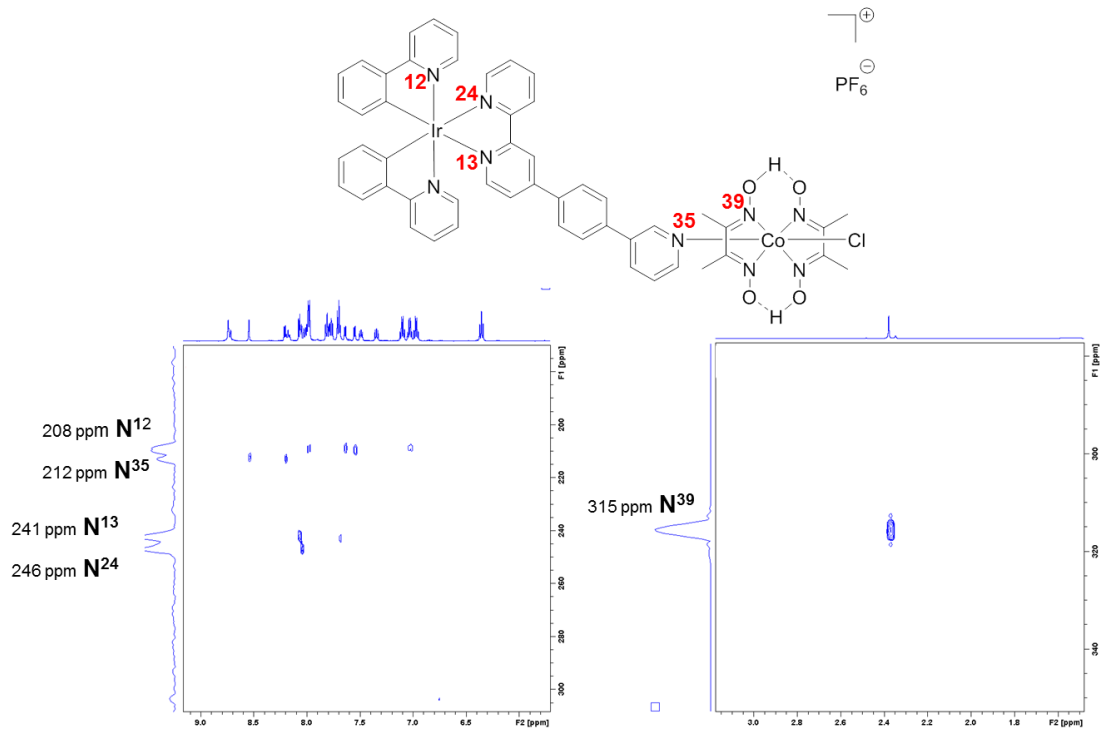


Abb. 8.5: ¹⁵N-HMBC-Spektrum des binuklearen Iridium-Cobalt-Komplexes **Ir-L-Co**.

Der Komplex **Ir-L-Co** wurde durch Massenspektrometrie ebenfalls erfolgreich nachgewiesen.

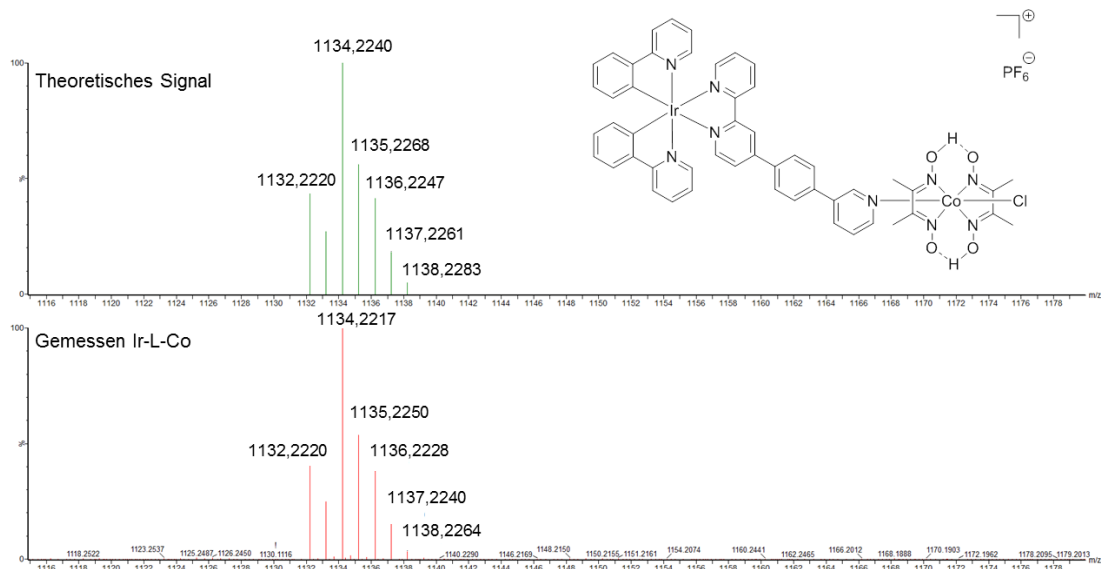


Abb. 8.6: Massenspektrum von **Ir-L-Co** gemessen (unten) und theoretisch (oben).

8.3 UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie

Die synthetisierten Komplexe wurden vollständig durch UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert. Die Spektren wurden in Acetonitril bei Raumtemperatur bei einer Konzentration von 10^{-5} mol L⁻¹ aufgenommen. Die Ergebnisse der UV/Vis-Messungen sind in **Abb. 8.7** dargestellt und in **Tab. 8.1** zusammengefasst.

Der Cobalt-Komplex **Co-Py** weist im UV/Vis-Spektrum drei intensive Absorptionsbanden im UV-Bereich ($\lambda = 196, 225, 253$ nm) auf. Diese Werte stimmen mit bereits publizierten Ergebnissen für diesen Komplex überein und werden durch $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge innerhalb der Dimethylglyoxim-Liganden hervorgerufen.^[90] Das UV/Vis-Spektrum des Iridium-Komplexes **Ir-L** spiegelt die Charakteristika von 2,2'-Bipyridin-kooridinierten Iridium(III)-Komplexen **Ir-bpy** (vgl. **Kap. 4.3**) wieder. **Ir-L** zeigt intensive Absorptionsbanden im Bereich $\lambda = 250-330$ nm ($\epsilon = 95000-30000$ M⁻¹ cm⁻¹), welche durch Spin-erlaubte ligandenzentrierte $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge innerhalb der 2-Phenylpyridin-Liganden und des NN-Donorliganden hervorgerufen werden. Zusätzlich weist **Ir-L** im sichtbaren Bereich bei 350-470 nm ausgeprägte Absorptionen auf, welche charakteristisch für Spin-erlaubte Metall-Ligand-Charge-Transfer-Absorptionen (¹MLCT) sind.^[147-149,153] Des Weiteren sind im längerwelligen energieärmeren Bereich bei 450-500 nm schwache Absorptionen ($\epsilon = 1500-500$ M⁻¹ cm⁻¹) vorhanden, welche durch Spin-verbotene ³MLCT-Übergänge hervorgerufen werden.^[153,155]

Das Absorptionsspektrum der bimetallichen Komplexverbindung **Ir-L-Co** ist dem Absorptionsverhalten von **Ir-L** sehr ähnlich. **Ir-L-Co** weist ebenfalls intensive Absorptionsbanden im UV-Bereich bis etwa $\lambda = 330$ nm auf, jedoch mit größeren Extinktionskoeffizienten ($\epsilon = 117000-30000$ M⁻¹ cm⁻¹) im Vergleich zu **Ir-L**. Besonders auffallend ist Bande bei $\lambda = 256$ nm, welche bei **Ir-L-Co** im Vergleich zu **Ir-L** deutlich stärker ausgeprägt ist. Absorptionen in diesem Bereich sind Spin-erlaubten ligandenzentrierten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen am Liganden zuzuordnen. Der Unterschied des Absorptionsverhaltens in diesem Bereich lässt sich auf die Überlagerung der ligandenzentrierten Übergänge sowohl innerhalb der Phenylpyridin-Liganden und des NN-Donorliganden am Iridium-Zentrum als auch mit denen innerhalb der Dimethylglyoxim-Liganden des Cobaltzentrums erklären. Die Banden bei geringerer Energie ($\lambda = 350-470$ nm) sind nahezu identisch mit den Absorptionsbanden von **Ir-L**, welche durch Spin-erlaubte Metall-Ligand-Charge-Transfer-Absorptionen (¹MLCT) hervorgerufen werden. Das nahezu identische Absorptionsverhalten im rotverschobenem Bereich ($\lambda = 350-470$ nm) des mononuklearen Komplexes **Ir-L** und der heteronuklearen Verbindung **Ir-L-Co** deutet darauf, dass durch die Koordination von Cobalt die elektronischen Wechselwirkungen am Iridiumzentrum nicht beeinflusst

werden. Dieses Absorptionsverhalten ist in der Literatur für ähnliche bimetallische Iridium(III)-Cobalt(III)-Komplexe ebenso beschrieben.^[114]

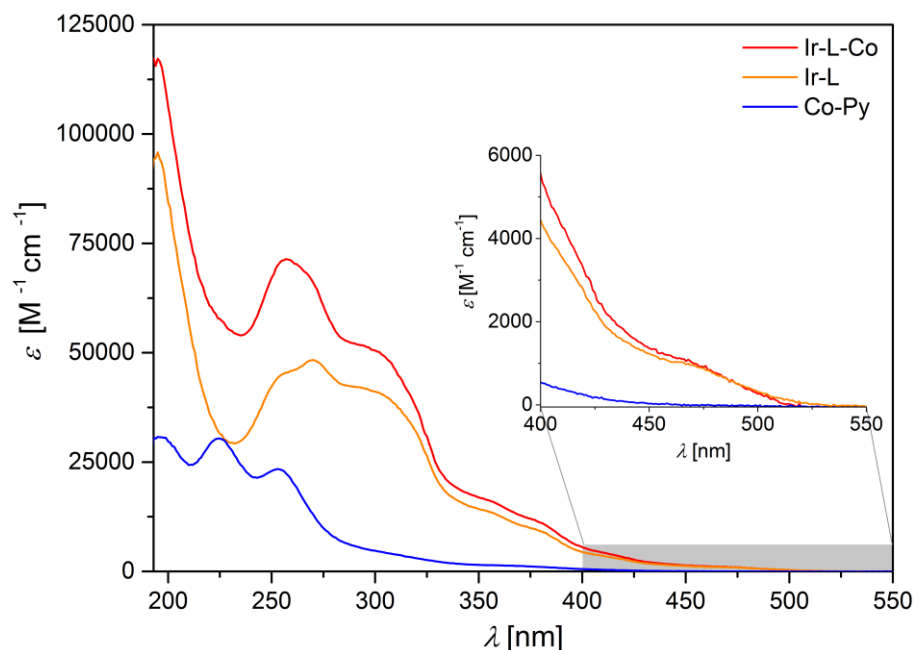


Abb. 8.7: UV/Vis-Spektren von **Co-Py**, **Ir-L** und **Ir-L-Co** in Acetonitril.

Bei den Untersuchungen der Emissionseigenschaften der Komplexe zeigen die Komplexe **Ir-L** und **Ir-L-Co** identisches Verhalten, was vorallem durch Normieren der Messwerte sehr gut zu sehen ist (**Abb. 8.8**). Sie weisen Emissionsmaxima bei $\lambda = 597$ nm auf. Der Cobalt(III)-Komplex **Co-Py** weist ebenfalls ein Emissionsmaximum bei $\lambda = 597$ nm auf, jedoch zeigt der Komplex im Gegensatz zu **Ir-L** und **Ir-L-Co** eine vernachlässigbar kleine Fluoreszenz.

Die Untersuchungen der Emissionseigenschaften der synthetisierten Komplexe bekräftigen die Ergebnisse der UV/Vis-Messungen. Das identische Emissionsverhalten der Komplexe **Ir-L** und **Ir-L-Co** deutet darauf hin, dass die Koordination von Cobalt keinen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften am Iridiumzentrum hat und das LUMO nicht beeinflusst wird.^[114] Da die Fluoreszenz von dem freien Cobalt-Komplex **Co-Py** bereits vernachlässigbar klein ist, hat das Cobaltzentrum keine merkliche Auswirkung auf das Emissionsverhalten in der bimetallischen Verbindung. Das identische Emissionsverhalten für einen Iridium(III)-Komplex und die resultierende bimetallische Iridium(III)-Cobalt(III)-Verbindung ist literaturbekannt.^[114]

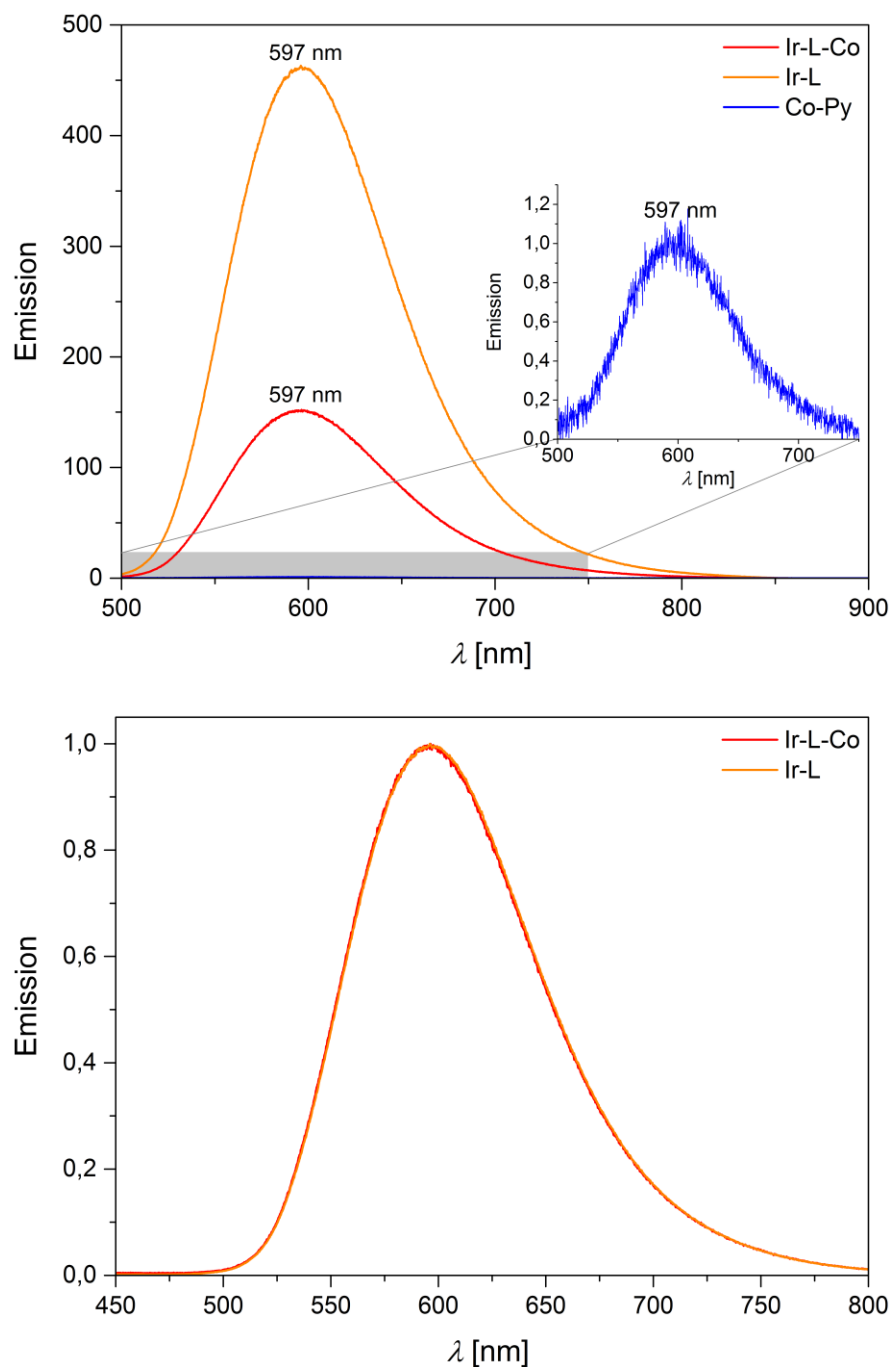


Abb. 8.8: Fluoreszenz-Spektren der Komplexe **Co-Py**, **Ir-L** und **Ir-L-Co** (oben) und normierte Spektren von **Ir-L** und **Ir-L-Co** (unten) in Acetonitril (Anregung bei $\lambda_{Ex} = 380$ nm).

Tab. 8.1: Spektroskopische Daten der Komplexe **Co-Py**, **Ir-L** und **Ir-L-Co** in Acetonitril.

Komplex	λ_{Em} [nm]	λ (ϵ) [nm ($M^{-1} cm^{-1}$)]
Co-Py	597	196 (30706), 225 (30381), 253 (23399), 374 (1152).
Ir-L	597	195 (95817), 256 (45206), 270 (48313), 297 (41514), 356 (13486), 381 (8984), 468 (958).
Ir-L-Co	597	195 (117230), 257 (71406), 301 (50277), 355 (16234), 381 (10957), 476 (943).

8.4 Redox-Verhalten

Die elektrochemischen Eigenschaften der synthetisierten mono- und des dinuklearen Komplexes wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur unter Argon-Schutzgasatmosphäre in Acetonitril-Lösungen mit einer Konzentration von 0,001 M. Dabei wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz und Ferrocen als interner Standard eingesetzt. Die Ergebnisse der Messungen sind in **Abb. 8.9-8.12** und in **Tab. 8.2** zusammengefasst.

Der Cobalt (III)-Komplex (**Co-Py**) weist einen reversiblen Oxidationsübergang bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = +0,73$ V auf. Zusätzlich zeigt **Co-Py** einen irreversiblen Reduktionsübergang von Co(III) zu Co(II) bei $E_{1/2} = -1,02$ V auf, welcher auf die irreversible Abspaltung des Chlorid-Liganden zurückzuführen ist^[194] und einen reversiblen Co(II)/Co(I)-Reduktionsvorgang bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -1,50$ V (**Abb. 8.9**). Die erhaltenen Ergebnisse stimmen sehr gut mit Literaturwerten für den Cobalt(III)-Komplex sowohl in DMF^[194,195] als auch in Acetonitril^[175] überein.

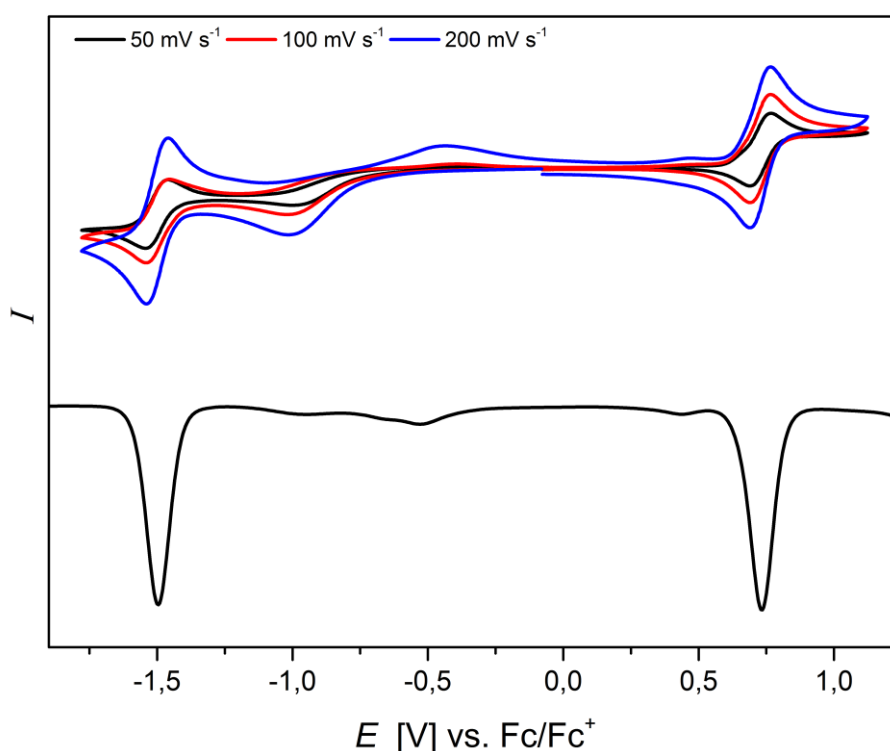


Abb. 8.9: Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und Square-Wave-Voltammogramm von **Co-Py** in Acetonitril.

Der Iridium(III)-Komplex **Ir-L** weist einen reversiblen metallzentrierten Ir(III)/Ir(IV) Oxidationsvorgang bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = +0,87$ V und zwei reversible Reduktionsvorgänge bei $E_{1/2} = -1,72$ V und $-2,31$ V auf (**Abb. 8.10**). Die

Halbstufenpotentiale der Redoxvorgänge sind sehr gut mit den in **Kap. 4** diskutierten Werten für Iridium(III)-Komplexe vergleichbar. Der Oxidationsvorgang liegt bei demselben Wert wie für die vergleichbaren Komplexe **Ir-bpy** ($E_{1/2} = +0,88$ V) und **Ir-bpy-ph** ($E_{1/2} = +0,87$ V) (vgl. **Kap. 4.3**). Der Reduktionsübergang liegt im Vergleich zu den Komplexen **Ir-bpy** ($E_{1/2} = -1,78$ V) und **Ir-bpy-ph** ($E_{1/2} = -1,74$ V) bei einem leicht positiverem Wert, was auf die Vergrößerung der Aromatizität des NN-Donorliganden zurückzuführen ist.^[114]

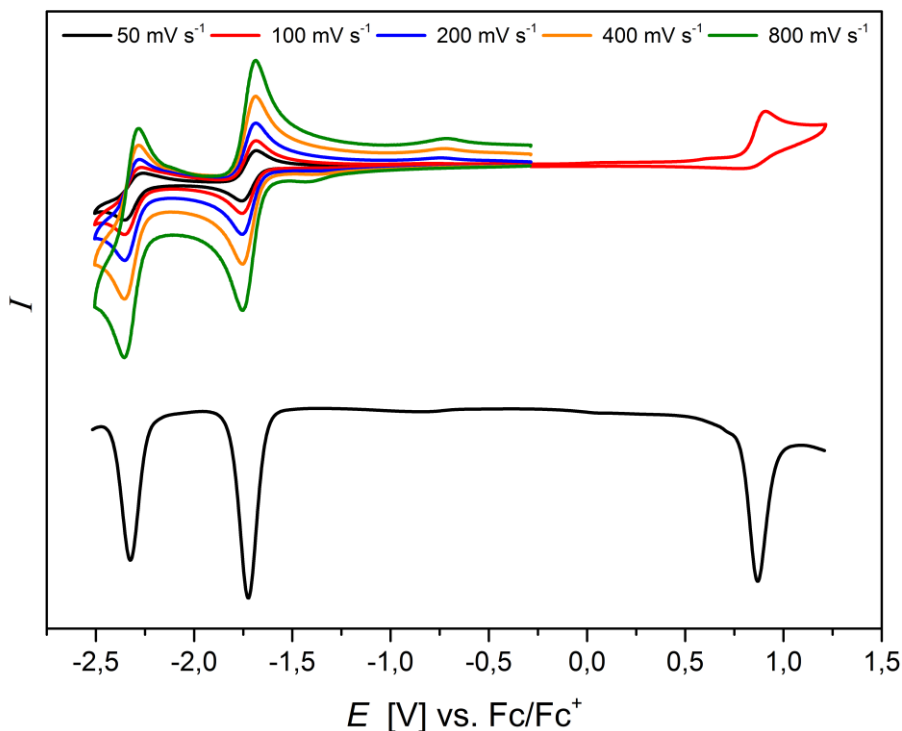


Abb. 8.10: Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und Square-Wave-Voltammogramm von **Ir-L** in Acetonitril.

Das Cyclovoltammogramm des Komplexes **Ir-L-Co** (**Abb. 8.10**), welche die beiden Komplexe **Ir-L** und **Co-Py** in einer Verbindung vereinigt, spiegelt die redoxchemischen Eigenschaften beider Komplexe wieder. **Ir-L-Co** weist zwei reversible Oxidationsvorgänge bei $E_{1/2} = +0,87$ V und $E_{1/2} = +0,75$ V auf, welche den jeweiligen Oxidationsübergängen der einzelnen Metallzentren zuzuordnen sind. Im negativen Potenzialbereich zeigt das Cyclovoltammogramm von **Ir-L-Co**, analog zu den einzelnen Komplexen, sowohl den irreversiblen Co(III)/Co(II)- ($E_{1/2} = -0,92$ V) und den reversiblen Co(II)/Co(I)-Übergang ($E_{1/2} = -1,49$ V) als auch die reversiblen Reduktionpeaks bei $E_{1/2} = -1,72$ V und $E_{1/2} = -2,31$ V, welche auch im Cyclovoltammogramm von **Ir-L** auftreten (**Abb. 8.11** und **Abb. 8.12**).

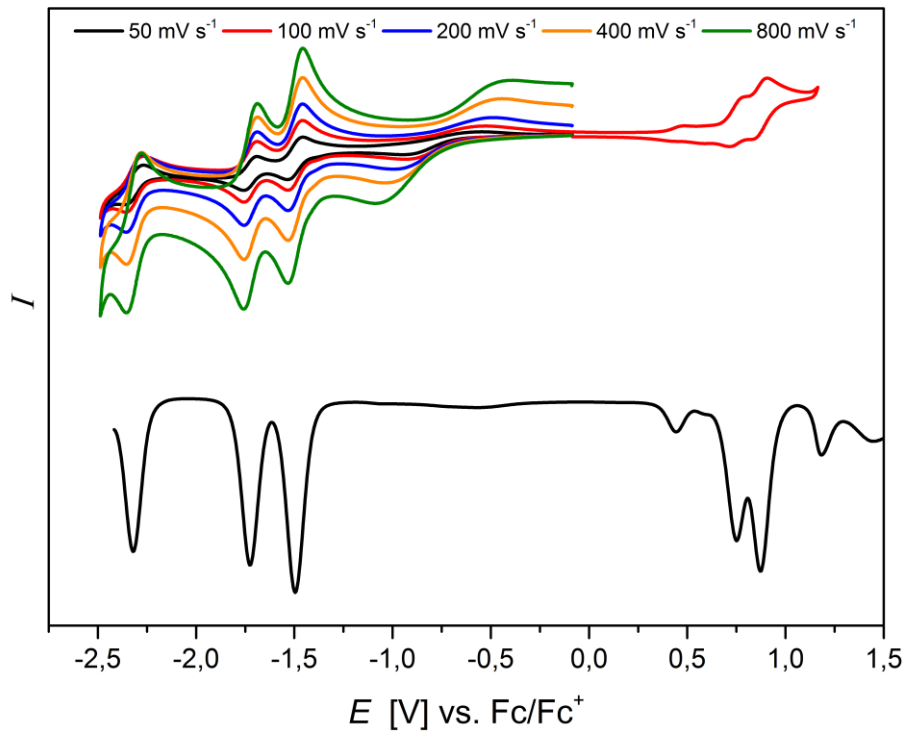


Abb. 8.11: Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und Square-Wave-Voltammogramm von **Ir-L-Co** in Acetonitril.

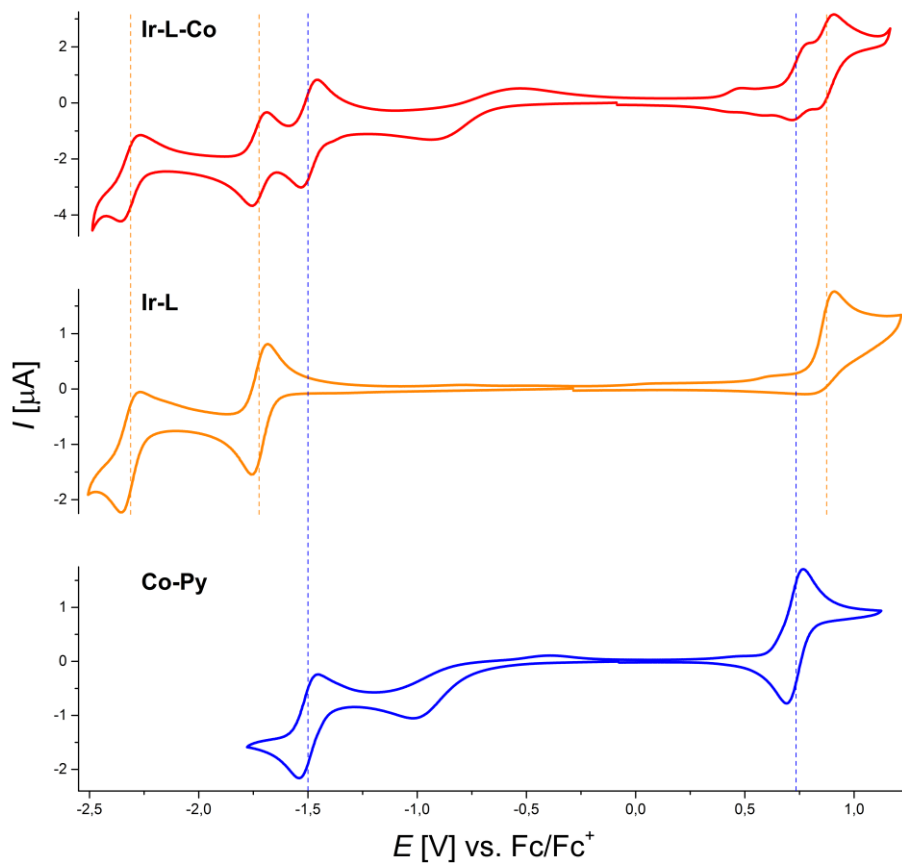


Abb. 8.12: Cyclovoltammogramme von **Co-Py**, **Ir-L** und **Ir-L-Co** in Acetonitril ($v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Insgesamt liegen die Redoxpotentiale, welche im Iridium-Komplex **Ir-L** auftreten, in der bimetallicen Verbindung **Ir-L-Co** bei denselben Werten. Das signalisiert deutlich, dass die Koordination von Cobalt an die N-Donorfunktion von **Ir-L** keinen Einfluss auf die Redox Eigenschaften des Iridiumzentrums hat. Im Gegensatz dazu sind bei **Ir-L-Co** die Cobalt-basierten Redoxübergänge ($E_{1/2} = +0,75 \text{ V}$, $-0,92 \text{ V}$, $-1,49 \text{ V}$) im Vergleich zum Cyclovoltamogramm von **Co-Py** ($E_{1/2} = +0,73 \text{ V}$, $-1,02 \text{ V}$, $-1,50 \text{ V}$) leicht anodisch verschoben, was zeigt, dass die Verlängerung des Pyridin-N-Donorliganden eine stärkere elektronenziehende Wirkung und somit einen Einfluss auf die Redox Eigenschaften des Cobaltzentrums hat. Die Verschiebung der Cobalt-zentrierten Redoxübergänge zu positiveren Potenzialen und die geringe Auswirkung auf die Iridium-zentrierten Übergänge in **Ir-L-Co** als Folgerung der Zusammenführung der beiden einzelnen Komplexe **Ir-L** und **Co-Py** ist gleichermaßen für vergleichbare dinukleare Iridium-Cobalt-Komplexe in der Literatur beschrieben.^[113,114]

Tab. 8.2: Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen von **Co-Py**, **Ir-L** und **Ir-L-Co** in Acetonitril ($v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Komplex	Oxidation	Reduktion
	$E_{1/2} [\text{V}]$, ($\Delta E [\text{mV}]$)	$E_{1/2} [\text{V}]$, ($\Delta E [\text{mV}]$)
Co-Py	+0,73 (77)	-1,02 ^a , -1,50 (85)
Ir-L	+0,87 (71)	-1,72 (76), -2,31(80)
Ir-L-Co	+0,87 (64), +0,75 (73)	-0,92 ^a , -1,49 (78), -1,72 (67), -2,31 (90)

^a irreversibler Vorgang

9 WASSERSPALTUNG MIT IRIIDIUM/PLATIN-MKS

9.1 Katalysebedingungen

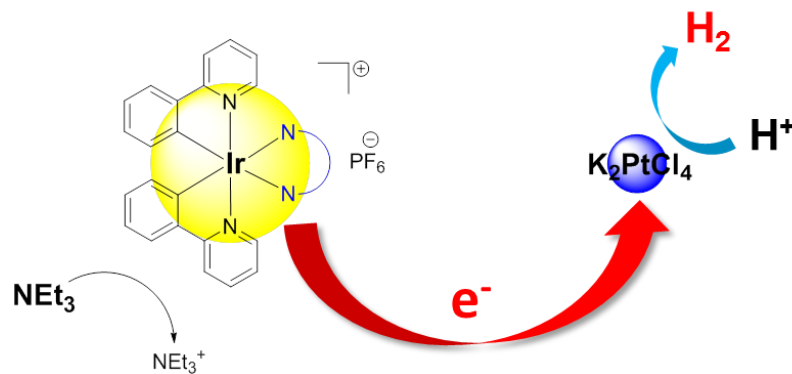


Abb. 9.1: Schematische Darstellung der Wasserspaltungsexperimente mit einem Iridium-PS, K_2PtCl_4 als WRK und Triethylamin als Opferreduktans.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Wasserspaltungsexperimente mit Iridium-Platin-Systemen diskutiert. Die dargestellten Iridium(III)-Komplexe (vgl. **Kap. 4.1**) werden als Photosensibilisatoren in Mehrkomponentensystemen zur reduktiven Wasserspaltung eingesetzt. Kaliumtetrachloridoplatinat(II) K_2PtCl_4 wird als Wasserreduktionskatalysator verwendet. Als Opferreduktans dient Triethylamin und als Lösungsmittel wird Acetonitril und Wasser im Verhältnis 4:1 eingesetzt. Das verwendete Wasser ist zweifach ultrafiltriert. Das eingesetzte Triethylamin wird vor jeder Katalyse destilliert.

Die Wasserspaltungsexperimente wurden wie in **Kap. 13.1** beschrieben durchgeführt und die erhaltenen Werte für das entstandene Gasvolumen wurden temperaturkorrigiert (vgl. **Kap. 13.2**). Nach **Gl. 13.1** wird von dem gemitteltem temperaturkorrigiertem Volumen das Blindvolumen abgezogen, wodurch das entstandene Wasserstoffvolumen mit hoher Genauigkeit angegeben werden kann.

Zur Generierung von einem Reduktionsäquivalent werden von dem Iridium-Photosensibilisator zwei Katalysezyklen durchlaufen. Diese Elektronen werden von dem Katalysator in einem Zyklus an die Protonen in Lösung weitergegeben, wodurch Wasserstoff entwickelt wird.^[80,104] Aus diesem Grund werden der Photosensibilisator und der Wasserreduktionskatalysator im Verhältnis 2:1 eingesetzt.

Tab. 9.1: Katalysebedingungen bei den Wasserreduktionsexperimenten der Iridium/Platin-Systeme.

	V [l]	n [μmol]	c [mmol l ⁻¹]
ACN/H₂O (4:1)	0,02		
NEt₃			500
Ir-PS		20	1,0
K₂PtCl₂		9,3	0,5

9.2 Messergebnisse

Die erhaltenen Messergebnisse für das entstandene Wasserstoffvolumen der Iridium-Platin-Mehrkomponentensysteme und die berechneten zeitabhängigen Werte für die TON sind in **Abb. 9.2** dargestellt. Alle Ergebnisse sind in **Tab. 9.2** zusammengefasst.

Zur Berechnung der TON muss beachtet werden, dass zur Generierung eines Wasserstoffmoleküls der mononukleare Photosensibilisator zwei Zyklen und der Wasserreduktionskatalysator einen Zyklus durchlaufen muss. Aus diesem Grund wird bei der Bestimmung der TON für einen mononuklearen PS die erhaltene Stoffmenge von H₂ mit zwei multipliziert.^[104] Die Berechnung der TON erfolgt nach **Gl. 9.1** für mononukleare PS. Aufgrund des doppelt vorhandenen Iridium-Zentrums wird die TON für die dinukleare PS nach **Gl. 9.2** berechnet. Die Berechnung der TON für den WRK erfolgt nach **Gl. 9.3** (vgl. **Kap. 13.1.2**). Die Standardabweichung wird nach **Gl. 9.4** berechnet. Bei der Angabe der Standardabweichung wurde die Abweichung des Blindwertes ebenfalls berücksichtigt.

$$\text{TON}_{\text{Ir-PS}} = 2 * \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{Ir-PS}}} \quad (9.1)$$

$$\text{TON}_{(\text{Ir-Ir})\text{-PS}} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{(\text{Ir-Ir})\text{-PS}}} \quad (9.2)$$

$$\text{TON}_{\text{WRK}} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{WRK}}} \quad (9.3)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (9.4)$$

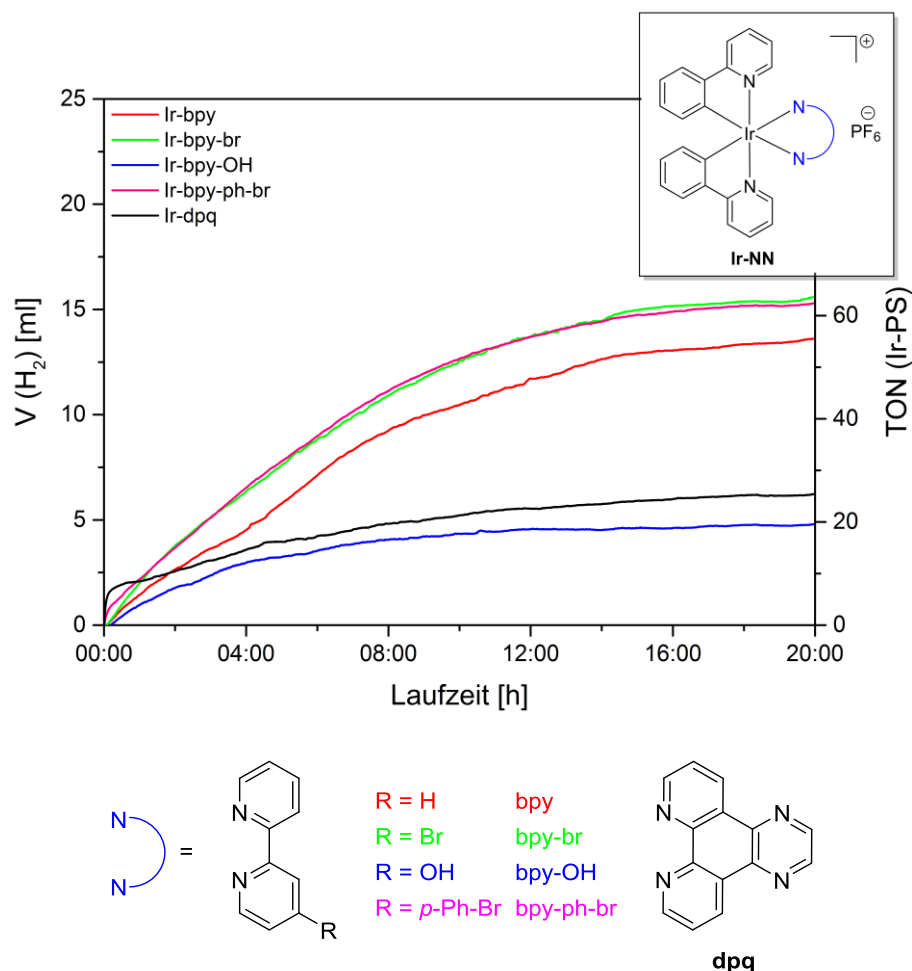


Abb. 9.2: Zeitabhängige Wasserstoffproduktion durch die katalytischen Iridium-Platin-MKS: PS: Ir-NN (20 μmol), WRK: K_2PtCl_4 (9,3 μmol), OR: NEt_3 : 0,5 M in Acetonitril/Wasser (4:1). (Gemittelte Werte abzüglich des Blindvolumens).

Abb. 9.2 zeigt sowohl die zeitabhängige Wasserstoffentwicklung mit den getesteten Iridium(III)-Platin-Mehrkomponentensystemen als auch die berechneten Umsatzzahlen (TON) für die jeweiligen Iridium-Photosensibilisatoren. Die getesteten MKS weisen eine hohe katalytische Aktivität als Wasserreduktionssysteme auf. Das Bestrahlen von Lösungen der MKS mit den Ir-PS **Ir-bpy**, **Ir-bpy-br**, **Ir-bpy-OH**, **Ir-bpy-ph-br** und **Ir-dpq** führt zu einer hohen Wasserstoffproduktion über mehrere Stunden. Nach einer Laufzeit von 20 h stellt sich bei allen fünf oben genannten MKS der stationäre Zustand ein (**Abb. 9.2**). Die synthetisierten Komplexe **Ir-bpy**, **Ir-bpy-br**, **Ir-bpy-OH**, **Ir-bpy-ph-br** und **Ir-dpq** zeigen eine Effektivität als Photosensibilisatoren mit Umsatzzahlen von 20-63.

Die Iridium(III)-Platin-Mehrkomponentensysteme mit den Photosensibilisatoren **Ir-dppz**, **Ir-dppz-br**, **Ir-dppz-br₂**, **Ir-dppz-ph** und **Ir-dppz-ph₂** zeigen keine photokatalytische Aktivität. In **Abb. 9.3** ist die temperaturkorrigierte gemittelte Volumenentwicklung der oben genannten MKS dargestellt. Zusätzlich zeigt die Abbildung die temperaturkorrigierte Volumenentwicklung bei vier Blindmessungen, sowie die gemittelte temperaturkorrigierte Volumenentwicklung der Blindmessungen.

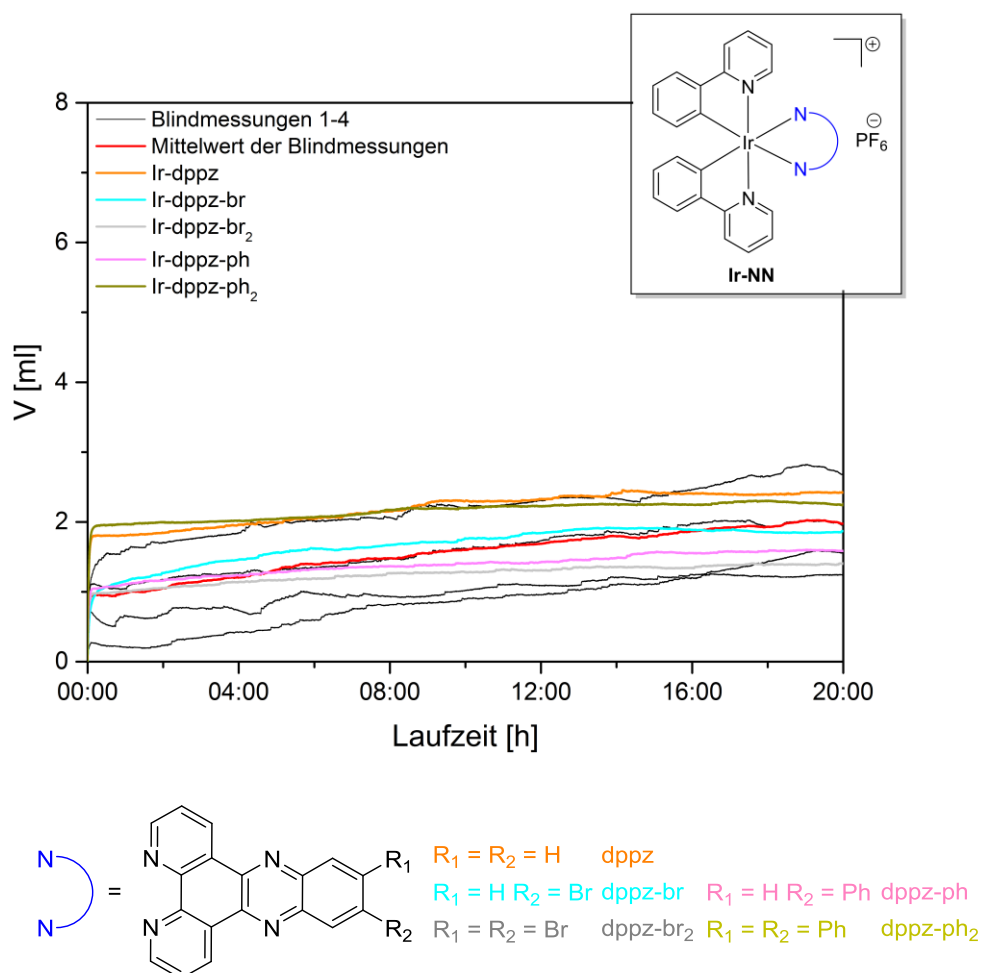


Abb. 9.3: Gemessene Volumenentwicklung mit Iridium/Platin-MKS (PS: Ir-NN (20 μmol), WRK: K_2PtCl_4 (9,3 μmol), OR: NEt_3 : 0,5 M) in Acetonitril/Wasser (4:1) und entsprechende Blindmessungen.

Die gemittelte Volumenentwicklung der MKS mit den PS **Ir-dppz-br**, **Ir-dppz-br₂** und **Ir-dppz-ph** liegt unter der gemittelten Volumenentwicklung der Blindmessungen. Daher werden diese MKS unter den beschriebenen Messbedingungen als katalytisch inaktiv angesehen. Die gemessenen Volumenentwicklungen der MKS mit den PS **Ir-dppz** und **Ir-dppz-ph₂** liegen zwar jeweils über dem gemitteltem Blindwert, jedoch unter der Volumenentwicklung einer Blindmessung und daher im Fehlerbereich des Blindwertes.

Aus diesem Grund werden diese MKS unter den Bedingungen der durchgeführten Messungen ebenfalls als katalytisch inaktiv erklärt (**Abb. 9.3**).

Tab. 9.2: Ergebnisse der katalytischen Aktivität der Iridium-Platin-MKS: PS: Ir-NN (20 μmol), WRK: K_2PtCl_4 (9,3 μmol), OR: NEt_3 : 0,5 M in Acetonitril/Wasser (4:1). Laufzeit: 20 h.

Ir-PS	V(H_2)	V(H_2)	TON	TON
	[ml]	[μmol]	Ir-PS	Pt-WRK
Ir-bpy	13,6	555	54 \pm 5,5	59 \pm 4,5
Ir-bpy-br	15,6	637	63 \pm 6,4	69 \pm 7,4
Ir-bpy-OH	4,8	196	20 \pm 0,02	21 \pm 0,2
Ir-bpy-ph-br	15,3	625	62 \pm 1,2	66 \pm 0,03
Ir-dpq	6,2	254	25 \pm 0,3	28 \pm 0,3
Ir-dppz	-	-	-	-
Ir-dppz-br	-	-	-	-
Ir-dppz-br₂	-	-	-	-
Ir-dppz-ph	-	-	-	-
Ir-dppz-ph₂	-	-	-	-

Analog zu den beschriebenen Messungen wurden MKS mit den synthetisierten homodinuklearen Ir-PS und K_2PtCl_4 als WRK in der Wasserspaltung getestet (**Abb. 9.4** und **Tab. 9.3**). Dabei wurde die Konzentration der dinuklearen Ir-PS variiert. Die Konzentration des Pt-WRK wurde konstant gehalten.

Beim Vergleich der Effektivität der dinuklearen Ir-PS mit den homonuklearen Ir-PS ist die Berücksichtigung des zweifach vorhandenen Iridium-Zentrums sehr wichtig. Aus diesem Grund sind die Umsatzzahlen der homonuklearen Ir-PS mit den dinuklearen PS bei einer halb so hohen Konzentration vergleichbar. Die dimeren Iridium(III)-Komplexe **Ir-bphb-Ir** und **Ir-bOb-Ir** weisen erwartungsgemäß eine, mit den homonuklearen Ir-PS vergleichbare, katalytische Effektivität in der Wasserreduktion auf: TON(**Ir-bphb-Ir**, 20 h, 0,5 mM) = 61, TON(**Ir-bOb-Ir**, 20 h, 0,5 mM) = 59. Bei Verdopplung der Konzentration des Photosensibilisators ($c(\text{PS}) = 1,0 \text{ mM}$) zeigt der dinukleare Ir-PS **Ir-bphb-Ir** eine vergleichbar hohe Umsatzzahl (TON(**Ir-bphb-Ir**, 40 h, 1 mM) = 58), welche jedoch erst nach einer Laufzeit von 40 h erreicht wird.

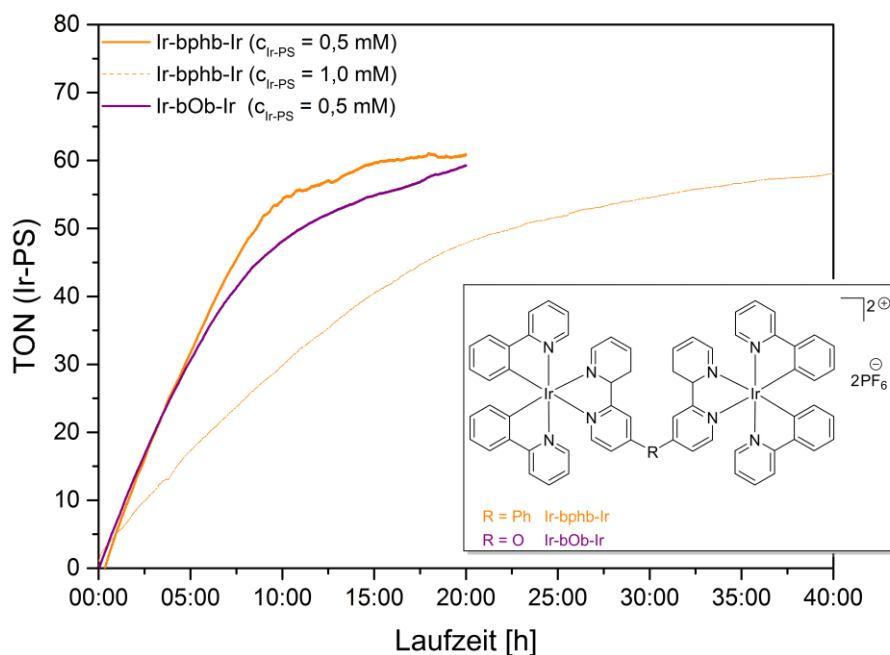


Abb. 9.4: Zeitabhängige Umsatzzahl des Photosensibilisators in Iridium-Platin-MKS: Homodinukleare Iridium-PS: (20 μmol , 40 μmol), WRK: K_2PtCl_4 (9,3 μmol), OR: NEt_3 : 0,5 M in Acetonitril/Wasser (4:1). (Gemittelte Werte abzüglich des Blindvolumens).

Das Ergebnis der Messung bei doppelter Ir-PS-Konzentration bei gleichbleibender WRK-Konzentration (**Ir-bphb-Ir**, $c(\text{PS}) = 0,5 \text{ mM}$, $c(\text{PS}) = 1,0 \text{ mM}$, **Tab. 9.3**) beweist, dass die Wasserstoffentwicklung durch die Effektivität des Iridium-PS stärker limitiert wird als durch die Konzentration des WRK. Bei gleichbleibender Konzentration des WRKs wird durch die Verdopplung der Ir-PS-Konzentration annähernd das doppelte Wasserstoffvolumen generiert. Die Umsatzzahl des Ir-PS bleibt dabei annähernd gleich hoch ($\text{TON}(\text{Ir-bphb-Ir}, 20 \text{ h}, 0,5 \text{ mM}) = 61$, $\text{TON}(\text{Ir-bphb-Ir}, 40 \text{ h}, 1 \text{ mM}) = 58$), wobei die Umsatzzahl des WRK sich nahezu verdoppelt ($\text{TON}(\text{Pt-WRK}, 20 \text{ h}, 0,5 \text{ mM}) = 65$), ($\text{TON}(\text{Pt-WRK}, 40 \text{ h}, 1 \text{ mM}) = 119$) (**Tab. 9.3**).

Tab. 9.3: Ergebnisse der Iridium-Platin-MKS: Homodinukleare Ir-PS: (20 μmol , 40 μmol), WRK: K_2PtCl_4 (9,3 μmol), OR: NEt_3 : 0,5 M in Acetonitril/Wasser (4:1). (unterschiedliche Laufzeiten).

Ir-PS	$V(\text{H}_2)$ [ml]	$V(\text{H}_2)$ [μmol]	TON Ir-PS	TON Pt-WRK
Ir-bphb-Ir				
$c(\text{PS}) = 0,5 \text{ mM}$	15,0 (20 h)	614 (20 h)	61 (20 h)	65 (20 h)
$c(\text{PS}) = 1,0 \text{ mM}$	21,1 (20 h)	944 (20 h)	48 (20 h)	98 (20 h)
	26,1 (40 h)	1146 (40 h)	58 (40 h)	119 (40 h)
Ir-bOb-Ir				
$c(\text{PS}) = 0,5 \text{ mM}$	16,3 (20 h)	666 (20 h)	$59 \pm 0,1$ (20 h)	$71 \pm 0,1$ (20 h)

Die Analyse des entstandenen Volumens wurde nach den Wasserspaltungsmessungen durchgeführt. Dabei erfolgte die Detektion von Wasserstoffgas durch Gaschromatographie. In **Abb. 9.5** sind exemplarisch einige Ergebnisse der gaschromatographischen Untersuchungen dargestellt. Diese zeigen, dass es sich bei dem entstandenen Volumen ausschließlich um Wasserstoff handelt.

Im Chromatogramm erscheint der Peak von Wasserstoff bei einer Retentionszeit von 0,87 min. Neben Wasserstoff zeigt das Chromatogramm noch geringe Anteile von dem verwendeten Inertgas Argon (Retentionszeit = 1,97 min) (**Abb. 9.5**).

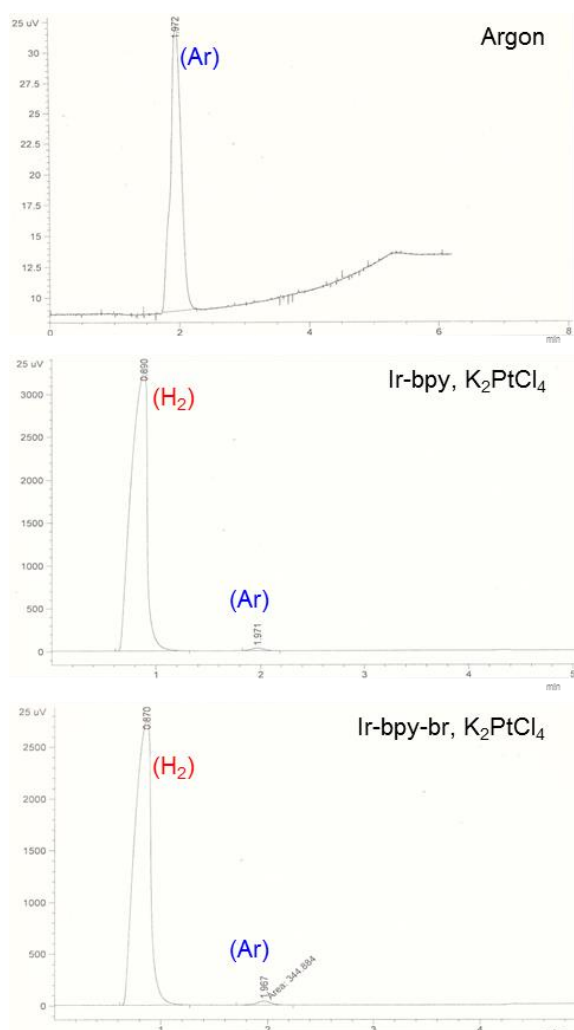


Abb. 9.5: Chromatogramme des entstandenen Volumens bei den Wasserreduktionsversuchen mit Iridium-Platin-MKS: Iridium-PS: **Ir-bpy**, **Ir-bpy-br**, WRK: K₂PtCl₄, OR: NEt₃; 0,5 M in Acetonitril/Wasser (4:1).

Zusätzlich zu den diskutierten Ergebnissen wurden Wasserreduktionsversuche durchgeführt, um den Beweis zu erbringen, dass die Katalyse durch die synthetisierten Systeme photolytisch abläuft.

Dabei wurde während einer laufenden Wasserspaltung mit einem aktiven Iridium-Platin-MKS die Lichtquelle entfernt. Die währenddessen aufgezeichnete zeitabhängige Volumenentwicklung ist in **Abb. 9.6** dargestellt. Dabei ist zu beobachten, dass nach Abschalten der Lichtquelle (Laufzeit = 2 h) keine weitere Wasserstoffentwicklung detektiert werden kann. Erst nach dem erneuten Einschalten der Lichtquelle (Laufzeit = 4 h) setzt die Wasserstoffentwicklung wieder kontinuierlich ein. Dieses Ergebnis beweist anschaulich, dass die Katalyse der Wasserspaltung mit den getesteten Systemen lichtinduziert abläuft und Licht deshalb eine essentielle Komponente des Wasserreduktionssystems darstellt.

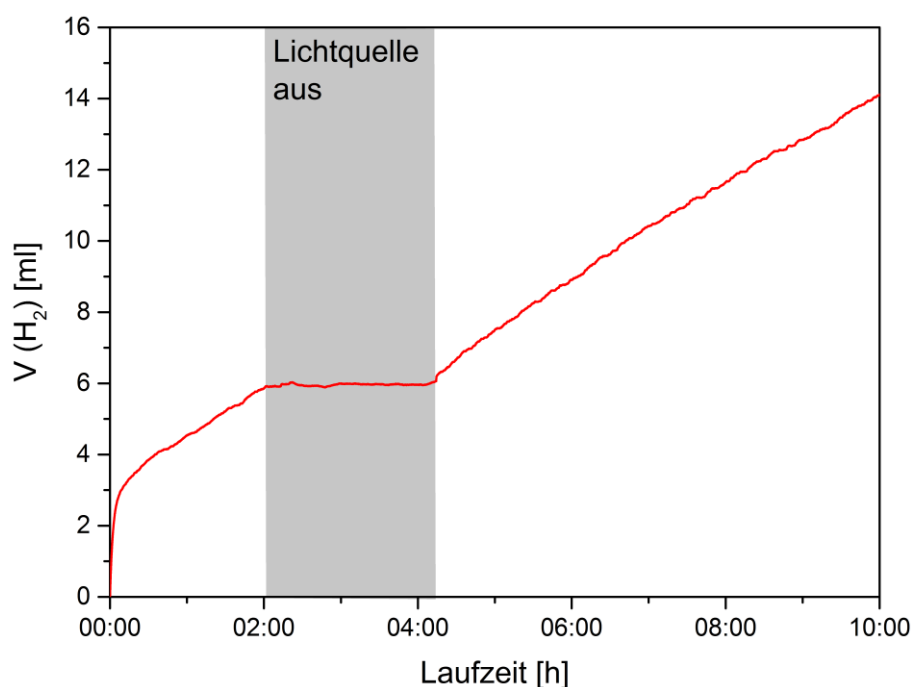


Abb. 9.6: Zeitabhängige Wasserstoffproduktion durch das MKS: PS:Ir-bpy-ph-br (20 μmol), WRK: K_2PtCl_4 (9,3 μmol), OR: NEt_3 : 0,5 M in Acetonitril/Wasser (4:1). (Ohne Berücksichtigung des Blindwertes).

9.3 Vergleich mit der Literatur

Der Einsatz von Iridium(III)-Photosensibilisatoren in der reduktiven Wasserspaltung hat sich in den letzten Jahren in der Forschung etabliert.^[50-60,104,105] Vor allem in Verbindung mit Edelmetallkatalysatoren auf Palladium- oder Platinbasis weisen derartige Mehrkomponentensysteme sehr hohe Aktivitäten in der photokatalytischen Wasserspaltung auf.^[53,55-59] Die katalytische Effektivität des Photosensibilisators **Ir-bpy** dient als Referenz zum Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit Literaturwerten.

Die erhaltene Umsatzzahl für den Photosensibilisator **Ir-bpy** (TON = 54) ist sehr gut mit bereits veröffentlichten Daten für diesen Komplex vergleichbar. BERNHARD *et al.*^[56]

publizierten für den Iridiumkomplex $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ **Ir-bpy** als Photosensibilisator mit K_2PtCl_4 als WRK eine Umsatzzahl von 64 und in Verbindung mit K_2PdCl_4 als WRK eine Umsatzzahl von 49 (**Tab. 9.4**). Bemerkenswert ist, dass in den literaturbekannten Systemen der WRK in deutlich höherer Konzentration als in dieser Arbeit eingesetzt wird. Dieser Überschuss hat aber keinen bedeutenden Einfluss auf die Umsatzzahl des Photosensibilisators. Diese Beobachtung stimmt mit den bereits diskutierten Ergebnissen überein. Die Konzentration des Iridium-Photosensibilisators hat einen größeren Einfluss auf die Wasserstoffentwicklung als die Konzentration des Katalysators.

Tab. 9.4: Vergleich der Ergebnisse des MKS, PS: Ir-bpy, WRK: K_2PtCl_4 , mit literaturbekannten Werten.

	Diese Arbeit	BERNHARD <i>et al.</i> ^[56]	BERNHARD <i>et al.</i> ^[56]
Lsgm.	ACN/H ₂ O (4:1)	ACN/H ₂ O (4:1)	ACN/H ₂ O (4:1)
OR	NEt ₃ (0,5 mM)	NEt ₃ (0,5 mM)	NEt ₃ (0,5 mM)
PS	Ir-bpy (1 mM)	Ir-bpy (1 mM)	Ir-bpy (1 mM)
WRK	K_2PtCl_2 (9,3 μmol)	K_2PdCl_2 (30 μmol)	K_2PtCl_2 (30 μmol)
TON (PS)	54±6	49	64

9.4 Deutung der unterschiedlichen Aktivitäten

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Wasserspaltung hinsichtlich einer Korrelation von Ligandstruktur und katalytischer Wasserreduktionsaktivität der synthetisierten Iridium-Photosensibilisatoren diskutiert. Die molekularen Systeme, bestehend aus einem Iridium-PS und einem Platin-WRK zeigen zum größten Teil eine hohe katalytische Aktivität in der lichtinduzierten Wasserreduktion. Die Iridium(III)-Komplexe **Ir-bpy**, **Ir-bpy-br**, **Ir-bpy-OH**, **Ir-bpy-ph-br** und **Ir-dpq** weisen eine hohe Effektivität als Photosensibilisatoren mit Umsatzzahlen von 20-63 auf. Im Gegensatz dazu sind die Systeme mit den Photosensibilisatoren **Ir-dppz**, **Ir-dppz-br**, **Ir-dppz-br₂**, **Ir-dppz-ph** und **Ir-dppz-ph₂** bei gleichen Versuchsbedingungen katalytisch inaktiv. Nach jedem Wasserreduktionsversuch wurde die gesamte Lösung durch Massenspektrometrie untersucht. Durch die massenspektrometrischen Analysen konnten die Komplexe **Ir-bpy**, **Ir-bpy-br**, **Ir-bpy-OH**, **Ir-bpy-ph-br**, welche im Folgenden als Ir-bpy-Komplexe bezeichnet werden, und **Ir-dpq** nach der Katalyse in der Lösung nicht mehr nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu liegen die Photosensibilisatoren **Ir-dppz**, **Ir-dppz-br**, **Ir-dppz-br₂**, **Ir-dppz-ph** und **Ir-dppz-ph₂**, im Folgenden als Ir-dppz-Komplexe bezeichnet, nach der Katalyse noch vollständig vor.

Zur Untersuchung einer Ligand-Aktivitäts-Korrelation der zehn getesteten zyklometallierten Iridium(III)-Komplexe werden zunächst die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften dieser Komplexe im Hinblick auf eine Korrelation mit der Effektivität als Photosensibilisator miteinander verglichen. In **Tab. 9.5** sind die bereits in **Kap. 4** diskutierten physikalisch-chemischen Eigenschaften und die Umsatzzahlen bei der Wasserreduktion der Iridium-Komplexe gegenübergestellt.

Tab. 9.5: Photophysikalische, elektrochemische und katalytische Ergebnisse der synthetisierten Iridium(III)-Photosensibilisatoren.

Ir-PS	$E(\text{Ox})_{1/2}$	$E(\text{Red})_{1/2}$	λ_{Em}	τ	TON
	[V]	[V]			
Ir-bpy	+0,88	-1,78	586	262	54 ± 6
Ir-bpy-br	+0,89	-0,97, -1,62, -1,78	613	64	63 ± 6,9
Ir-bpy-OH	+0,84	-2,31	564	338	20 ± 0,5
Ir-bpy-ph-br	+0,87	-1,72, -2,25, -2,36	593	209	62 ± 1,7
Ir-dpq	+0,89	-1,66, -2,22	599	287	25 ± 0,9
Ir-dppz	+0,89	-1,37, -2,03	601	43	-
Ir-dppz-br	+0,90	-1,26	-	27	-
Ir-dppz-br₂	+0,89	-1,17	-	1,6	-
Ir-dppz-ph	+0,89	-1,34, -1,99	644	94	-
Ir-dppz-ph₂	+0,89	-1,33, 1,99	644	88	-

Zunächst werden die elektrochemischen Eigenschaften der Iridium(III)-Komplexe im Hinblick auf eine Korrelation mit der Umsatzzahl betrachtet (**Tab. 9.5**). Die Werte der Halbstufenpotenziale im positiven Potenzialbereich lassen auf keinen Zusammenhang mit der Effektivität der PS schließen. Das ist vorallem durch die geringen Unterschiede zwischen den Halbstufenpotenzialen bedingt. Im Gegensatz dazu deutet die Lage der Halbstufenpotenziale der Reduktionsvorgänge auf eine Korrelation mit der Umsatzzahl hin. Innerhalb der photokatalytisch aktiven Ir-bpy-Komplexe nimmt die Umsatzzahl mit der Verschiebung von $E(\text{Red})_{1/2}$ zu positiveren Werten zu: TON = 20 (**Ir-bpy-OH**, -2,31 V) < 54 (**Ir-bpy**, -1,78 V) < 62 (**Ir-bpy-ph-br**, -1,72 V) < 63 (**Ir-bpy-br**, -0,97 V). Demzufolge führt eine leichtere Reduzierbarkeit des Iridium(III)-Zentrums zur Steigerung der Umsatzzahl des Photosensibilisators. Das wäre im Fall eines reduktiven Quenching Mechanismus ein überzeugendes Ergebnis. Demgegenüber steht die Effektivität von **Ir-dpq** (TON = 25, $E(\text{Red})_{1/2}$ = -1,66 V), welche nicht in die oben aufgestellte Reihenfolge einzubringen ist. Zusätzlich ist die Inaktivität der Ir-dppz-Komplexe durch die aufgestellte Theorie nicht zu begründen.

Die Emissionseigenschaften der Iridium-Komplexe deuten zunächst ebenfalls auf eine Korrelation des Emissionsmaximums und der Umsatzzahl innerhalb der Ir-bpy-Komplexe hin: TON = 20 (**Ir-bpy-OH**, $\lambda_{Em} = 564$) < 54 (**Ir-bpy**, $\lambda_{Em} = 586$) < 62 (**Ir-bpy-ph-br**, $\lambda_{Em} = 593$) < 63 (**Ir-bpy-br**, $\lambda_{Em} = 613$). Die Reihenfolge weist darauf hin, dass eine Erhöhung der π -Akzeptorstärke zur Verminderung der katalytischen Effektivität führt. Allerdings spricht auch hierbei die Effektivität von **Ir-dpq** (TON = 25, $\lambda_{Em} = 599$ nm) und die Inaktivität der Ir-dppz-Komplexe ($\lambda_{Em} = 601-644$ nm) gegen diese Annahme.

Die Auswertung der Lebenszeiten des angeregten Zustands im Hinblick auf eine Struktur-Aktivitäts-Korrelation ergibt zumindest bei den katalytisch aktiven Systemen einen Zusammenhang. Mit abnehmender Lebenszeit des angeregten Zustands nimmt die Umsatzzahl des Iridium-Photosensibilisators zu: TON = 20 (**Ir-bpy-OH**, $\tau = 338$ ns) < 25 (**Ir-dpq**, $\tau = 287$ ns) < 54 (**Ir-bpy**, $\tau = 262$ ns) < 63 (**Ir-bpy-ph-br**, $\tau = 209$ ns) < 63 (**Ir-bpy-br**, $\tau = 64$ ns). Im Kontrast dazu steht die völlige Inaktivität der Wasserreduktionssysteme mit den Ir-dppz-Photosensibilisatoren. Die Lebenszeiten dieser Komplexe liegen im selben Bereich ($\tau = 1,6-94$ ns) wie die Lebenszeiten der Photosensibilisatoren in den aktiven Systemen. Durch den Vergleich der photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der Iridium-Komplexe kann keine eindeutige Ligand-Aktivitäts-Korrelation der Photosensibilisatoren beschrieben werden. Diese wird im Folgenden durch eine umfangreiche Analyse der Emissionseigenschaften weiter untersucht.

9.4.1 Bestimmung von Stern-Volmer-Konstanten

Zur ausführlicheren Charakterisierung des Emissionsverhaltens der Iridium-Photosensibilisatoren wurden diese weiteren Untersuchungen unterzogen. In der Literatur ist das Fluoreszenzquenching durch Zugabe von Triethylamin für zahlreiche Photosensibilisatoren beschrieben.^[105,196] Folglich wurden in dieser Arbeit Quenching-Experimente mit Triethylamin durchgeführt. Die Beschreibung der Fluoreszenzlöschung in Abhängigkeit von der Konzentration des Quenchers erfolgt mit Hilfe der Stern-Volmer-Gleichung (**Gl. 9.5**). In einem Stern-Volmer-Diagramm wird das Verhältnis der Fluoreszenz ohne Zugabe F_0 und mit Zugabe F von Triethylamin gegen die jeweilige Konzentration von Triethylamin $[NEt_3]$ aufgetragen. Nach Stern-Volmer ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen F_0/F und $[NEt_3]$. Die Steigung des Stern-Volmer-Graphen entspricht der Stern-Volmer-Konstanten K_{SV} .^[196,197]

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV} [Q] \quad (9.5)$$

F_0	Fluoreszenz des Komplexes
F	Floureszenz des Komplexes mit Quencher
K_{SV}	Stern-Volmer-Konstante
$[Q]$	Konzentration des Quenchers

Die Fluoreszenz Messungen wurden ausschließlich unter sauerstofffreien Bedingungen mit einer Konzentration des Iridium-Komplexes von $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ in Acetonitril durchgeführt. Es wurde jeweils eine Iridium-Komplex- und eine Triethylamin-Stammlösung hergestellt. Für die Messungen wurden fünf unterschiedliche Messproben mit dem gleichen Gesamtvolumen vorbereitet. Das Volumen des Iridium-Komplexes wurde dabei konstant gehalten. Das Volumen von Triethylamin wurde variiert. Zum Erreichen des notwendigen Probenvolumens wurde Acetonitril zugegeben. Auf diese Weise wurde präzise die gleiche Konzentration des Iridium-Komplexes in allen Messproben generiert. In **Abb. 9.7** ist exemplarisch die Fluoreszenzlöschung des Komplexes **Ir-bpy-ph-br** durch Zugabe von Triethylamin dargestellt.

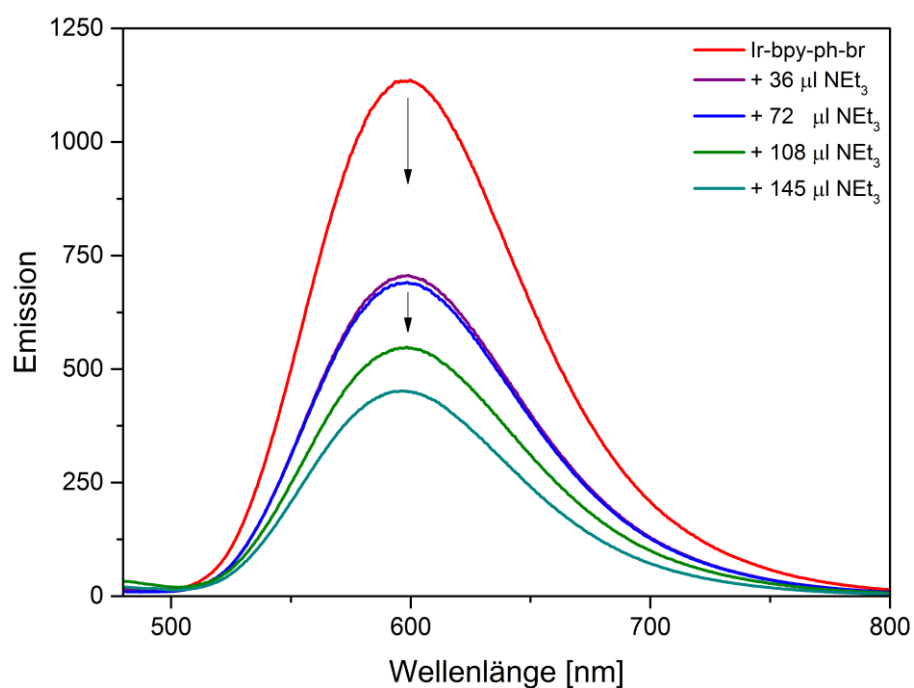


Abb. 9.7: Emmisionsspektren von **Ir-bpy-ph-br** bei unterschiedlicher Triethylamin-Konzentration.

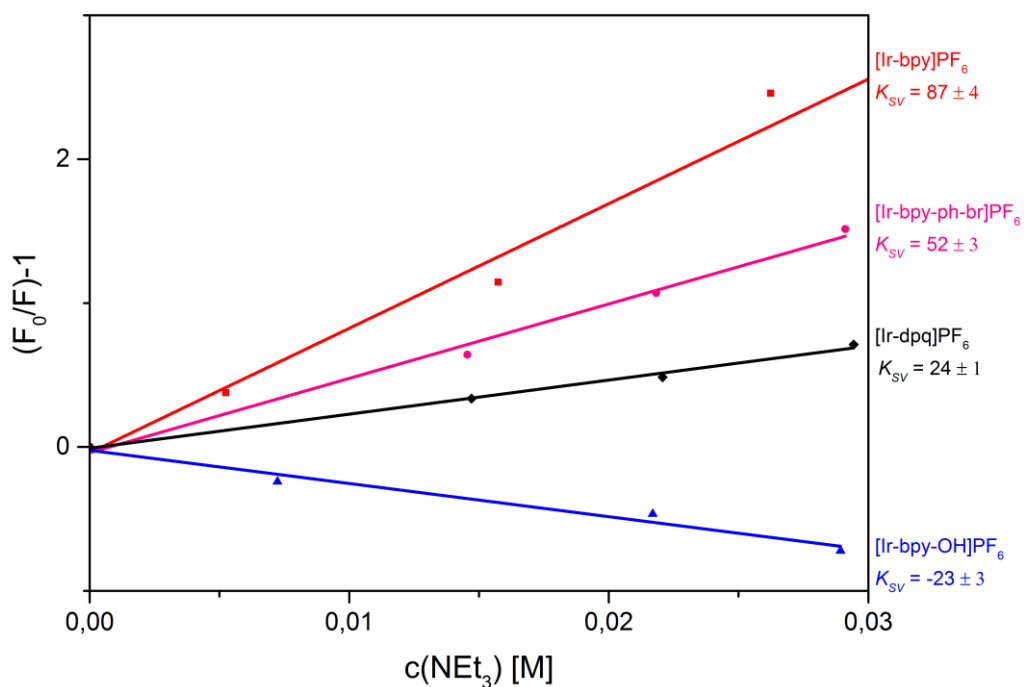


Abb. 9.8: Stern-Volmer-Graphen des Fluoreszenzquechung der Ir-bpy-Komplexe und Ir-dpq mit Triethylamin.

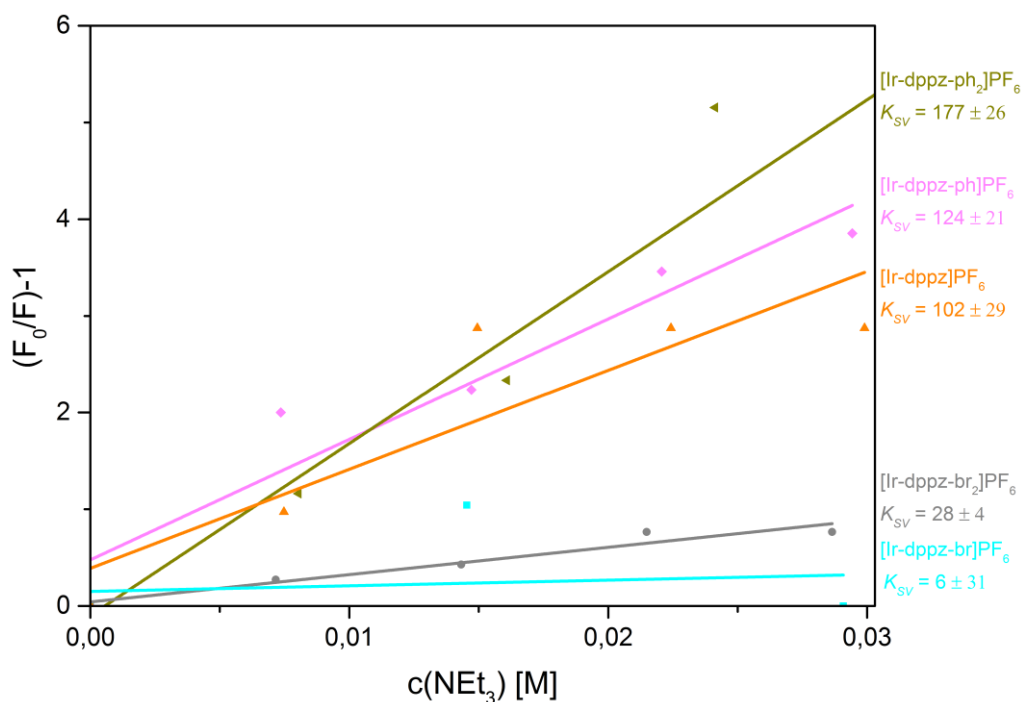


Abb. 9.9: Stern-Volmer-Graphen des Fluoreszenzquechung der Ir-dppz-Komplexe mit Triethylamin.

Abb. 9.8 und **Abb. 9.9** zeigen die konzentrationsabhängige Fluoreszenzlöschung der Iridium-Komplexe durch Zugabe von Triethylamin. Die Stern-Volmer-Graphen zeigen für alle Komplexe einen linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration des

Quenchers Triethylamin und der Quantenausbeute. Die Ir-dppz-Komplexe weisen ebenso wie die in der Wassereduktion aktiven Ir-bpy-Komplexe und Ir-dpq eine von der Konzentration des Quenchers abhängige Quantenausbeute auf (**Abb. 9.8**, **Abb. 9.9**). Anhand der Ergebnisse der Fluoreszenz-Quenching-Experimente der Iridium-Komplexe ist keine Ligand-Aktivitäts-Korrelation der Photosensibilisatoren festzustellen. Der negative Wert der Stern-Volmer-Konstanten für **Ir-bpy-OH** ist durch die Charakteristik des Komplexes zu erklären. Aufgrund des Hydroxyl-Substituenten findet bei Zugabe von Triethylamin eine Deprotonierung des Komplexes statt. Dadurch werden die Emissionseigenschaften der Verbindung stark beeinflusst.

Tab. 9.6: Stern-Volmer-Konstanten des Fluoreszenzquenching mit Triethylamin der Iridium(III)-Photosensibilisatoren.

Ir-PS	K_{SV}
Ir-bpy	87 ± 4
Ir-bpy-OH	-23 ± 3
Ir-bpy-ph-br	52 ± 3
Ir-dpq	24 ± 1
Ir-dppz	102 ± 29
Ir-dppz-br	6 ± 31
Ir-dppz-br₂	28 ± 4
Ir-dppz-ph	124 ± 21
Ir-dppz-ph₂	177 ± 26

9.4.2 DFT-Rechnungen

Die unterschiedliche Aktivität der Iridium-Photosensibilisatoren konnte in der vorangegangenen Diskussion nicht durch die Analyse der photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der Iridium-Komplexe erklärt werden. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Absorptionseigenschaften der Komplexe detailliert diskutiert und zur vollständigen Bestätigung der Ergebnisse mit DFT-Berechnungen verglichen. Die theoretischen Berechnungen sollen die experimentellen Daten bekräftigen und zur Aufklärung der unterschiedlichen Aktivitäten der Photosensibilisatoren führen.

Die DFT-Rechnungen wurden von P. MÜLLER ebenfalls aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. BAUER durchgeführt. Dabei wurden die Startgeometrien, sofern vorhanden, aus den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen entnommen und geometrieoptimiert. Anschließend erfolgte die Berechnung der UV/Vis-Spektren der Iridium-Komplexe durch TD-DFT-Rechnungen.

Zyklometallierte Iridium(III)-Komplexe weisen ausgeprägte Absorptionseigenschaften im UV- und sichtbaren Spektralbereich auf (vgl. **Kap. 4.3**). Wie bereits in **Kap. 4** ausführlich diskutiert, weisen alle synthetisierten Iridium-Komplexe intensive Absorptionsbanden bei hohen Energien (250 - 330 nm) auf, welche ligandenzentrierten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen innerhalb der 2-Phenylpyridin- und des NN-Donor-Liganden zugeordnet werden. Zusätzlich weisen alle Iridium-Komplexe ausgeprägte Absorptionen im sichtbaren Bereich (350-450 nm) auf, welche durch Spin-erlaubte $^1\text{MLCT}$ -Übergänge hervorgerufen werden (**Abb. 9.10**).

Bemerkenswert ist der Unterschied zwischen den Ir-bpy-Komplexen und den Ir-dppz-Komplexen. Im Gegensatz zu den Ir-bpy-, werden bei den Ir-dppz-Komplexen die Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich (350-450 nm) sowohl von $^1\text{MLCT}$ -Übergängen als auch von ligandenzentrierten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen hervorgerufen (**Abb. 9.10**). Dieser Unterschied basiert auf den Absorptionseigenschaften der NN-Liganden. Während die bpy-Liganden nur in einem Teil des Spektralbereichs (250-300 nm) Absorptionen aufweisen, absorbieren die dppz-Liganden darüberhinaus auch bei kleineren Energien (250-430 nm). Der Ligand **dpq** stellt eine verbrückende Zwischenstufe dar (250-350 nm) (**Abb. 9.10**).

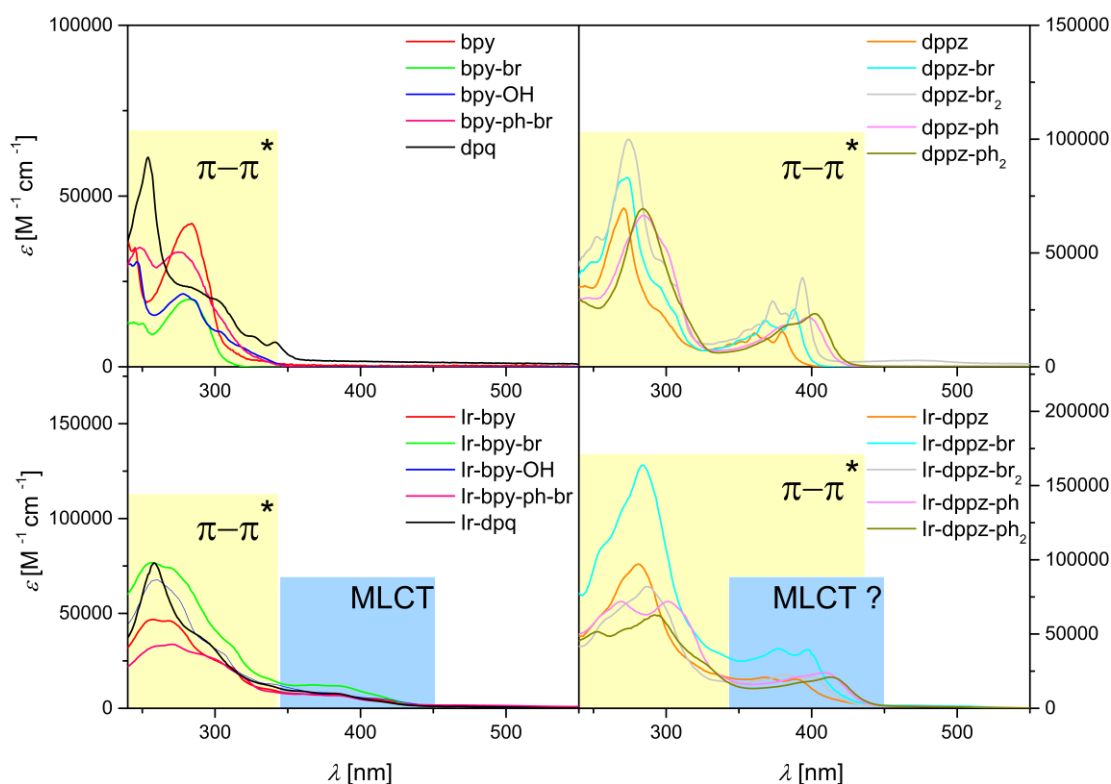


Abb. 9.10: UV/Vis-Spektren der NN-Liganden und der korrespondierenden Ir(III)-Komplexe.

Die Absorptionen bei kleineren Energien haben bei den Ir-bpy-Komplexen ausschließlich metallzentrierten Charakter. Im Gegensatz dazu ist die Beteiligung des Metallzentrums an den Absorptionen bei geringen Energien in dem Fall der Ir-dppz-Komplexen nicht eindeutig, weil die dppz-Liganden ein nahezu identisches Absorptionsverhalten aufweisen wie die korrespondierenden Ir-dppz-Komplexe.

Die Ergebnisse der Wasserspaltung lassen einen vergleichbaren Trend erkennen. Ausgehend von **Ir-bpy** über **Ir-dpq** bis hin zu den Ir-dppz-Komplexen nimmt die Effektivität der Photosensibilisatoren deutlich ab. Eine Ausnahme stellt hier der Komplex **Ir-bpy-OH** dar. Zur Überprüfung dieser Annahmen wurden zunächst die UV/Vis-Spektren für alle Iridium(III)-Komplexe durch TD-DFT-Rechnungen berechnet. In **Abb. 9.11** sind die Ergebnisse der TD-DFT-Rechnungen den experimentellen Befunden gegenübergestellt.

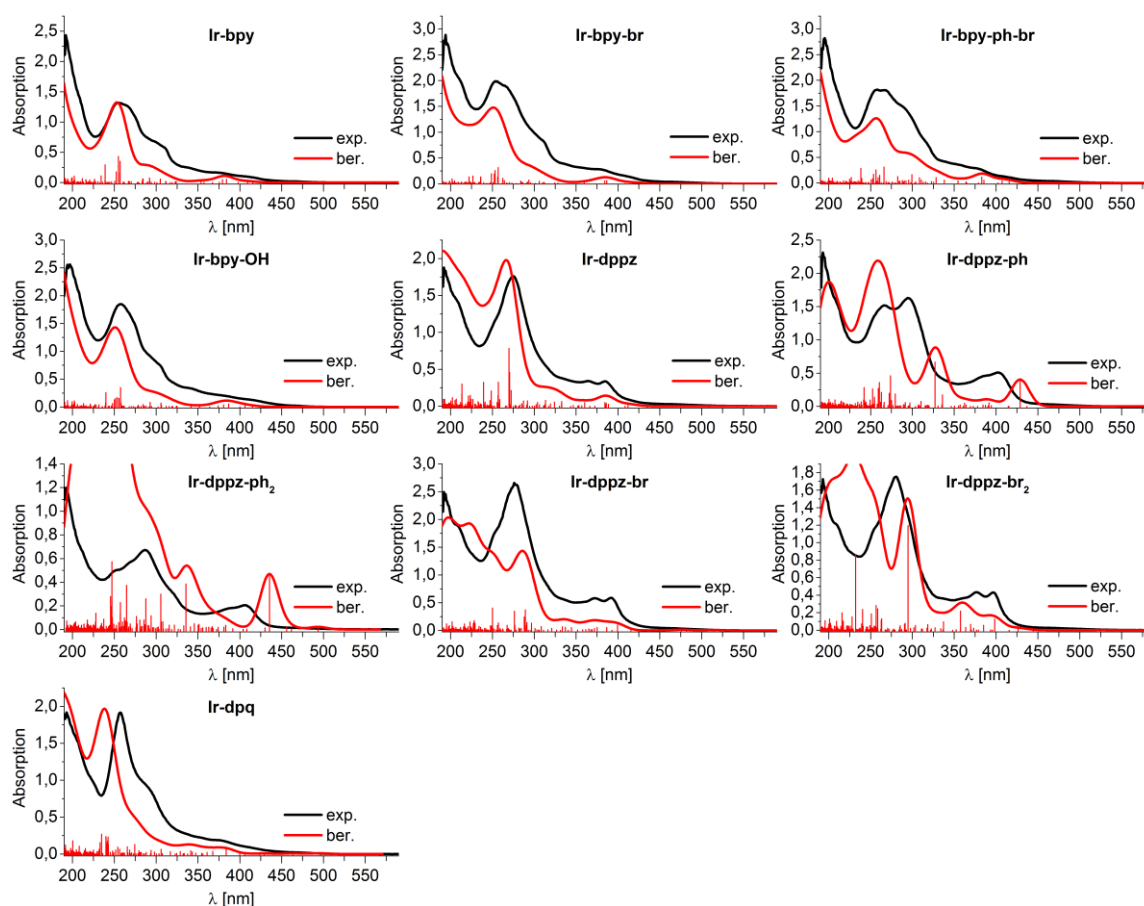


Abb. 9.11: Gegenüberstellung von den experimentell ermittelten (exp.) und den berechneten (ber.) UV/Vis-Spektren der Iridium-Komplexe.

Die berechneten Spektren der Iridium-Komplexe spiegeln die experimentellen Befunde sehr gut wieder. Eine Ausnahme bilden die Daten der Komplexe **Ir-dppz-ph** und **Ir-dppz-ph₂**, welche vor allem im längerwelligen Bereich nicht gut mit dem Experiment zu vergleichen sind. Daher wurden die Spektren dieser Komplexe mit dem langreichweitig korrigierten *LC-BLYP* Funktional erneut berechnet (**Abb. 9.12**). Die langreichweitig korrigierten Spektren sind eine signifikante Verbesserung im Hinblick auf den Vergleich mit dem Experiment der Komplexe **Ir-dppz-ph** und **Ir-dppz-ph₂**.

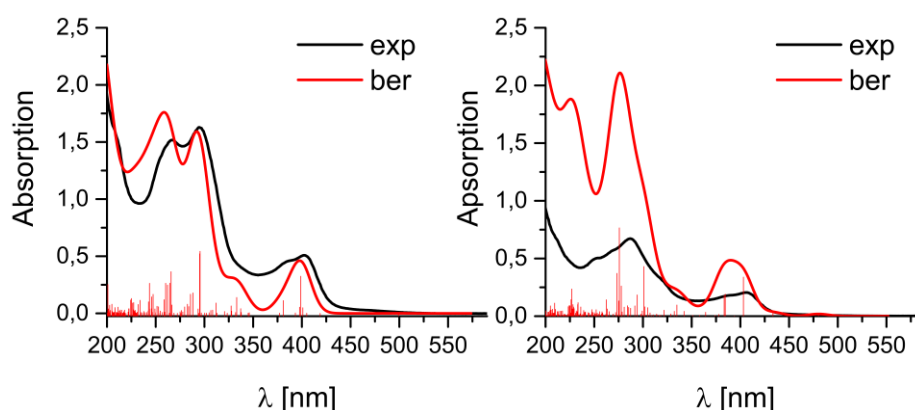


Abb. 9.12: Langreichweitig korrigierte Spektren (*LC-BLYP*-Funktional) der Komplexe **Ir-dppz-ph** und **Ir-dppz-ph₂**.

Durch die theoretischen Rechnungen lassen sich die Absorptionen in den unterschiedlichen Bereichen des Spektrums bestimmten Übergängen innerhalb der Komplexe zuordnen. Wie bereits die experimentellen Befunde vermuten lassen, bestätigen die theoretischen Rechnungen, dass im Fall der Ir-bpy-Komplexe (**Ir-bpy**, **Ir-bpy-br**, **Ir-bpy-OH**, **Ir-bpy-ph-br**) im Spektralbereich oberhalb von $\lambda = 300$ nm MLCT-Übergänge dominieren. Im Gegensatz dazu finden bei den Ir-dppz-Komplexen (**Ir-dppz**, **Ir-dppz-br**, **Ir-dppz-br₂**, **Ir-dppz-ph**, **Ir-dppz-ph₂**) in diesem Bereich sowohl Metall-Ligand- als auch ligandenzentrierte Übergänge statt.

Die oben genannten Unterschiede im Absorptionsverhalten der Komplexe können hinsichtlich einer Ligand-Aktivitäts-Korrelation ausschlaggebend sein. Ein relevanter Faktor in Bezug auf die photokatalytische Effektivität eines Photosensibilisators ist die Ligandenstruktur. Diese beeinflusst die Delokalisation und die damit verbundene Aufenthaltswahrscheinlichkeit des angeregten Elektrons. Das wiederum hat eine unmittelbare Auswirkung auf den Elektronentransfer zum Wasserreduktionskatalysator. Um eine Aussage über die Delokalisation des angeregten Elektrons im Komplex treffen zu können, werden die Übergänge für jeden einzelnen Komplex gesondert betrachtet.

Zunächst werden die Ir-bpy-Komplexe diskutiert. Im Fall dieser Komplexe dominieren bei geringer Energie eindeutig die MLCT-Übergänge. Für diese Übergänge wurden die Molekülorbitale berechnet und diese sind in **Abb. 9.13** gezeigt. Die Übergänge der Ir-bpy-Komplexe sind anhand der berechneten Molekülorbitale eindeutig zu erklären. Das HOMO hat überwiegend Metallcharakter: Ir(d) \rightarrow NN(π^*). Zusätzlich haben die p -Orbitale der 2-Phenylpyridin-Liganden eine bedeutende Beteiligung am Donororbital. Der NN-Ligand stellt das Akzeptororbital dar (**Abb. 9.13, Tab. 9.7**).

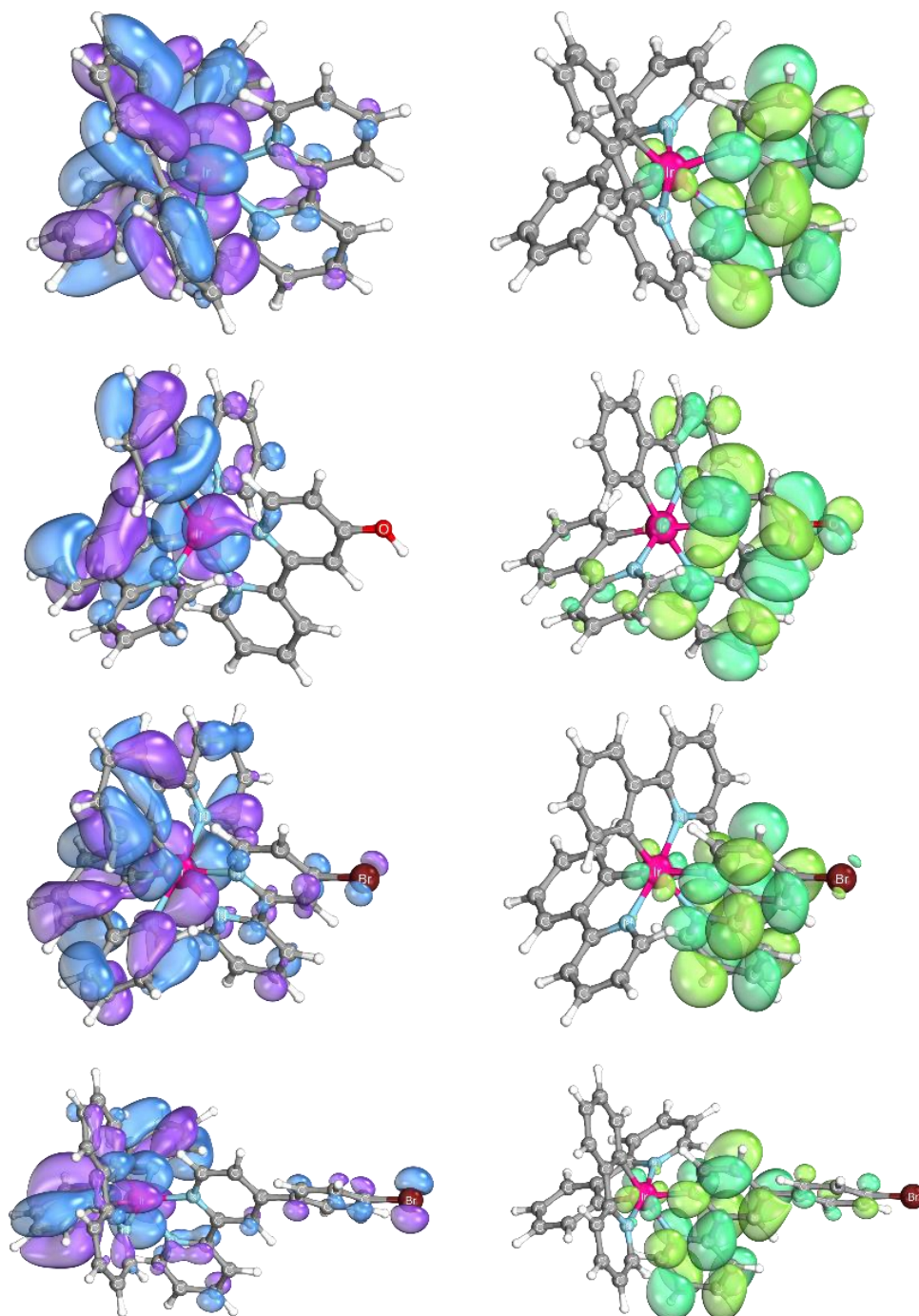


Abb. 9.13: Donor- (links) und Akzeptororbital (rechts) eines MLCT-Übergangs der Komplexkationen von **Ir-bpy**, **Ir-bpy-OH**, **Ir-bpy-br** und **Ir-bpy-ph-br** (von oben nach unten).

Tab. 9.7: Orbitalzusammensetzung für das Donor- und das Akzeptororbital eines MLCT-Übergangs für die Iridium-Komplex-Kationen der Ir-bpy-Derivate.

Beteiligung [%]										
Komplex-Kation Orbital	Ir			ppy			NN			
	Σ	p	d	Σ	p	p	Σ	C p	N p	Br p
[Ir(ppy)₂(bpy)]⁺										
HOMO	44,9	0,0	44,9	38,7	38,3	0,4	3,1	2,7	0,4	
LUMO	2,6	0,1	2,5	0,2	0,0	0,2	51,6	51,4	0,2	
[Ir(ppy)₂(bpy-br)]⁺										
HOMO	32,1	0,2	36,9	44,2	43,7	0,5	5,5	4,4	0,2	0,9
LUMO	2,5	0,0	2,5	0,1	0,0	0,1	68,5	51,1	15,8	0,9
[Ir(ppy)₂(bpy-ph-br)]⁺										
HOMO	35,3	0,1	35,2	42,8	42,5	0,3	8,2	5,4	0,3	2,5
LUMO	2,6	0,0	2,6	0,2	0,0	0,2	67,4	50,9	16,2	0,3
[Ir(ppy)₂(bpy-OH)]⁺										
HOMO	33,9	0,1	33,8	48,5	47,0	1,5	1,1	0,5	0,6	0,0
LUMO	0,4	0,0	0,4	8,2	7,3	0,9	63,8	47,9	11,9	2,9

Die Diskussion der Übergänge für die Ir-dppz-Komplexe ist weitaus komplizierter als für die Ir-bpy-Komplexe. Aus den Rechnungen der langreichweitig korrigierten Spektren für die Komplexe **Ir-dppz-ph** und **Ir-dppz-ph₂** geht sehr deutlich hervor, dass sich ligandenzentrierte und MLCT-Übergänge im längerwelligen Bereich überlagern.

In **Abb. 9.14** sind die berechneten Molekülorbitale der Übergänge bei geringer Energie (384,5 nm) für die genannten Komplexe dargestellt. Die Molekülorbitale der berechneten Übergänge bei einer Wellenlänge von $\lambda = 384,5$ nm für die Komplexkationen von **Ir-dppz-ph**, **Ir-dppz-ph₂** zeigen das gleichzeitige Vorliegen von ligandenzentrierten und MLCT-Übergängen in diesem Spektralbereich. Bei einem ligandenzentrierten Übergang zeigt sowohl das HOMO als auch das LUMO die überwiegende Beteiligung des NN-Liganden. Die Beteiligung des Iridium-Zentrums am HOMO ist nur geringfügig (**Abb. 9.14** oben).

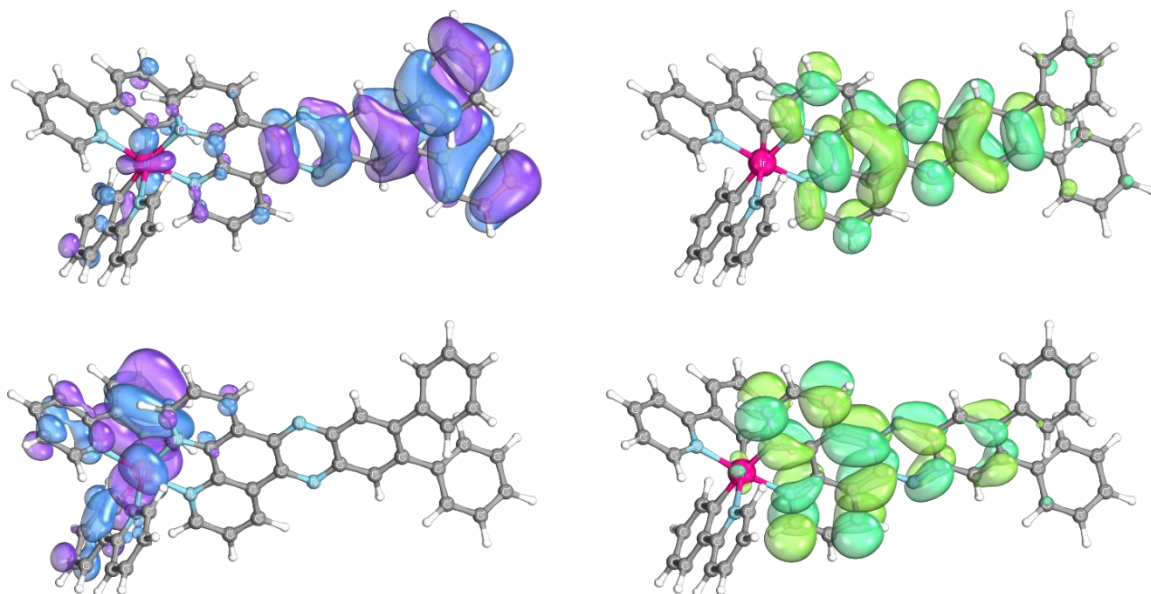


Abb. 9.14: Donor- (links) und Akzeptororbital (rechts) eines ligandenzentrierten (oben) und eines MLCT-Übergangs (unten) der Komplex-Kationen von **Ir-dppz-ph**, **Ir-dppz-ph₂**. (Berechnet für $\lambda = 384,5 \text{ nm}$).

Im Gegensatz dazu hat bei einem MLCT-Übergang das HOMO überwiegend Metallcharakter mit *p*-Anteilen der 2-Phenylpyridin-Liganden. Das Akzeptororbital bildet hauptsächlich der NN-Ligand. Besonders auffällig ist die Delokalisation des Elektrons über den gesamten aromatischen Bereich des NN-Liganden (**Abb. 9.14** unten, **Abb. 9.15**). Im Fall der Ir-dppz-Komplexe ist im Vergleich zu den Ir-bpy-Komplexen das Elektron im Akzeptororbital über einen viel größeren Bereich delokalisiert (**Abb. 9.15**). Das führt zu einer größeren Stabilisierung des angeregten Elektrons.

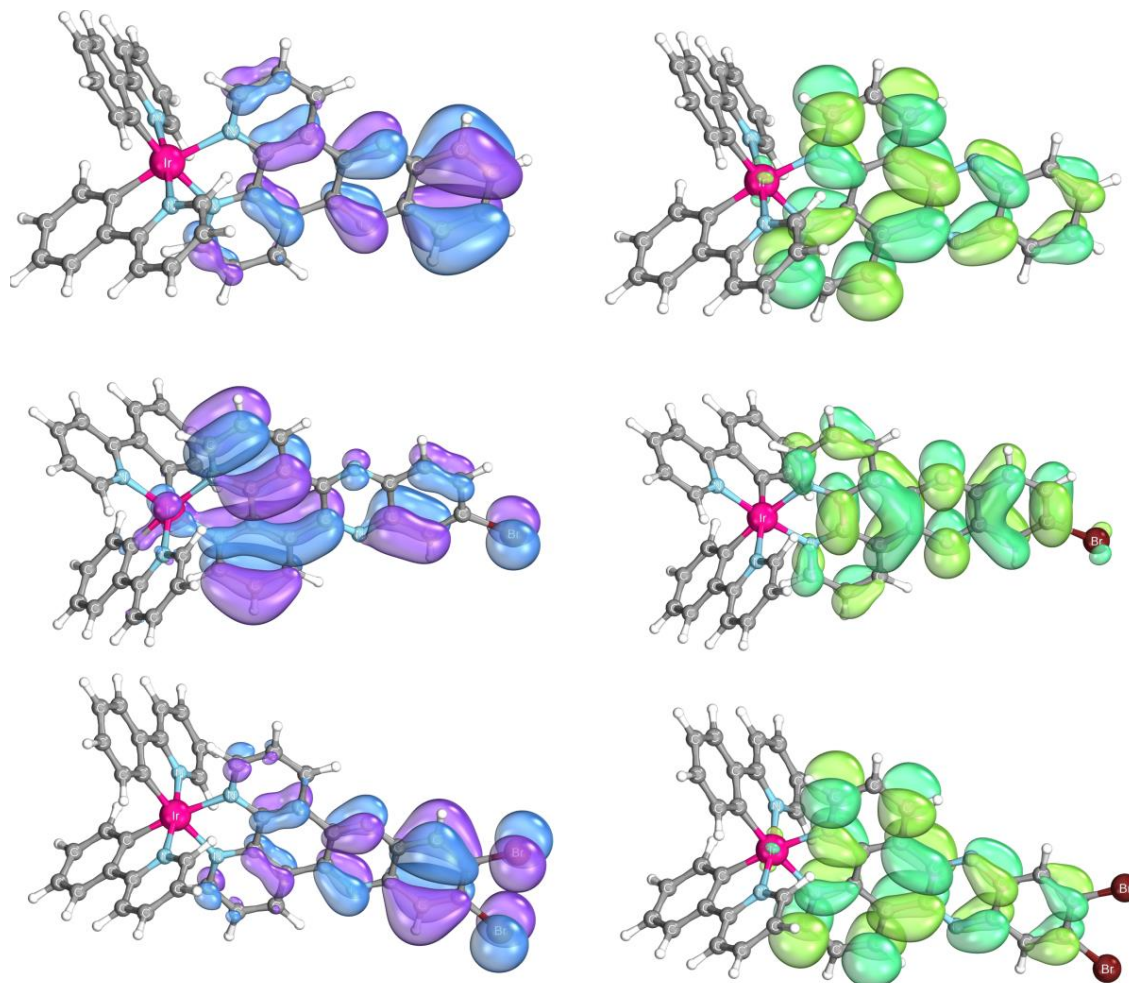


Abb. 9.15: Donor- (links) und Akzeptororbital (rechts) eines MLCT-Übergangs der Komplex-Kationen von **Ir-dppz**, **Ir-dppz-br** und **Ir-dppz-br₂** (von oben nach unten).

Anhand der Ergebnisse der theoretischen Rechnungen können mehrere Ursachen für die unterschiedliche Aktivität der Photosensibilisatoren postuliert werden. Die Ir-dppz-Komplexe, inaktiv in der Wasserreduktion, weisen im sichtbaren Bereich eine Überlagerung von ligandenzentrierten und MLCT-Übergängen auf. Im Gegensatz dazu, finden bei den Ir-bpy-Komplexen, aktiv in der Wasserspaltung, ausschließlich MLCT-Übergänge statt. Dieser Unterschied im Absorptionsverhalten könnte der entscheidende Faktor für die Aktivität der Photosensibilisatoren sein. Eine große Menge des Photonenstroms wird vom Liganden absorbiert und innerhalb des π -Systems delokalisiert. Dadurch steht eine nicht zu vernachlässigbare Energiemenge für die MLCT-Übergänge nicht mehr zur Verfügung und der angeregte Zustand, welcher für die Übertragung des Elektrons an den WRK zwingend erforderlich ist, kann nicht gebildet werden.

Die unterschiedliche Aktivität der Komplexe könnte zum anderen auch durch die Delokalisation des angeregten Elektrons im Akzeptororbital begründet werden. Das

angeregte Elektron wird im Akzeptororbital über das gesamte aromatische System des NN-Liganden delokalisiert. Das aromatische System ist, bedingt durch die Ligandenstruktur, für die dppz-Liganden deutlich größer als bei den bpy-Liganden. Dadurch wird das Elektron im Fall der Ir-dppz-Komplexe über einen deutlich größeren Raum delokalisiert und dadurch stärker stabilisiert, was eine unmittelbare Auswirkung auf den Elektronentransfer zum Wasserreduktionskatalysator haben könnte.

Die postulierten Ursachen für die Aktivität stimmen auch sehr gut mit den Ergebnissen für die Zwischenverbindung **Ir-dpq** überein. **Ir-dpq** ist in der Wasserspaltung nicht inaktiv wie die Ir-dppz-Komplexe, hat aber eine deutlich geringere Aktivität als die Ir-bpy-Komplexe (**Tab. 9.2**). Im Absorptionsverhalten stellt der **Ir-dpq**-Komplex ebenfalls eine Zwischenverbindung dar, wodurch die aufgestellte Theorie bekräftigt wird. Der Ligand **dpq** absorbiert noch bei geringeren Energien (250-350 nm) als die Ir-bpy-Komplexe (250-300 nm), jedoch sind die Absorptionen von dem Liganden im Vergleich zu den Ir-dppz-Komplexen (250-430 nm) deutlich blauverschoben (**Abb. 9.10**). Dadurch wird ein erheblich kleinerer Teil des Photonenstroms von dem Liganden absorbiert, wodurch noch eine ausreichende Energiemenge für die MLCT-Übergänge zur Verfügung steht. Zum anderen ist das angeregte Elektron im LUMO des Komplexkations **Ir-dpq** über einen kleineren Raum delokalisiert (**Abb. 9.16**) als bei den Ir-dppz-Komplexen. Dadurch ist ein möglicher Einfluss bedingt durch die größere Delokalisation ebenfalls geringer als bei den Ir-dppz-Komplexen.

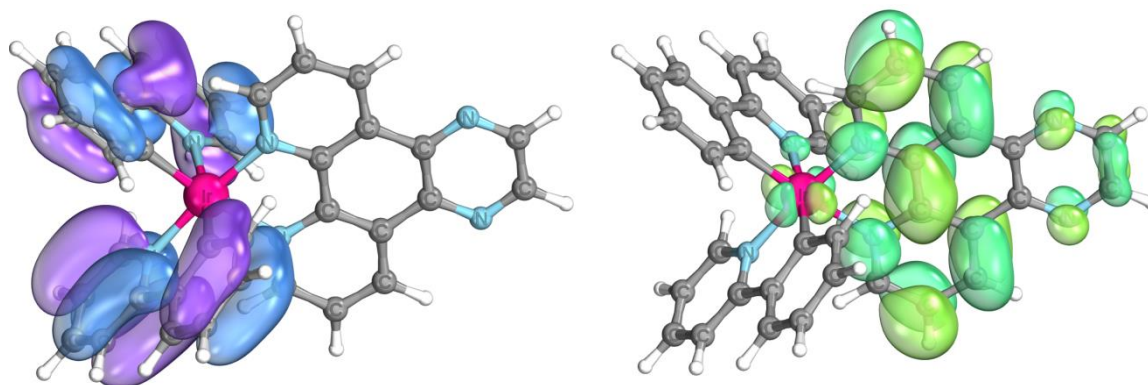


Abb. 9.16: Donor- (links) und Akzeptororbital (rechts) eines MLCT-Übergangs des Komplexkations von **Ir-dpq**.

Kapitel 10

10 WASSERSPALTUNG MIT IRIIDIUM/EISEN MKS UND EKS

10.1 Katalysebedingungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Wasserreduktionsversuche mit den synthetisierten Iridium-Eisen-Systemen diskutiert. Es wurden Mehr- und Einkomponentensysteme in der reduktiven Wasserspaltung als Photokatalysatoren getestet. In einem Mehrkomponentensystem liegen der Iridium-Photosensibilisator und der Eisen-Katalysator getrennt voneinander vor. In einem Einkomponentensystem sind Iridium-Photosensibilisator und Eisen-Katalysator über einen organischen Elektronenüberträger miteinander verbunden, wodurch ein gezielter Elektronentransfer zwischen PS und WRK ermöglicht wird.

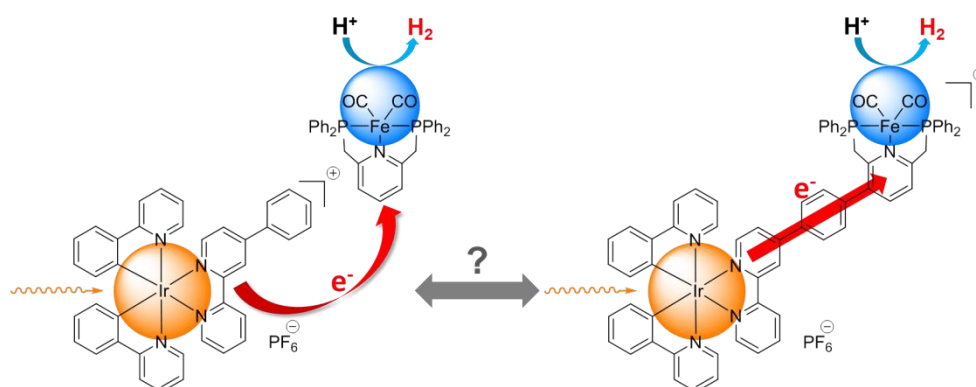


Abb. 10.1: In der Wasserreduktion getestetes Iridium(III)-Eisen(0)-Mehrkomponentensystem (links) und das äquivalente Einkomponentensystem (rechts).

Die Effektivität der molekularen Wasserreduktionssysteme wird miteinander verglichen, wodurch eine direkte Gegenüberstellung von diffusionskontrolliertem und intramolekularem Elektronentransfer vom photoaktiven zum katalytischen Zentrum erreicht wird. Das molekulare Einkomponentensystem besteht aus dem Iridium(III)-Komplex **Ir-bpy-ph** (vgl. **Kap. 4.1**) und dem Eisen(0)-Carbonylkomplex **Fe(0)-PNP** (vgl.

Kap. 5.2). Dem gegenüber steht das Einkomponentensystem **Ir(III)-Fe(0)** (vgl. **Kap. 7**), welches die Verknüpfung der beiden Komplexe dargestellt und dadurch einen intramolekularen gezielten Elektronentransfer ermöglichen soll (**Abb. 10.1**).

Als Opferreduktans dient Triethylamin und als Lösungsmittel wird Acetonitril und Wasser im Verhältnis 4:1 eingesetzt. Das verwendete Wasser ist ultrafiltriert. Das eingesetzte Triethylamin wird vor jeder Katalyse destilliert. Zur Gewährleistung identischer Reaktionsbedingungen werden das Ein- und Mehrkomponentensystem bei den gleichen Konzentrationen getestet. Wie in der bimetalischen Ir/Fe-Verbindung entspricht das Verhältnis von Photozentrum und Katalysezentrum im MKS 1:1 (**Tab. 10.1**).

Tab. 10.1: Katalysebedingungen bei den Wasserreduktionsexperimenten der Iridium/Eisen-Systeme.

		V [l]	n [μmol]	c [mmol l^{-1}]
MKS	ACN/H ₂ O (4:1)	0,02		
	NEt ₃			500
	Ir-PS		10	0,5
EKS	Fe-WRK		10	0,5
	Ir(III)-Fe(0)		10	0,5

Bei der Berechnung der TON wird trotz gleicher Konzentration der Metallkomplexe berücksichtigt, dass zur Generierung eines Wasserstoffmoleküls der Photosensibilisator zwei Zyklen und der Wasserreduktionskatalysator einen Zyklus durchlaufen muss. Die Umsatzzahlen für die Komponenten werden nach **Gl. 9.1** und **Gl. 9.3** für jede Messung berechnet. Bei den ermittelten Umsatzzahlen handelt es sich um gemittelte Werte, welche durch mehrmalige Reproduktion der Ergebnisse erhalten worden sind. Die Standardabweichung wird nach **Gl. 9.4** berechnet (vgl. **Kap. 9.2**). Bei der Angabe des Fehlerwertes wurde die Standardabweichung des Blindwertes ebenfalls berücksichtigt.

10.2 Messergebnisse

Die Kombination des Iridium(III)-Komplexes **Ir-bpy-ph** und des Eisen-Komplexes **Fe(0)-PNP** in Verbindung mit Triethylamin als Opferreduktans stellt ein sehr effektives Wasserreduktionssystem dar. In dem Lösungsmittelgemisch Acetonitril/Wasser (4:1) wurde von dem System eine enorme Menge Wasserstoff generiert. Die gemessene zeitabhängige reproduzierte und gemittelte Volumenentwicklung ist in der **Abb. 10.2** dargestellt.

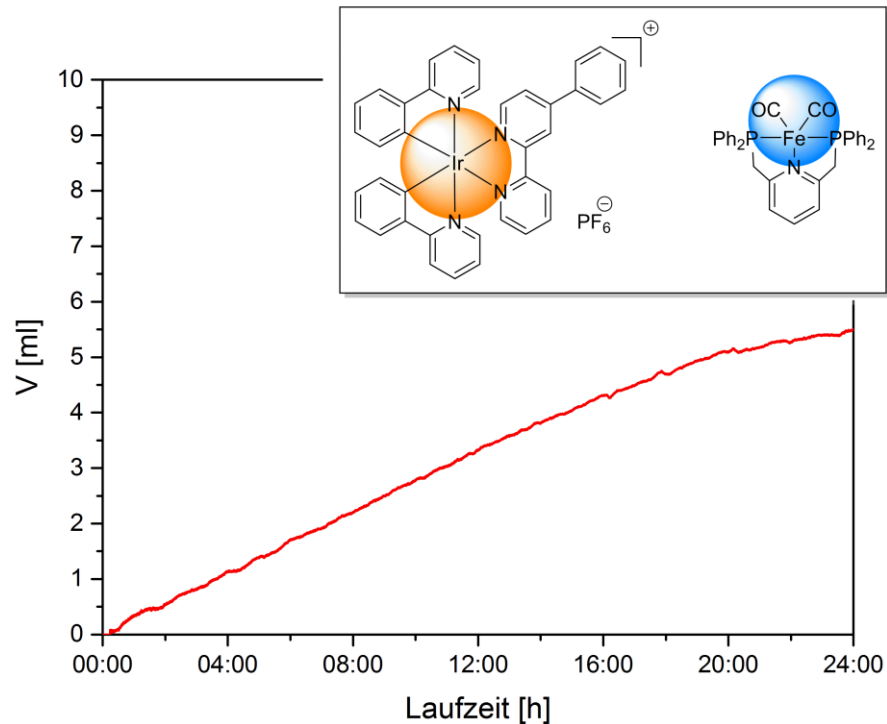


Abb. 10.2: Zeitabhängige Volumenentwicklung durch die katalytischen Iridium-Eisen-MKS: PS: Ir-bpy-ph (10 μ mol), WRK: Fe(0)-PNP (10 μ mol), OR: NEt_3 : 0,5 M in Acetonitril/Wasser (4:1). (Gemittelte Werte abzüglich des Blindvolumens).

Das Iridium-Eisen-MKS generiert über mehrere Stunden konstant Wasserstoff (**Abb. 10.2**). Nach einer Laufzeit von etwa 16 Stunden flacht die Kurve der Volumenentwicklung leicht ab bis schließlich nach 24 Stunden keine Volumenentwicklung mehr detektiert wird. Die zeitabhängige Umsatzzahl wurde über mehrere Messungen gemittelt und ist sowohl für den Ir-PS als auch für den Fe-WRK in **Abb. 10.3** dargestellt und in **Tab. 10.2** zusammengefasst.

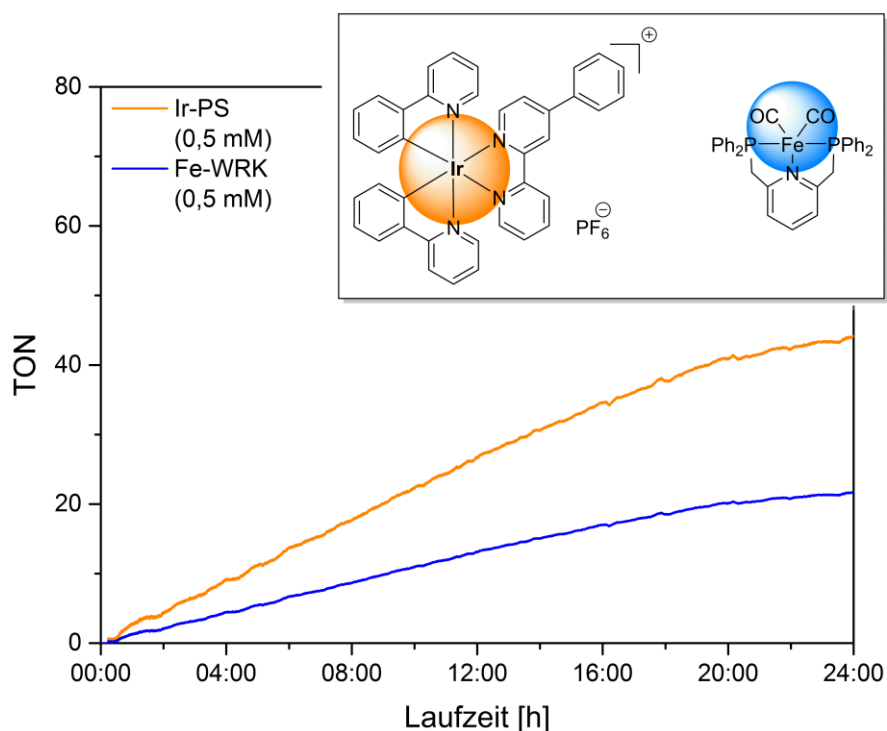


Abb. 10.3: Zeitabhängige Umsatzzahl für den PS und den WRK der katalytischen Iridium-Eisen-MKS: PS: Ir-bpy-ph (10 μmol), WRK: Fe(0)-PNP (10 μmol), OR: NEt_3 : 0,5 M in Acetonitril/Wasser (4:1). (Gemittelte Werte abzüglich des Blindvolumens).

Nach einer Laufzeit von 24 Stunden ergibt sich für den Ir-PS eine Umsatzzahl von 44. Da PS und WRK im Verhältnis 1:1 eingesetzt worden sind, ergibt sich für den WRK eine Umsatzzahl von 22. Das synthetisierte Iridium-Eisen-EKS wurde ebenfalls bei denselben Bedingungen in der Wasserspaltung als Photokatalysator getestet. Das dabei aufgenommene zeitabhängige Volumen ist in **Abb. 10.4** dargestellt. **Abb. 10.4** zeigt, dass die Wasserspaltungsversuche mit **Ir(III)-Fe(0)** zu keiner Wasserstoffproduktion geführt haben. Die aufgezeichnete Volumenentwicklung innerhalb der ersten Minuten ist durch den temperaturbedingten Dampfdruck der Lösung zu begründen, welcher sich in den ersten Minuten nach dem Einschalten der Lichtquelle einstellt. Die Messungen führten reproduzierbar zum gleichen Ergebnis. Dass es sich bei dem gemessenen Volumen nicht um Wasserstoff handelt, wird zusätzlich durch das Ergebnis der Blindmessungen unterstützt, welche eine höhere Volumenproduktion aufweisen als der getestete Katalysator **Ir(III)-Fe(0)**.

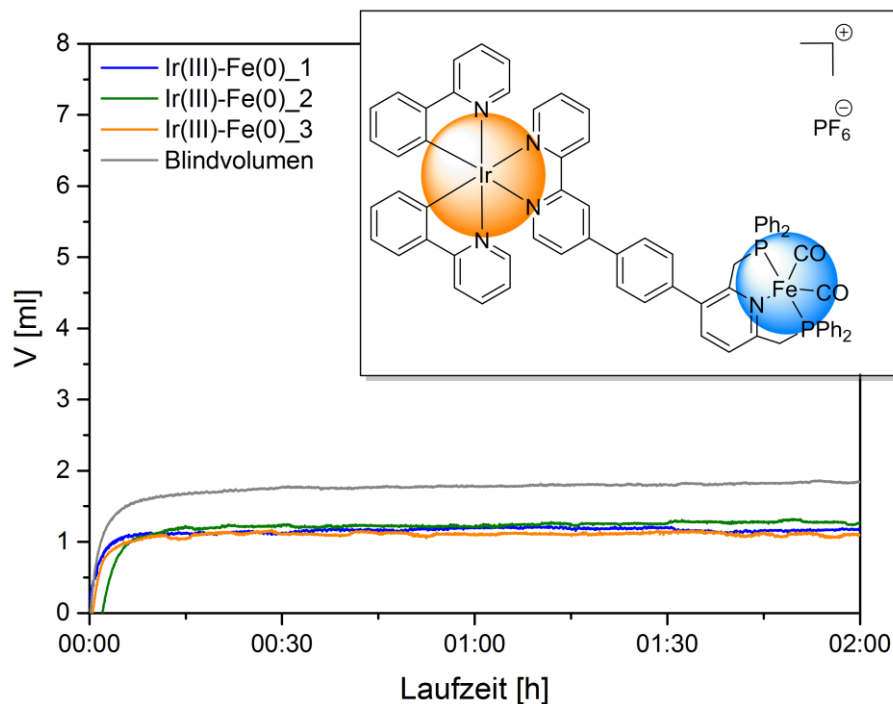


Abb. 10.4: Zeitabhängige Volumenentwicklung von drei Wasserreduktionen mit dem Iridium-Eisen-EKS: Ir(III)-Fe(0) (10 μmol), OR: NEt₃: 0,5 M in Acetonitril/Wasser (4:1). (Werte nicht abzüglich des Blindvolumens).

Darüber hinaus wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivität der Iridium-Eisen-MKS untersucht. Dazu wurden katalytische Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen des Iridium-Eisen-MRK durchgeführt. Die konzentrationsabhängigen Messungen wurden bei gleichen Bedingungen unter Variation der Konzentration des Iridium-Photosensibilisators durchgeführt. Die Konzentration des Eisenkatalysators wurde konstant gehalten ($c(\text{Fe-WRK}) = 0,5 \text{ mM}$). Bei doppelter Konzentration des Iridium-PS ($c(\text{Ir-PS}) = 1 \text{ mM}$) erhöht sich das entwickelte Wasserstoffvolumen (8,4 ml) um mehr als 50 % (**Tab. 10.2**). Die Aktivität des Eisenkatalysators erhöht sich bei doppelter Konzentration des Iridium-Photosensibilisators ebenfalls um mehr als 50 % bis zu einer Umsatzzahl für den WRK von 34 (**Abb. 10.5, Tab. 10.2**).

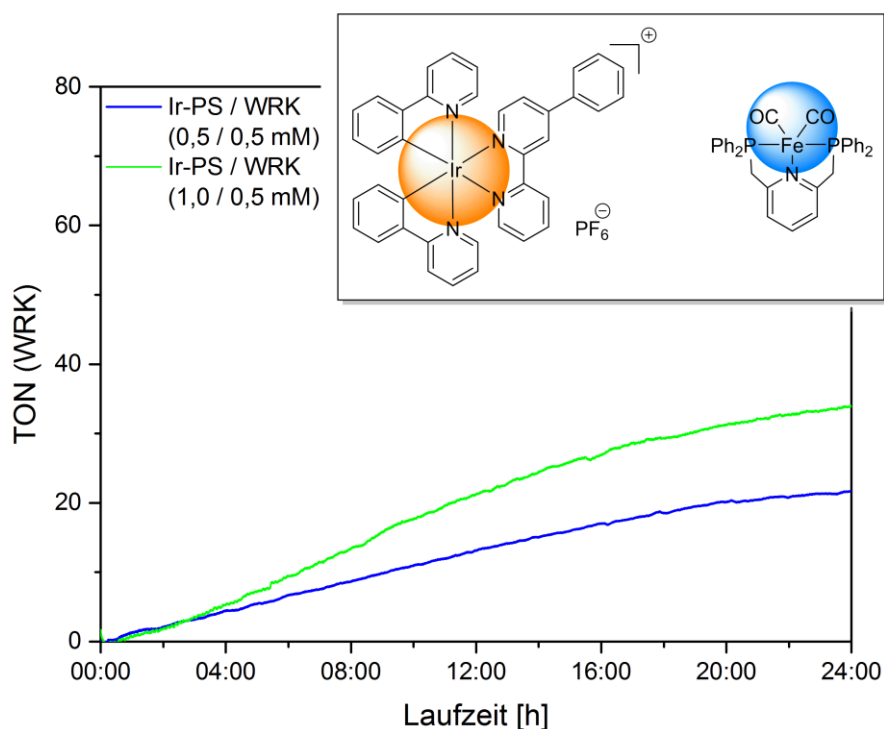


Abb. 10.5: Zeitabhängige Umsatzzahl für den WRK des katalytischen Iridium-Eisen-MKS bei unterschiedlichen Konzentrationen: PS: Ir-bpy-ph, WRK: Fe(0)-PNP, OR: NEt₃: 0,5 M in Acetonitril/Wasser (4:1). (Gemittelte Werte abzüglich des Blindvolumens).

Die Ergebnisse der konzentrationsabhängigen Messungen zeigen, dass die photokatalytische Wasserreduktion mit dem Iridium-Eisen-MKS durch die Effektivität des Iridium-PS limitiert wird. Die katalytische Aktivität des Eisen-WRKs kann durch Erhöhung der PS-Konzentration gesteigert werden.

Tab. 10.2: Ergebnisse der Wasserreduktion mit Iridium-Eisen-MKS und EKS: $c(\text{Ir-PS}) = 0,5, 1 \text{ mM}$, $c(\text{WRK}) = 0,5 \text{ mM}$, OR: NEt₃: 0,5 M in Acetonitril/Wasser (4:1). Laufzeit: 24 h.

	V(H ₂) [ml]	n(H ₂) [μmol]	TON Ir-PS	TON Fe-WRK
MKS				
Ir-bpy-ph / Fe(0)-PNP (1:1)	5,50	225	44,2 ± 3	21,7 ± 1,6
Ir-bpy-ph / Fe(0)-PNP (2:1)	8,4	344	33	34
Ir-bpy-ph-br / Fe(0)-PNP (2:1)	10,7	438	44,1 ± 1	44,2 ± 2,2
EKS				
Ir(III)-Fe(0)	-	-	-	-

Desweiteren wurde der synthetisierte Eisen-WRK mit dem in den Ir/Pt-Systemen effektivsten Iridium-PS (**Ir-bpy-ph-br**) in einem MKS getestet. Unter Verwendung des Iridium-PS **Ir-bpy-ph-br** konnte die Aktivität des Eisen-WRK **Fe(0)-PNP** noch weiter

gesteigert werden. Für den Eisen-WRK wurde eine Umsatzzahl von 44 erzielt (**Abb. 10.6, Tab. 10.2**).

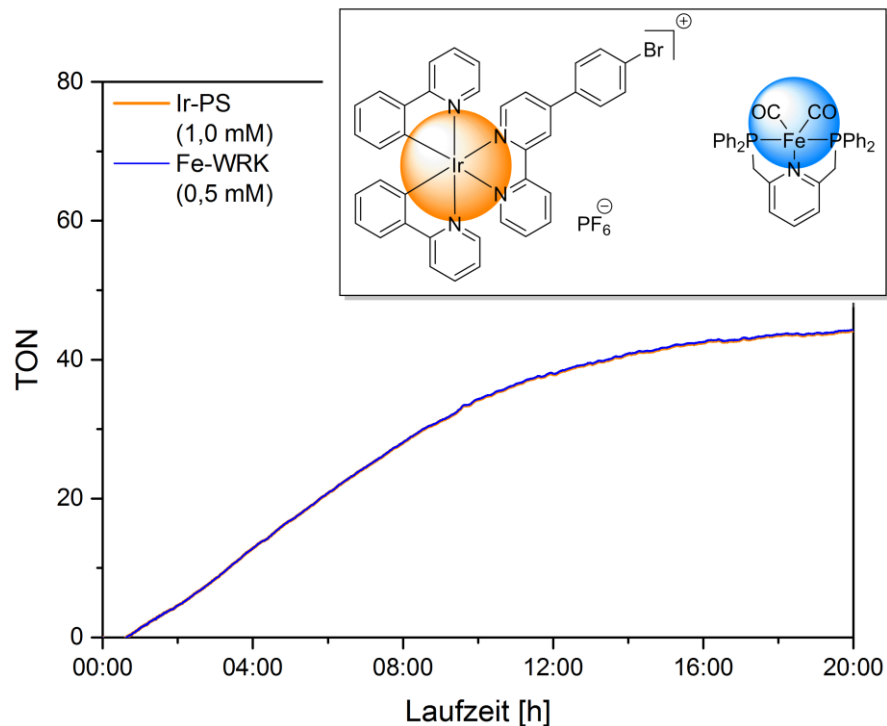


Abb. 10.6: Zeitabhängige Umsatzzahl für den PS und den WRK der katalytischen Iridium-Eisen-MKS: PS: Ir-bpy-ph-br (20 μmol), WRK: Fe(0)-PNP (10 μmol), OR: NEt_3 : 0,5 M in Acetonitril/Wasser (4:1). (Gemittelte Werte abzüglich des Blindvolumens).

Die Analyse des entstandenen Volumens bei den Wasserspaltungsmessungen erfolgte durch Gaschromatographie. Die gaschromatographischen Untersuchungen belegen, dass es sich bei dem entstandenen Volumen ausschließlich um Wasserstoff handelt und kein Kohlenstoffmonoxid in der Gasphase vorliegt (**Abb. 10.7**).

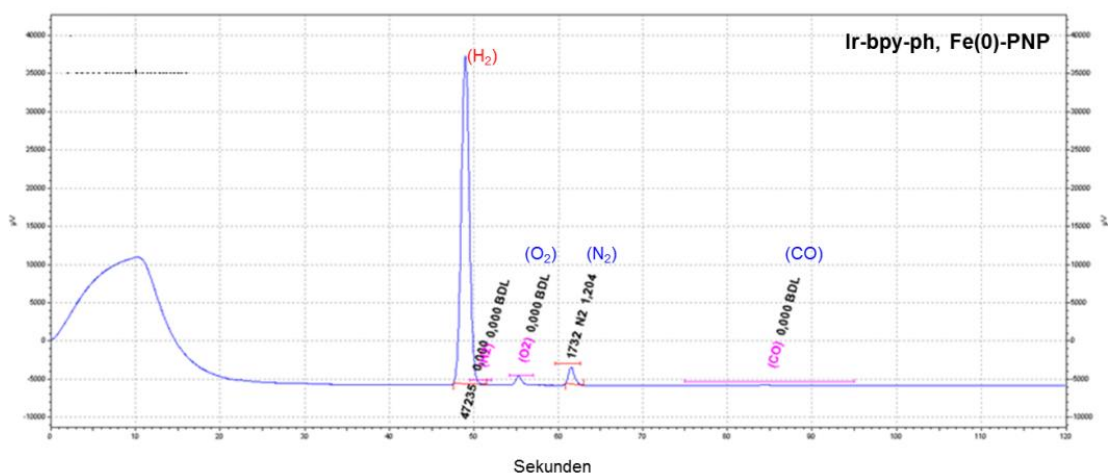


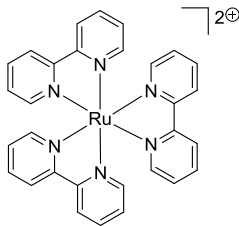
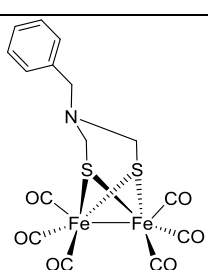
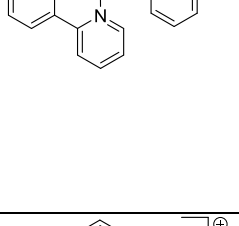
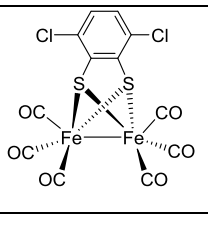
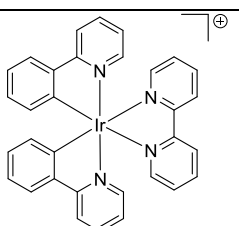
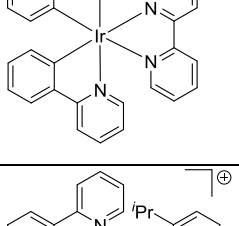
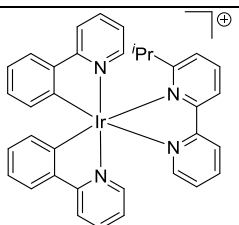
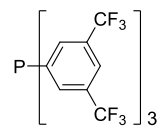
Abb. 10.7: Chromatogramm des entstandenen Volumens der Wasserreduktion mit einem Iridium-Eisen-MKS: Ir-bpy-ph, Fe(0)-PNP, OR: NEt_3 : 0,5 M in einem Acetonitril/Wasser (4:1).

10.3 Zusammenfassung und Vergleich mit der Literatur

Die Ergebnisse der Wasserspaltungsexperimente der Iridium-Eisen-MKS zeigen das große Potenzial des Unedelmetalls Eisen als aktiver Katalysator in der reduktiven Wasserspaltung zu fungieren. Die erzielten Umsatzzahlen für den Eisen-WRK (TON = 22-44) (**Tab. 10.2**) sind sogar mit der Aktivität eines Platin-WRK vergleichbar. Unter Einsatz des analogen Iridium-Platin-MKS bei gleichen Bedingungen (PS: **Ir-bpy-ph-br**, WRK: K_2PtCl_4) wurde für den Edelmetallkatalysator eine Umsatzzahl von 66 erreicht (vgl. **Kap. 9.2, Tab. 9.2**).

Die Ergebnisse der literaturbekannten Eisen-basierten MKS zeigen, dass durch Modifikation des Liganden oder Veränderungen der Reaktionsbedingungen die Aktivität des Eisen-Katalysators deutlich gesteigert werden kann (TON = 4,3 vs. TON = 200)^[66,103] (vgl. **Tab. 10.3**, Eintrag 1 und 2). Weiterhin zeigen die Ergebnisse von BELLER *et al.*, dass die Effizienz des Ir-Photosensibilisators einen großen Einfluss auf die Produktivität des Systems hat und dadurch die Aktivität des Eisens-Katalysators limitiert wird (TON = 1550 vs. TON = 2770)^[104,105] (vgl. **Tab. 10.3**, Eintrag 4 und 5). Der limitierende Einfluss des Ir-Photosensibilisators wurde auch in dieser Arbeit deutlich. Durch Erhöhung der Konzentration des Iridium-Photosensibilisators **Ir-bpy-ph** konnte die Aktivität des Eisen-Katalysators um 57 % gesteigert werden. Durch den Austausch von **Ir-bpy-ph** gegen den effektiveren Photosensibilisator **Ir-bpy-ph-br** wurde die Aktivität des Eisens-WRK ebenfalls um 30 % erhöht (**Tab. 10.2**). Durch Verwendung eines effizienteren Photosensibilisators könnte die Aktivität des Eisens-Katalysators entscheidend gesteigert werden. Ferner kann durch die gaschromatographische Analyse eine Zersetzung des Eisen-Carbonyl-Komplexes durch Abspalten von Kohlenstoffmonoxid während der Katalyse ausgeschlossen werden. Das deutet auf die Stabilität des Katalysators hin. Alles in allem weisen die ersten Versuche zur Protonenreduktion mit dem Iridium-Eisen-MKS eine hohe Aktivität und Stabilität des Eisen-Katalysators auf. Die erreichten Umsatzzahlen für den Eisen-Katalysator übertreffen die Aktivität des ersten biomimetischen Eisen-Katalysators (TON = 4,3, vgl. **Tab. 10.3**, Eintrag 1)^[103] um das zehnfache.

Tab. 10.3: Katalytische Aktivität von literaturbekannten Eisen-basierten MKS zur Protonenreduktion.

	PS	WRK	Zusätze	TON Ir-PS	TON Fe-WRK	Lit.
1			CH ₃ CN/H ₂ O (1:1) Ascorbinsäure (0,1M)	86	4,3	SUN 2008 ^[103]
2			DMF/H ₂ O (1:1) Ascorbinsäure (100 mM)	<1	200	HAMMAR- STRÖM OTT 2010 ^[66]
3		Fe ₃ (CO) ₁₂	NEt ₃ /THF/H ₂ O (8:2:2)	510	207	BELLER, 2009 ^[28]
4			NEt ₃ /THF/H ₂ O (3:2:1)	690	1550	BELLER, 2011 ^[104]
5				1220	2770	BELLER, 2011 ^[105]

Das Ir/Fe-EKS zeigt unter den getesteten Reaktionsbedingungen keine Aktivität als Photokatalysator. Allerdings sind Faktoren wie Lösungsmittel und Konzentration auch im Fall des EKS ausschlaggebend für die Effizienz des Katalysators. Aus diesem Grund kann eine generelle photokatalytische Aktivität des Iridium-Eisens-EKS nicht ausgeschlossen werden. Durch ein Screening-Verfahren könnten die genannten Einflussfaktoren untersucht werden und hinsichtlich einer Effizienzsteigerung der Ir/Fe-Systeme optimiert werden.

Kapitel 11

11 PROTONENREDUKTION MIT IRIDIUM/COBALT MKS UND EKS

11.1 Katalysebedingungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Protonenreduktionsversuche mit den synthetisierten Iridium-Cobalt-Systemen diskutiert. Es wurden Ir/Co-Mehr- und Einkomponentensysteme als Photokatalysatoren getestet (**Abb. 11.1**).

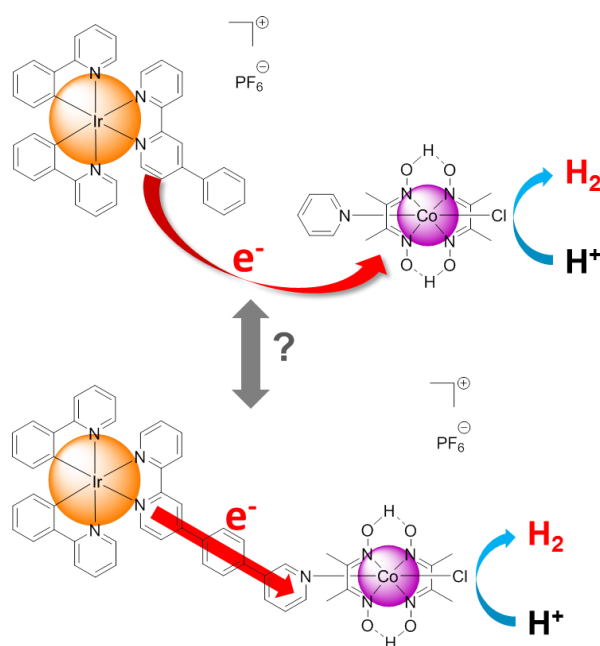


Abb. 11.1: Synthetisiertes Ir/Co-MKS (oben) und äquivalentes EKS (unten).

Die Ergebnisse der Wasserreduktionsversuche sollen Aufschluss darüber geben, ob durch einen gezielten Elektronentransfer vom Iridium-Photozentrum zum Cobalt-Katalysezentrum im EKS die Effizienz des Photokatalysators im Vergleich zum diffusionskontrolliertem Elektronentransfer in MKS erhöht wird. Die experimentellen Messungen wurden wie in **Kap. 13.1** beschrieben durchgeführt. Allerdings wurde hierbei das Licht der Lampe nicht über einen Lichtleiter durch eine Glashülse in den

Photoreaktor geleitet, sondern direkt auf den Photoreaktor eingestrahlt. Die Umsatzzahlen für die jeweilige Komponente wurde analog zu den bereits getesteten Systemen nach **Gl. 9.1** und **Gl. 9.3** berechnet. Sowohl das MKS als auch das EKS wurden bei unterschiedlichen Konzentrationen in der Protonenreduktion als Photokatalysatoren getestet. Da das Verhältnis von Iridium und Cobalt im EKS 1:1 beträgt, wurde es auch im MKS in diesem Verhältnis eingesetzt. Das MKS und das EKS wurden bei identischen Bedingungen getestet. Die Wasserspaltungsreaktionen wurden in einem Lösungsmittelgemisch mit einem Gesamtvolumen von 20 ml durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril und als Opferreduktans Triethanolamin mit einer Konzentration von 0,5 M verwendet. Als Protonenquelle dient Tetrafluorborsäure mit einer Konzentration von 0,05 M (**Tab. 11.1**)

Bei der Bestimmung der Katalysebedingungen dienten Arbeiten von ELIAS *et al.*, in denen erfolgreiche Protonenreduktionsergebnisse mit Iridium-Cobalt-Systemen beschrieben werden, als Orientierung.^[114] Dadurch sind die Ergebnisse dieser Arbeit besser mit literaturbekannten Aktivitäten für Iridium-Cobalt Systeme vergleichbar. Dennoch wurden zur Optimierung der Katalysebedingungen weitere Wasserspaltungsexperimente durchgeführt. Dazu wurden Messungen mit dem Mehrkomponentensystem **Ir-bpy-ph/Co-Py** unter Variation der HBF₄-Konzentration gemacht. Dabei wurde die Konzentration zwischen $c(\text{HBF}_4) = 0\text{-}100$ mM variiert. Die maximale photokatalytische Aktivität für das System wurde für eine Konzentration $c(\text{HBF}_4) = 50$ mM erhalten. Die Analyse des entstandenen Volumens bei den Messungen erfolgte durch Gaschromatographie. Die gaschromatographischen Untersuchungen belegen, dass es sich bei dem entstandenen Volumen um Wasserstoff handelt.

Tab. 11.1: Katalysebedingungen bei den Protonenreduktionsexperimenten der Iridium/Cobalt-Systeme.

		V [l]	n [μmol]	c [mmol l ⁻¹]
MKS	ACN	0,02		
	TEOA			500
	HBF ₄			50
	Ir-PS		2, 5, 10	0,1, 0,25, 0,5, 1,0
	Co-WRK		2, 5, 10	0,1, 0,25, 0,5, 1,0
EKS	Ir-L-Co		2, 5, 10	0,1, 0,25, 0,5

11.2 Messergebnisse

Bei den Protonenreduktionsexperimenten mit den Iridium-Cobalt-Systemen wurde sowohl mit den EKS als auch mit den MKS eine enorme Menge von entstandenem Wasserstoffvolumen detektiert. Es wurden sowohl mit dem EKS als auch mit dem MKS konzentrationsabhängige Messungen durchgeführt. Die Erhöhung der Konzentration führte bei beiden Systemen zu einer deutlichen Zunahme der entstandenen Wasserstoffmenge. Die Ergebnisse sind in **Abb. 11.2** und **Abb. 11.3** dargestellt und in **Tab. 11.2** zusammengefasst.

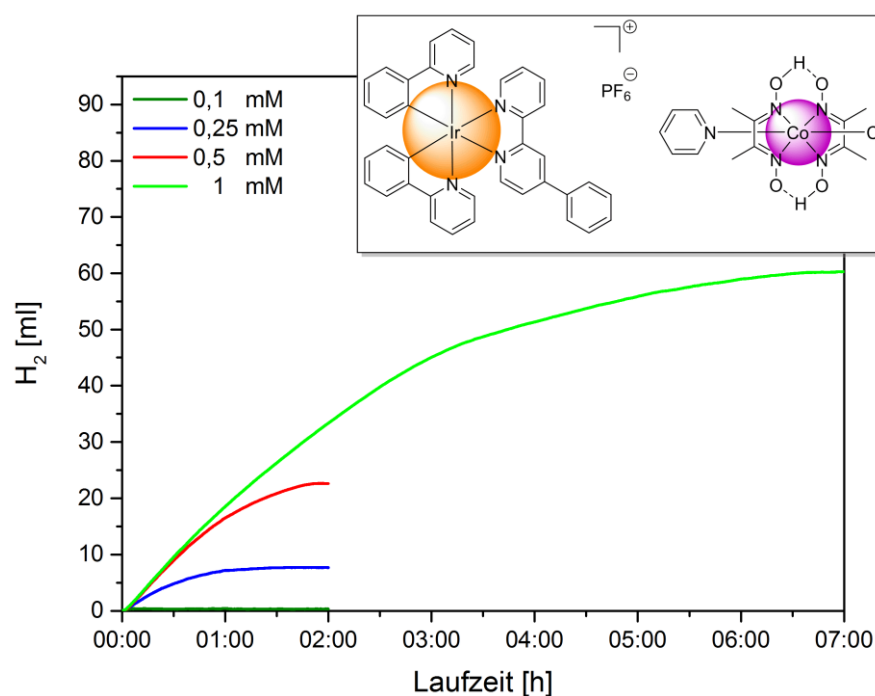


Abb. 11.2: Zeitabhängige Volumenentwicklung mit dem Iridium-Cobalt-MKS: PS: Ir-bpy-ph, WRK: Co-Py, TEOA: 0,5 M, HBF₄: 0,05 M in Acetonitril. (Gemittelte Werte abzüglich des Blindvolumens).

Das Iridium-Cobalt-MKS zeigt umgehend nach dem Einschalten der Lichtquelle eine signifikante katalytische Aktivität. Die Erhöhung der Konzentrationen der Schlüsselkomponenten, Ir-PS und Co-WRK ($c(\text{Ir-PS}) = c(\text{Co-WRK}) = 0,1; 0,25; 0,5; 1 \text{ mM}$), führt nicht nur zur Zunahme des entstandenen Wasserstoffvolumens (0,3; 7; 23; 60 ml) sondern auch zur Erhöhung der zeitlichen katalytischen Effektivität des Systems (**Abb. 11.2**). Bei der Konzentration von $c(\text{Ir-PS}) = c(\text{Co-WRK}) = 0,1 \text{ mM}$ zeigt das Ir Co MKS nur für wenige Minuten eine katalytische Aktivität. Diese steigt bei $c(\text{Ir-PS}) = c(\text{Co-WRK}) = 0,25 \text{ mM}$ auf 1 Stunde an verdoppelt sich nahezu bei $c(\text{Ir-PS}) = c(\text{Co-WRK}) = 0,5 \text{ mM}$. Bei einer Konzentration von $c(\text{Ir-PS}) = c(\text{Co-WRK}) = 1 \text{ mM}$ zeigt das System bei denselben Katalysebedingungen eine hohe katalytische Effektivität über einen Zeitraum von 6 Stunden (**Abb. 11.2**).

Das Iridium-Cobalt-EKS zeigt ebenfalls eine hohe katalytische Aktivität bei Bestrahlung mit Licht (**Abb. 11.3**). Das EKS zeigt in der lichtinduzierten Protonenreduktion ein ähnliches Verhalten wie das MKS. Die Erhöhung der Konzentration des bimetallicen molekularen Iridium-Cobalt-Katalysators führt nicht nur zur Produktion einer größeren Menge Wasserstoff, sondern auch zur Erhöhung der katalytisch aktiven Laufzeit.

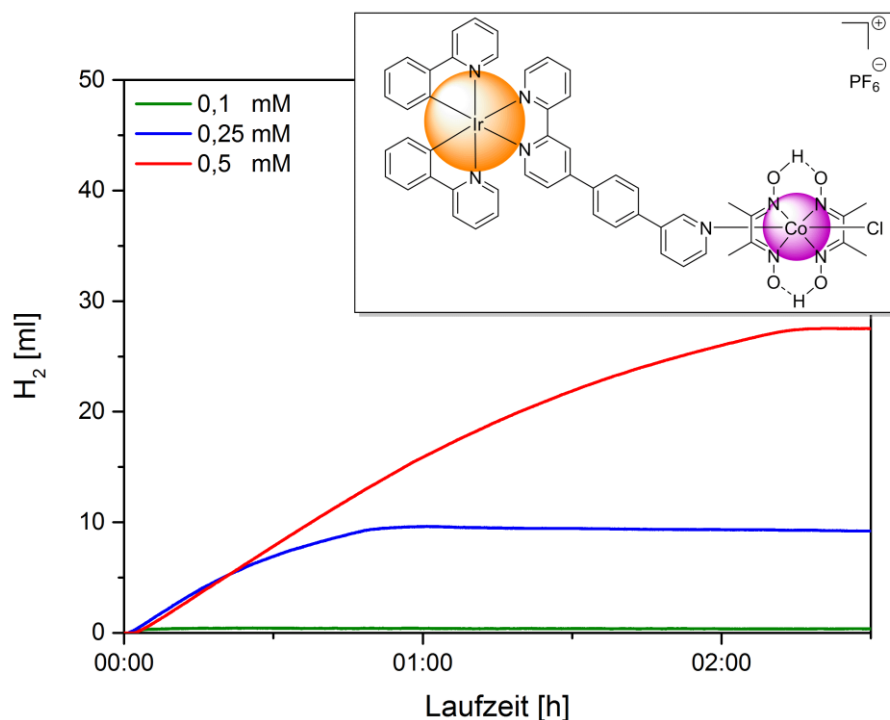


Abb. 11.3: Zeitabhängige Volumenentwicklung mit dem Iridium-Cobalt-EKS: Ir-L-Co. TEOA: 0,5 M, HBF₄: 0,05 M in Acetonitril. (Gemittelte Werte abzüglich des Blindvolumens).

In **Abb. 11.4** sind die erreichten konzentrationsabhängigen Maximalwerte der Umsatzzahlen des EKS und MKS gegenübergestellt. Das EKS weist bei allen Konzentrationen $c > 0,1$ mM höhere Umsatzzahlen für den Photosensibilisator und den Wasserreduktionskatalysator als das MKS auf (**Abb. 11.4, Tab. 11.2**).

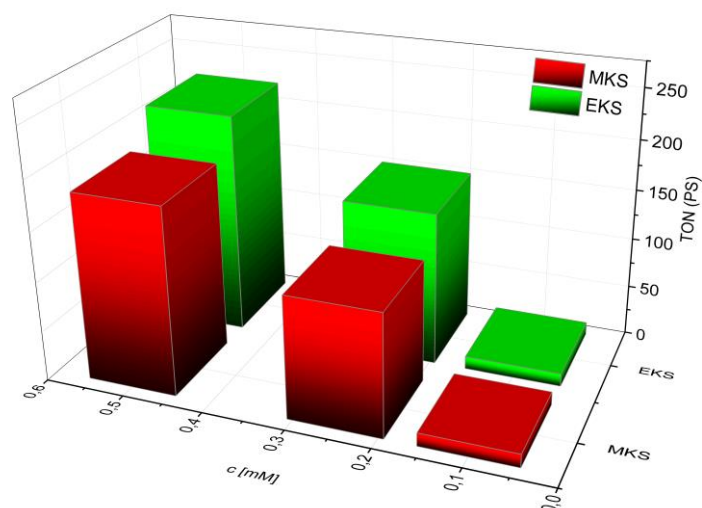


Abb. 11.4: Berechnete Umsatzzahlen in Abhängigkeit von der Konzentration des katalytischen Systems für das Ir-Co-EKS und MKS. (TEOA: 0,5 M, HBF₄: 0,05 M in Acetonitril).

Tab. 11.2: Katalytische Aktivität des Iridium-Cobalt-MKS und EKS in der Protonenreduktion. TEOA (0,5 M), HBF₄ (0,05 M) in Acetonitril. (Laufzeit: 2 h).

Konzentration [mM]	V(H ₂) [ml]	n(H ₂) [μmol]	TON Ir-PS	TON Co-WRK
MKS				
Ir-bpy-ph / Co-Py (1:1)				
0,1	0,34	14	13,1 ± 0,9	6,2 ± 0,7
0,25	7,7	314	122 ± 14	53 ± 7
0,5	22,6	924	180 ± 4,3	89,3 ± 0,6
1,0 (7 h)	60,3	2463	245 ± 0,6	121 ± 1
EKS				
Ir-L-Co				
0,1	0,31	13	12,5 ± 1,7	6,2 ± 0,8
0,25	9,3	380	152	76
0,5 (2:30 h)	27,5	1123	221	111

Für beide Systeme EKS und MKS wurde die erreichte TON sowohl für den PS als auch für den WRK in Abhängigkeit von der Konzentration der Komponenten graphisch dargestellt. Das Ergebnis ist in **Abb. 11.5** gezeigt.

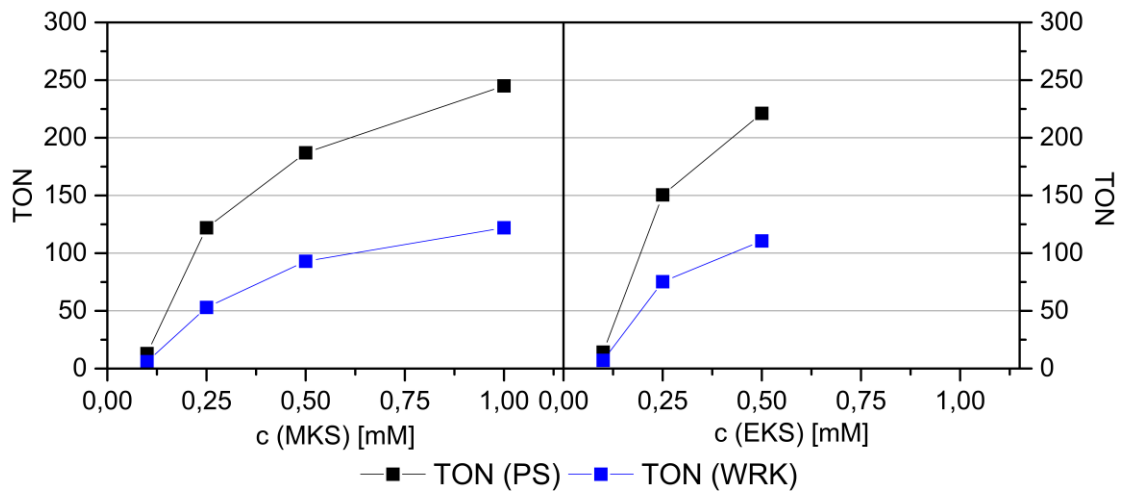


Abb. 11.5: Umsatzzahl von Ir-PS und Co-WRK in Abhängigkeit von der Konzentration des jeweiligen Ir-Co-Systems.

Die graphische Darstellung der Umsatzzahl in Abhängigkeit von der Konzentration zeigt für beide Systeme einen Kurvenverlauf mit einer zunächst sehr starken Steigung an, welcher mit zunehmender Konzentration leicht abflacht (**Abb. 11.5**). Bedingt durch einen intermolekularen, somit diffusionskontrollierten, Elektronentransfer wird für das MKS ein proportionaler Zusammenhang zwischen der katalytischen Aktivität und der Konzentration der Komponenten erwartet. Dieser lineare Zusammenhang wird durch die Messergebnisse nicht bestätigt. Dennoch zeigen die Ergebnisse, dass sich die Umsatzzahl der jeweiligen Komponente des Photokatalysatorsystems mit zunehmender Konzentration stark erhöht. Zudem muss berücksichtigt werden, dass die Wasserstoffgenerierung nicht nur von der Konzentration des PS und des WRK abhängig ist. Die lichtinduzierte Wasserreduktion läuft nach einem komplexen Reaktionsmechanismus ab, welcher von zahlreichen Faktoren, beispielsweise der Konzentration des Opferreduktionsmittels, der Protonenquelle und des Lösungsmittels abhängig ist.

Nach postulierten Reaktionsmechanismen erfolgt der Elektronentransfer innerhalb des EKS intramolekular und ist dadurch nicht diffusionskontrolliert. Aus diesem Grund wird für die katalytische Aktivität des MKS keine Konzentrationsabhängigkeit erwartet. Die Ergebnisse der Wasserspaltungsexperimente belegen, dass sich die Umsatzzahl der jeweiligen Komponente des Photokatalysatorsystems mit zunehmender Konzentration des EKS stark erhöht. Dadurch wird der postulierte intramolekulare Elektronentransfer vom Photozentrum zum Katalysezentrum innerhalb des bimetallicen Komplexes jedoch nicht widerlegt. Der Prozess der Wasserstoffgenerierung durch das Photokatalysatorsystem ist nicht nur von der Konzentration des Einkomponentensystems sondern zusätzlich von dem Opferreduktionsmittel und der Protonenquelle abhängig.

Trotz einer Verbrückung des Photozentrums mit dem Katalysezentrum bleibt die Elektronenübertragung vom Opferreduktionsmittel an den Photosensibilisator sowie vom Katalysezentrum an die wässrigen Protonen in Lösung diffusionsabhängig. Die Konzentrationsabhängigkeit der photokatalytischen Aktivität des EKS ist möglicherweise durch diese diffusionsabhängigen Elektronenübertragungen zu begründen.

Zusammengefasst ist es bemerkenswert, dass die Aktivität des EKS insgesamt höher ist als von dem nicht verbrücktem MKS. Dieses Ergebnis unterstreicht die Vermutung, dass durch die Koordination von Cobalt an den Iridium-Photosensibilisator ein intramolekularer, dem intermolekularem überlegener, Elektronentransfer begünstigt wird. Diese Hypothese wurde durch Vergleichsexperimente untersucht. Dazu wurden in zusätzlichen Wasserreduktionsexperimenten die folgenden Mehrkomponentensysteme als Photokatalysatoren getestet:

- PS: **Ir-L**; WRK: **Co(dH)(dH₂)Cl₂**
- PS: **Ir-bpy-ph**; WRK: **Co(dH)(dH₂)Cl₂**

Als Photokatalysatoren wurden **Ir-L** und **Ir-bpy-ph** eingesetzt. Als Katalysator diente der Cobalt(III)-Komplex **Co(dH)(dH₂)Cl₂** (vgl. **Kap. 6.1**). Die Ergebnisse der Protonenreduktion wurden der Aktivität des EKS **Ir-L-Co** gegenübergestellt und sind in **Abb. 11.6** dargestellt.

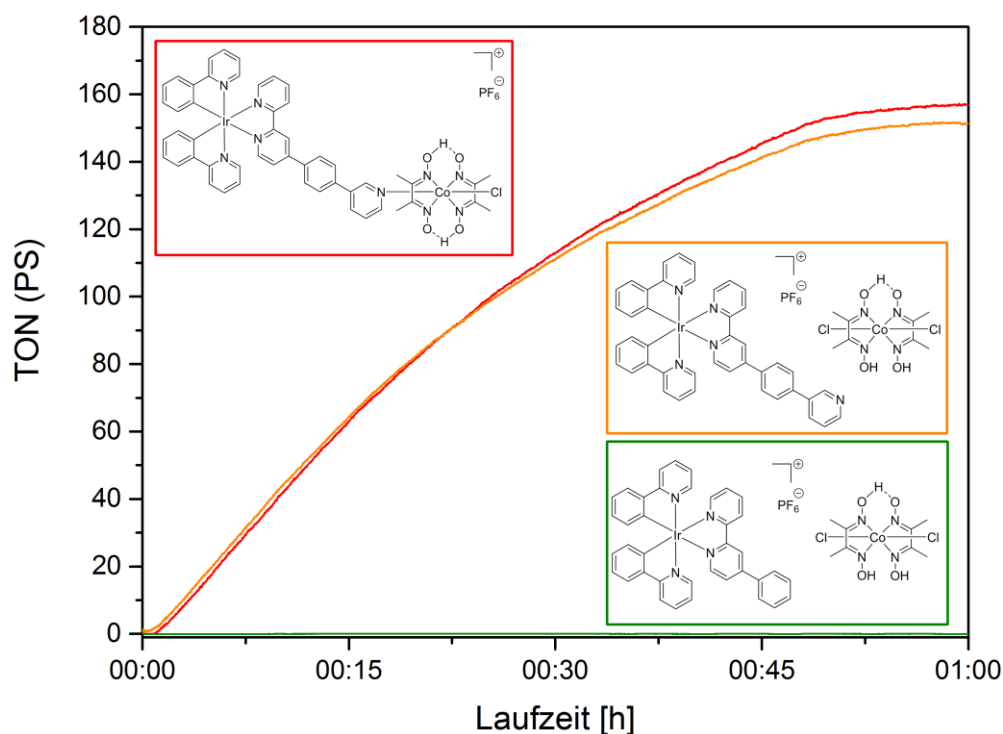


Abb. 11.6: Aktivität der Ir-Co-Systeme: Ir-bpy-ph/Co(dH)(dH₂)Cl₂ (grün), Ir-L/Co(dH)(dH₂)Cl₂ (gelb), Ir-L-Co(rot). (Ir-PS = Co-WRK: 0,25 mM; TEOA: 0,5 M, HBF₄: 0,05 M in Acetonitril).

Das System **Ir-L / Co(dH)(dH₂)Cl₂** weist eine mit dem dinuklearem **Ir-L-Co** System vergleichbare Aktivität auf. Dagegen wird durch die Kombination von **Ir-bpy-ph / Co(dH)(dH₂)Cl₂** bei identischen Bedingungen keine Wasserstoffentwicklung aufgezeichnet. Diese Ergebnisse belegen eindeutig, dass Cobalt an die freie Koordinationsstelle am **Ir-L** koordiniert wurde und sich das Einkomponentensystem in situ gebildet hat. Das System **Ir-bpy-ph / Co(dH)(dH₂)Cl₂** zeigt keine Aktivität. Hierbei ist aufgrund der fehlenden freien Koordinationsstelle am Ir-Komplex **Ir-bpy-ph** eine Koordination von Cobalt ausgeschlossen. Es kommt nicht zur Bildung des Einkomponentensystems, wodurch keine Wasserstoffgenerierung katalysiert werden kann.

In weiteren Katalysereaktionen mit dem MKS wurde als Protonenquelle ausschließlich Wasser eingesetzt. Dabei wurde statt der wässrigen HBF₄-Lösung dieselbe Menge reines Wasser dem Lösungsmittel hinzugefügt. Das Ir/Co-MKS zeigt auch in dem Acetonitril/Wasser-Gemisch eine eindeutige katalytische Aktivität zur Wasserstoffentwicklung. Der stationäre Zustand der Wasserstoffproduktion ist dabei nach etwa einer Stunde erreicht. Es wird eine maximale TON von 43 für den Ir-PS und 22 für den Co-WRK erreicht (**Abb. 11.7**).

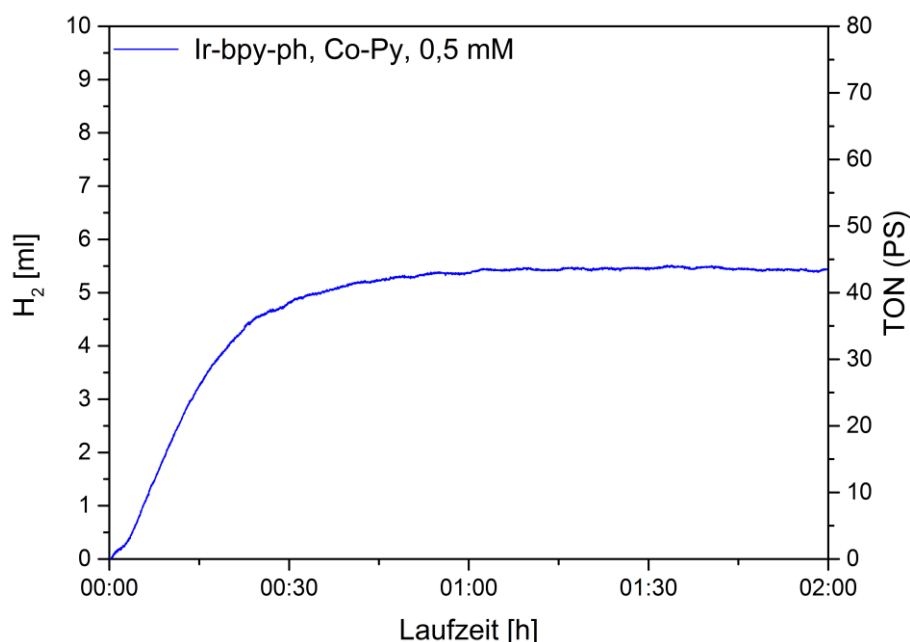


Abb. 11.7: Wasserstoffentwicklung mit dem Ir-Co-MKS unter Verwendung von Wasser als Protonenquelle. (Ir-bpy-ph = Co-Py: 0,5 mM; TEOA: 0,5 M in Acetonitril).

Weiterhin wurde die Stabilität der Photokatalysatoren während der Wasserspaltung erforscht. Dazu wurde in weiteren Katalyseexperimenten nach dem Einstellen eines stationären Zustands der Wasserstoffproduktion weiterer Cobalt-Katalysator sowohl zu

dem EKS als auch zu dem MKS zugegeben. Die Ergebnisse sind in den **Abb. 11.8** und **Abb. 11.9** dargestellt.

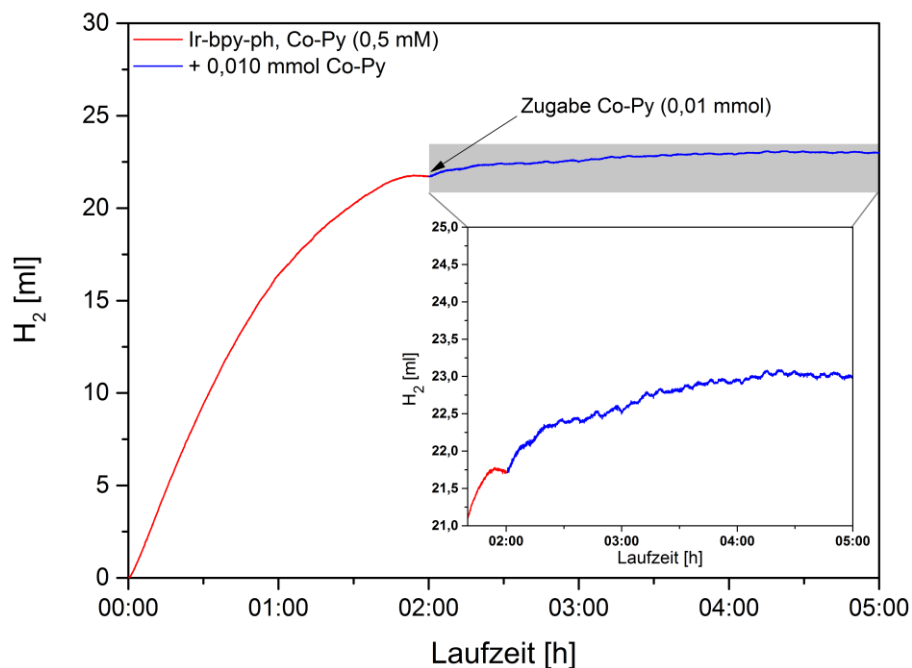


Abb. 11.8: Wasserstoffentwicklung mit dem Ir-Co-MKS und Addition von Co-Py nach Beenden der Katalyse: ($Ir\text{-}bpy\text{-}ph = Co\text{-}Py$: 0,5 mM; TEOA: 0,5 M, HBF_4 : 0,05 M in Acetonitril).

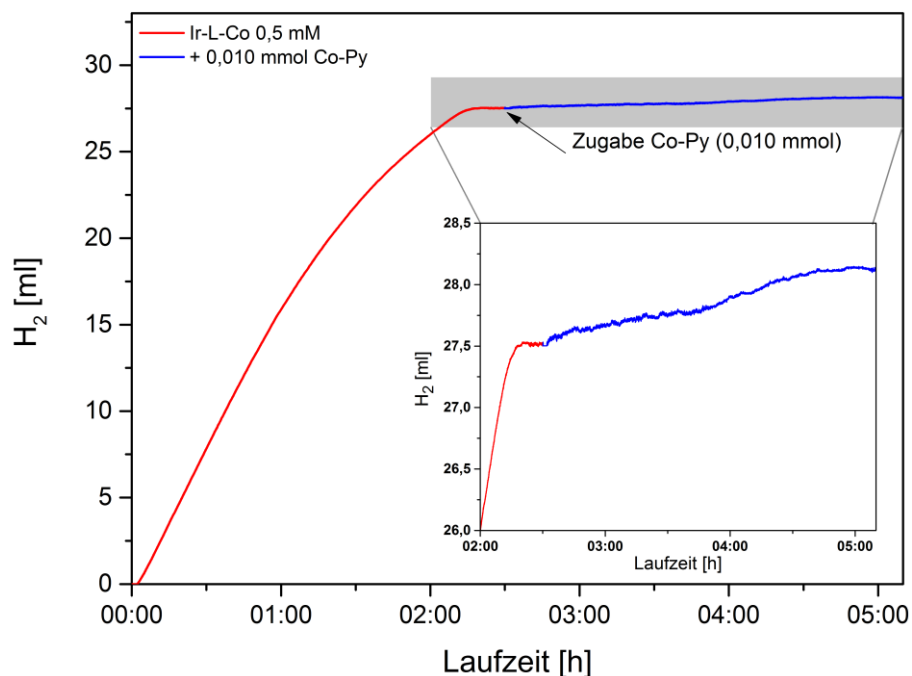


Abb. 11.9: Wasserstoffentwicklung mit dem Ir-Co-EKS und Addition von Co-Py nach Beenden der Katalyse: ($Ir\text{-}L\text{-}Co$: 0,5 mM; TEOA: 0,5 M, HBF_4 : 0,05 M in Acetonitril).

Die Zugabe von zusätzlichem freien Cobalt-Komplex **Co-Py** nach Beenden der Katalyse führt sowohl mit dem EKS als auch mit dem MKS zu einer erneuten

Wasserstoffproduktion. Das entstandene Wasserstoffvolumen wurde im Experiment mit dem EKS um 2 % und mit dem MKS sogar um 6 % erhöht. Die Erhöhung der Aktivität durch Zugabe von zusätzlichem Cobalt-Komplex lassen zum einen darauf schließen, dass die Effektivität der Photokatalysatoren von der Aktivität des WRK begrenzt wird. Weiterhin deuten die Resultate auf eine Zersetzung des EKS während der Wasserspaltungsreaktion hin.

Das Verhalten der bimetallichen Komplexverbindung **Ir-L-Co** wurde unter Bestrahlung untersucht. Dazu wurde eine Lösung des dinuklearen Komplexes **Ir-L-Co** in deuteriertem Acetonitril über einen längeren Zeitraum mit der Xenonlampe bestrahlt. In bestimmten Zeitintervallen wurde die Komplexlösung NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^1H -Spektrum von **Ir-L-Co** zeigt die Abnahme der Resonanzsignale der Protonen am Cobalt-kordiniertem Pyridin ($\delta = 7,41, 8,14, 8,46$ ppm) bei Bestrahlung. Zusätzlich erscheinen weitere Resonanzsignale und werden mit zunehmender Bestrahlungsdauer intensiver (**Abb. 11.10**).

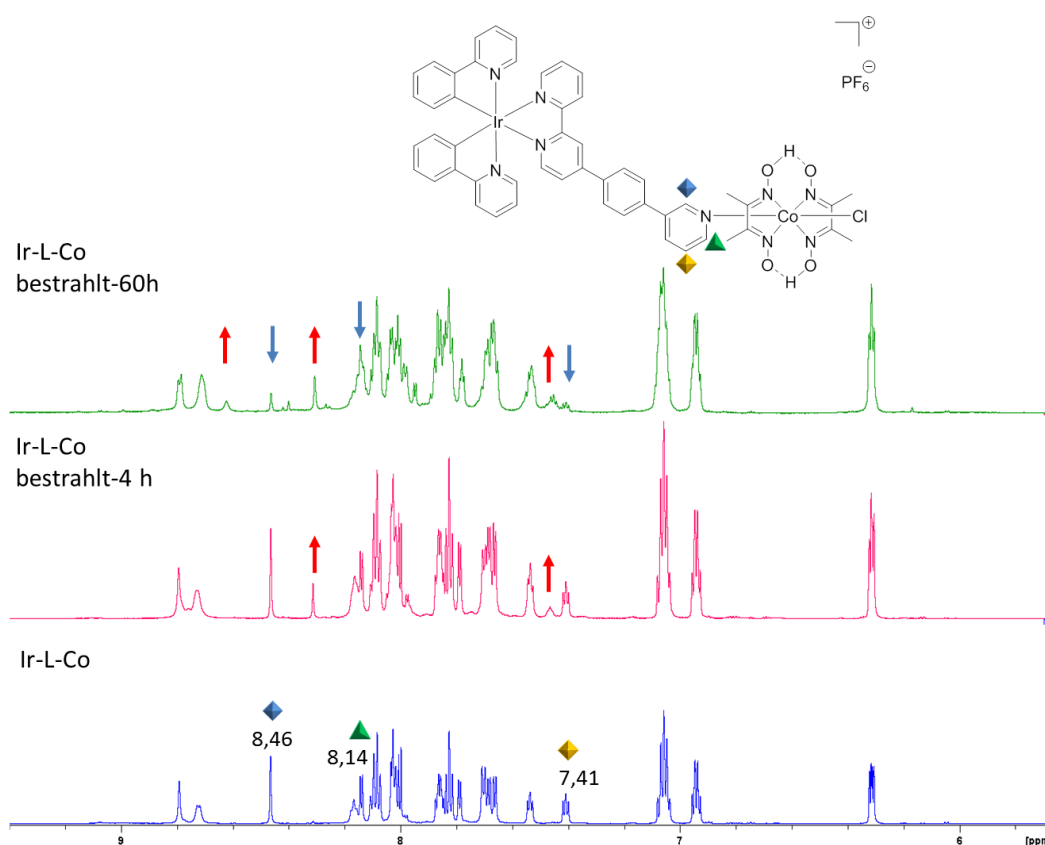


Abb. 11.10: ^1H -NMR Spektren der Bestrahlungsexperimente von **Ir-L-Co** in deuteriertem Acetonitril. (Bestrahlung: 4h, 60h mit einer 300 W Xenonlampe.)

Das ^{15}N -NMR Spektrum (**Abb. 11.11**) zeigt das Verschwinden des Resonanzsignales von dem Cobalt-kordiniertem Pyridinstickstoff ($\delta = 212$ ppm). Zusätzlich erscheint im

^{15}N -NMR-Spektrum bei Bestrahlung der Lösung von **Ir-L-Co** ein Signal im Resonzbereich bei $\delta = 302$ ppm (**Abb. 11.11**). Zusammenfassend zeigen die NMR-spektroskopischen Untersuchungen, dass die Bestrahlung der Lösung von **Ir-L-Co** zu einer Zersetzung von dem dinuklearem Komplex und zur Spaltung der Stickstoff-Cobalt-Bindung führt.

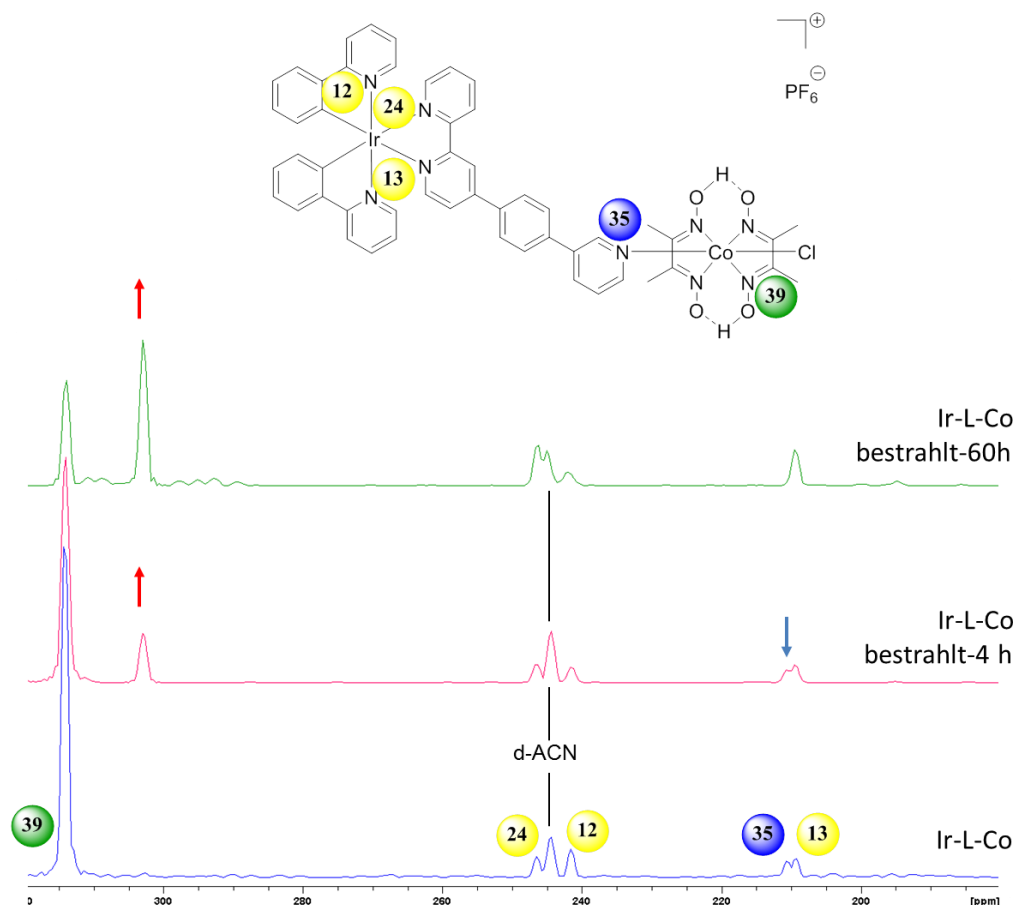


Abb. 11.11: ^{15}N -NMR Spektren der Bestrahlungsexperimente von **Ir-L-Co** in deuteriertem Acetonitril. (Bestrahlung: 4h, 60h mit einer 300 W Xenonlampe).

Weiterhin wurde in einem zusätzlichen Experiment auch für die Iridium-Cobalt-Systeme der Beweis für einen lichtinduzierten Reaktionsmechanismus erbracht. Dabei wurde während der Katalyse die Lichtquelle für bestimmte Zeitintervalle aus- und wieder eingeschaltet. Die währenddessen aufgezeichnete zeitabhängige Volumenentwicklung ist in **Abb. 11.12** dargestellt. Es ist zu beobachten, dass bei jedem Ausschalten der Lichtquelle die Wasserstoffentwicklung eingestellt wird. Dieses Ergebnis beweist anschaulich, dass die Katalyse der Wasserspaltung mit dem getesteten Iridium-Cobalt-System lichtinduziert abläuft und Licht dabei eine essentielle Komponente des Wasserreduktionssystems darstellt. Insgesamt wird bei dem Vergleichsexperiment in einer um die Dunkelzeit verlängerten Gesamtlaufzeit eine vergleichbare Aktivität des Systems erzielt.

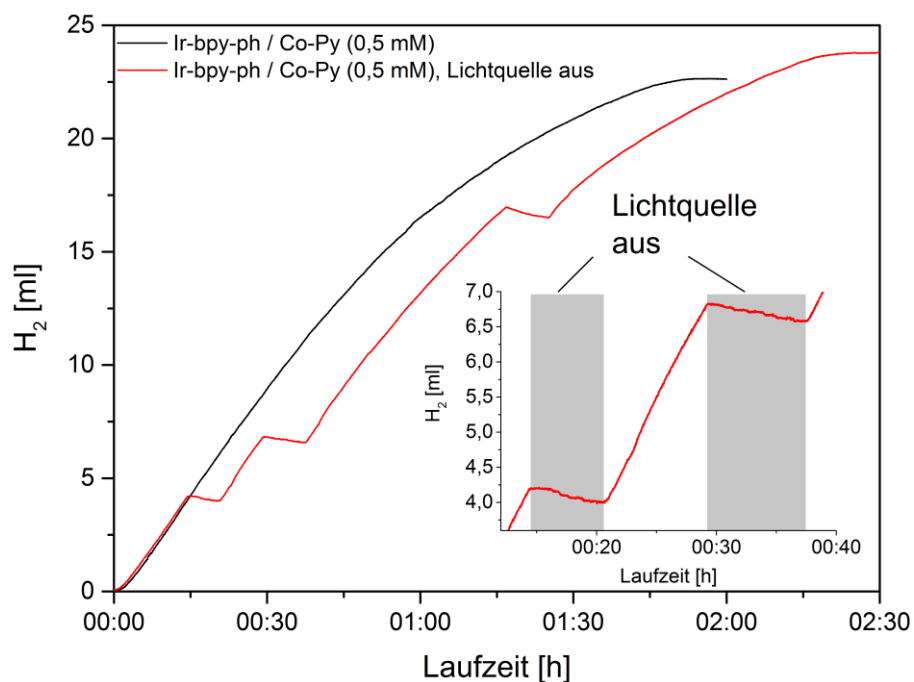


Abb. 11.12: Vergleich der zeitabhängigen Wasserstoffproduktion durch das MKS: PS: Ir-bpy-ph-br / Co-Py mit dauerhafter Lichtquelle und ausgeschalteter Lichtquelle. Ir-bpy-ph = Co-Py: 0,5 mM; TEOA: 0,5 M, HBF₄: 0,05 M in Acetonitril).

11.3 Vergleich mit der Literatur

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zeigen, dass sich die synthetisierten Iridium/Cobalt-Systeme hervorragend als effiziente Photosensibilisatoren zur lichtinduzierten Protonenreduktion eignen. Die erreichte maximale TON für das Ir/Co-EKS beträgt 221 und für das Ir/Co-MKS 245 in Bezug auf den Ir-PS (**Tab. 11.2**). Damit ist die Aktivität der Systeme sehr gut mit den höchsten publizierten Werten für Ir/Co-Systeme vergleichbar. Publiizierte Umsatzzahlen von Ir/Co-EKS liegen zwischen 12 - 420 in Bezug auf den Ir-Photosensibilisator (**Tab. 11.3**). Die erreichte Aktivität des Ir/Co-EKS entspricht mit einer TON von 221 etwa der Hälfte des aktivsten bekannten Ir/Co-EKS (TON = 420, **Tab. 11.3**). Dabei ist zu beachten, dass die Aktivität des literaturbekannten Systems unter anderen experimentellen Bedingungen ermittelt wurde.

Tab. 11.3: Katalytische Aktivität von literaturbekannten Iridium-Cobalt-EKS in der Wasserreduktion.

	Bedingungen	TON(PS)	Lit.
1	TEOA (1 M) HBF ₄ (48%, 0,1 M) Acetonitril	224 (35h)	ELIAS, 2016 ^[113]
2	TEOA (0,5 M) HBF ₄ (48%, 0,05 M) Acetonitril	251 (3h)	ELIAS, 2017 ^[114]
3	TEA/Et ₃ NHBF ₄ (600 äq) Aceton	420 (15 h)	FONTECAVE, 2008 ^[73]
4	H ₂ O/CH ₃ CN (1:1)	12 (8 h)	SAKAI, 2010 ^[68]

Für das Ir/Co-MKS konnte eine eindeutige katalytische Aktivität in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch nachgewiesen werden. Damit konnte gezeigt werden, dass das System die Wasserstoffentwicklung auch mit Wasser als Protonenquelle katalysiert. In literaturbekannten Systemen dienen oft Säuren wie HBF₄^[113,114] und Trifluoressigsäure^[119] oder ein Ammoniumsalz^[73] als Protonenquelle. Die Erzeugung von Wasserstoff aus einem wasserhaltigen Lösungsmittelgemisch zeigt das große Potenzial der synthetisierten Systeme Wasserstoff aus Wasser zu erzeugen und ist ein wichtiger Schritt in die Richtung einer nachhaltigen Wasserstoffherzeugung aus reinem Wasser.

Das Ir/Co-EKS weist in der Protonenreduktion eine höhere Aktivität und längere Stabilität als das vergleichbare Ir/Co-MKS auf. Das deutet auf einen dem intermolekularen überlegenerem gezielten intramolekularen Elektronentransfer innerhalb des EKS hin.^[114] Zudem konnte in Kontrollexperimenten die Bildung des Ir/Co-Einkomponentensystems während der Protonenreduktion nachgewiesen werden. Die Aktivität des sich in situ bildenden Systems ist vergleichbar mit der Aktivität des zuvor synthetisierten und isolierten Ir/Co-EKS.

Desweiteren wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen mit dem Ir/Co-EKS nach der Anregung mit Licht durchgeführt. Diese deuten auf einen lichtinduzierten Zerfall des Ir/Co-EKS hin und weisen eindeutig den Bindungsbruch der Cobalt-Pyridin-Bindung nach. Diese Ergebnisse sind wichtige Studien hinsichtlich der Stabilität und Ursachen für die Zersetzung der Systeme unter den experimentellen Bedingungen.

Kapitel 12

12 ZUSAMMENFASSUNG

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit war die Darstellung neuer effizienter Photokatalysatoren zur reduktiven Wasserspaltung. Dabei sollte zunächst eine systematische Reihe von neuen Iridium(III)-Komplexen synthetisiert und charakterisiert werden. Diese sollten als Photokatalysatoren in der lichtinduzierten Wasserspaltung getestet und die Ergebnisse sollten im Hinblick auf eine Ligand-Aktivitäts Korrelation untersucht werden. Unter Verfolgung dieser Zielsetzung wurden insgesamt elf mononukleare und zwei dinukleare zyklometallierte Ir(III)-Komplexe synthetisiert, welche zwei 2-Phenylpyridin-Liganden aufweisen und sich durch den NN-Donorliganden unterscheiden (**Abb. 12.1**).

Der Komplex **Ir-bpy** ist als literaturbekannter effizienter Photosensibilisator bereits ausführlich charakterisiert worden und diente in dieser Arbeit sowohl bei der Charakterisierung der Komplexe als auch bei den Experimenten zur Protonenreduktion als Referenz. Neben **Ir-bpy** wurden vier weitere Ir(III)-Komplexe synthetisiert, welche als NN-Liganden ein in vierter Position substituiertes 2,2'-Bipyridin aufweisen: **Ir-bpy-br**, **Ir-bpy-OH**, **Ir-bpy-ph** und **Ir-bpy-ph-br**. Darüber hinaus wurden fünf Iridiumkomplexe generiert, welche einen modifizierten Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]Phenazin (dppz) als bidentaten NN-Liganden aufweisen: **Ir-dppz**, **Ir-dppz-br**, **Ir-dppz-br₂**, **Ir-dppz-ph** und **Ir-dppz-ph₂**. Der Iridiumkomplex **Ir-dpq** weist eine Zwischenverbindung der Ir-bpy- und Ir-dppz-Komplexe auf (**Abb. 12.1**).

Die Bestimmung und Bestätigung der Molekülstruktur erfolgte für die Liganden als auch für die Komplexe über die konventionellen Methoden der NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und für zahlreiche Verbindungen durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

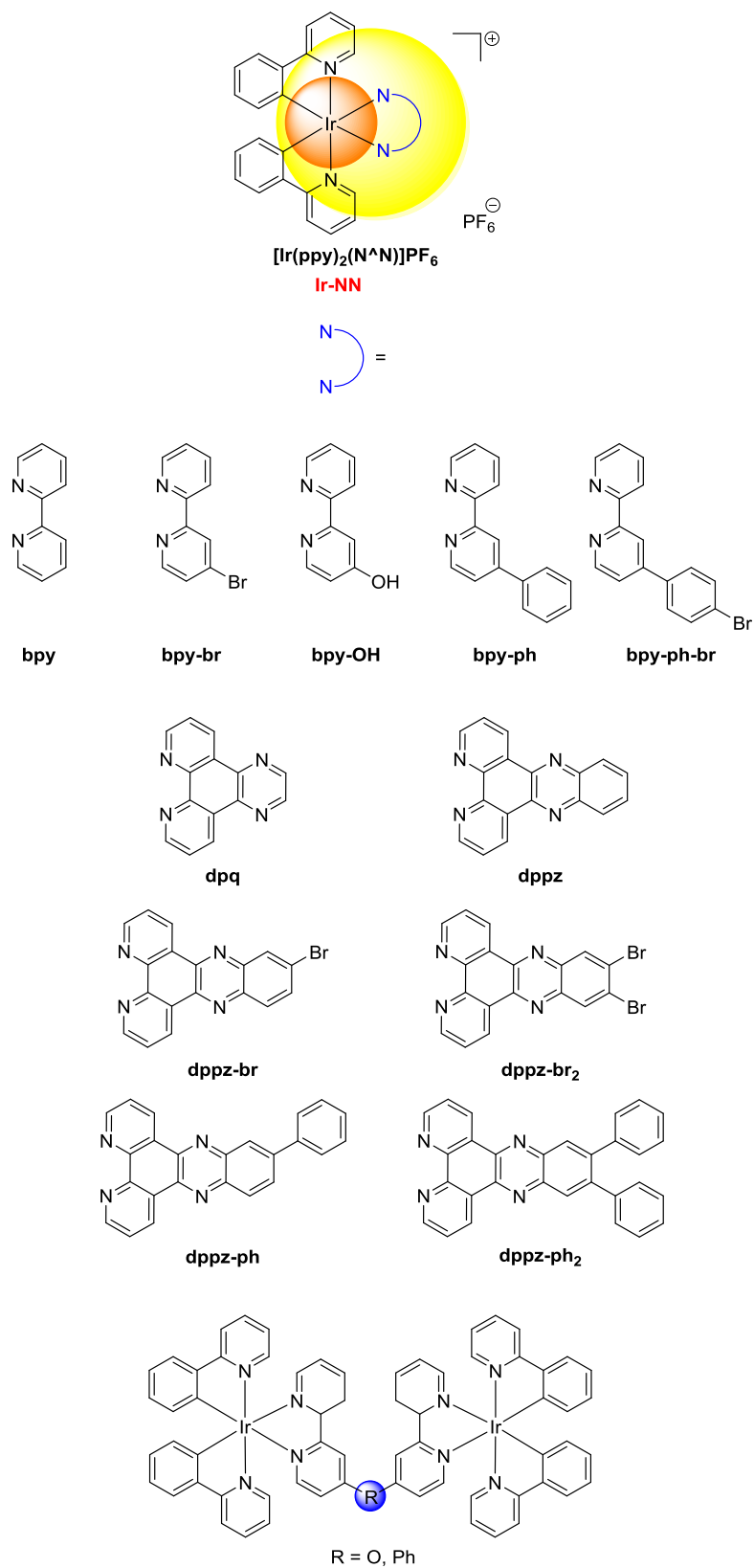


Abb. 12.1: Synthetisierte Iridium(III)-Photosensibilisatoren.

Die Molekülstrukturen aller Iridium(III)-Komplex-Kationen weisen eine oktaedrische Koordinationsgeometrie für das Metallzentrum mit *cis*-Anordnung der Ir-C-Bindungen auf.

Alle synthetisierten Iridium-Komplexe wurden mittels UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie sowie Cyclovoltammetrie charakterisiert. Dabei wurde ein bemerkenswerter Unterschied in dem Absorptionsverhalten zwischen den Ir-bpy- und den Ir-dppz-Komplexen festgestellt. Im Gegensatz zu den Ir-bpy- werden bei den Ir-dppz-Komplexen die Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich ($\lambda = 350-450$ nm) sowohl von $^1\text{MLCT}$ -Übergängen als auch von ligandenzentrierten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen hervorgerufen (**Abb. 12.2**). Dieser Unterschied basiert auf den Absorptionseigenschaften der NN-Liganden. Während die bpy-Liganden nur in einem Teil des Spektralbereichs ($\lambda = 250-300$ nm) Absorptionen aufweisen, absorbieren die dppz-Liganden darüberhinaus auch bei kleineren Energien ($\lambda = 250-430$ nm). Der Ligand dpq stellt eine verbrückende Zwischenstufe dar ($\lambda = 250-350$ nm). Die Absorptionen bei kleineren Energien haben bei den Ir-bpy-Komplexen ausschließlich metallzentrierten Charakter. Im Gegensatz dazu, ist die Beteiligung des Metallzentrums an den Absorptionen bei geringen Energien in dem Fall der Ir-dppz-Komplexen nicht eindeutig, da die dppz-Liganden ein den korrespondierenden Ir-dppz-Komplexen nahezu identisches Absorptionsverhalten aufweisen (**Abb. 12.2**).

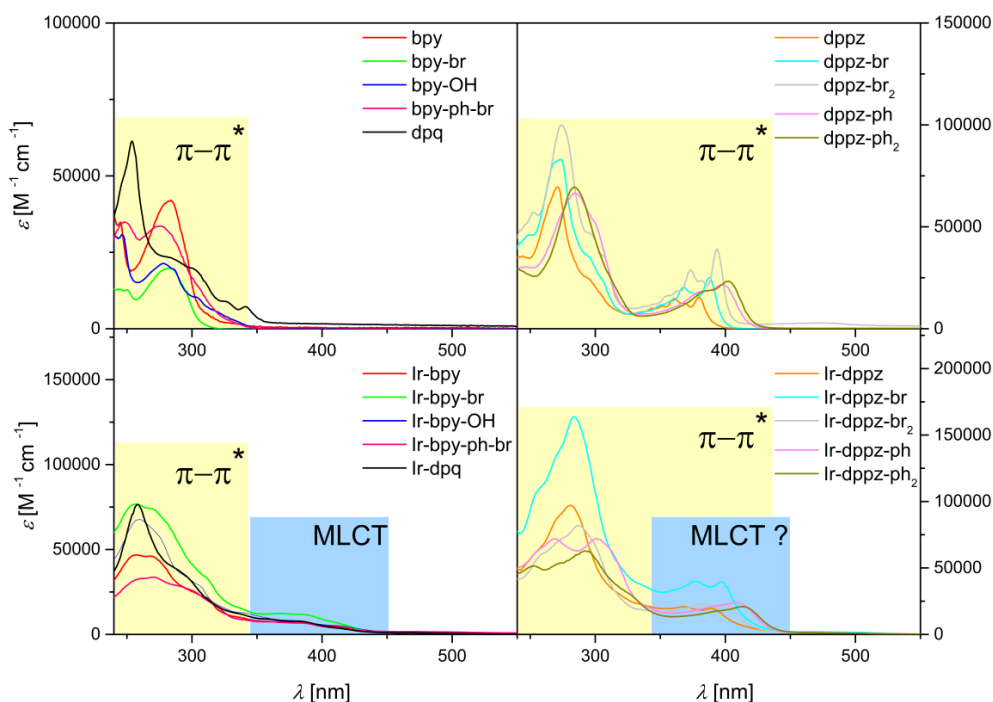


Abb. 12.2: UV/Vis-Spektren der NN-Liganden und der korrespondierenden Ir(III)-Komplexe.

Alle Iridium-Komplexe wurden als Photosensibilisatoren mit kolloidalem Platin in der reduktiven Wasserspaltung eingesetzt. Dabei zeigten die Ir-bpy-Komplexe und der Ir-dpq-Komplex eine bemerkenswerte Effektivität ($\text{TON}_{\text{Ir}} = 25 - 63$, $\text{TON}_{\text{Pt}} = 28 - 69$). Die Ir-dppz-Komplexe zeigten dagegen keine Effektivität als Photosensibilisatoren unter den gleichen experimentellen Bedingungen. Der Effizienzunterschied der Komplexe konnte

mit Hilfe von durchgeführten DFT-Rechnungen auf das unterschiedliche Absorptionsverhalten zurückgeführt werden. Die Ir-dppz-Komplexe, inaktiv in der Wasserreduktion, weisen im sichtbaren Bereich eine Überlagerung von ligandenzentrierten und MLCT-Übergängen auf. Im Gegensatz dazu finden bei den Ir-bpy-Komplexen, aktiv in der Wasserspaltung, ausschließlich MLCT-Übergänge statt. Daher wurden zwei mögliche Begründungen für die unterschiedliche Effektivität postuliert.

Eine große Menge des Photonenstroms wird vom Liganden absorbiert und innerhalb des π -Systems delokalisiert. Dadurch steht eine nicht zu vernachlässigbare Energiemenge für die MLCT-Übergänge nicht mehr zur Verfügung und der angeregte Zustand, welcher für die Übertragung des Elektrons an den WRK zwingend erforderlich ist, kann nicht gebildet werden. Zum anderen könnte die Delokalisation des angeregten Elektrons über das gesamte aromatische System des NN-Liganden, was durch die DFT-Rechnungen belegt wird, der Grund für die Inaktivität der Ir-dppz-Komplexe sein. Das aromatische System ist, bedingt durch die Ligandenstruktur, für die dppz-Liganden deutlich größer als bei den bpy-Liganden. Dadurch wird das Elektron im Fall der Ir-dppz-Komplexe über einen deutlich größeren Raum delokalisiert und somit stärker stabilisiert, was eine unmittelbare Auswirkung auf den Elektronentransfer zum Wasserreduktionskatalysator haben könnte.

Die lichtinduzierte Protonenreduktion mit den homodinuklearen Iridium-Komplexen zeigte, dass bei gleichbleibender Katalysator-Konzentration und halber Konzentration des Iridiumkomplexes eine vergleichbare Effektivität für den Ir-PS erreicht wird. Das ist auf das doppelt vorhandene Ir-Photozentrum zurückzuführen. In konzentrationsabhängigen Messungen mit den dinuklearen Ir-Photosensibilisatoren konnte gezeigt werden, dass der Ir-Photosensibilisator den aktivitätslimitierenden Faktor des Mehrkomponentensystems darstellt.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Synthese von Mehr- und den dazu analogen Einkomponentensystemen zur photokatalytischen Protonenreduktion. Im Sinne der Nachhaltigkeit sollten die Photokatalysatoren ein Katalysezentrum auf der Basis der unedlen Metalle Eisen und Cobalt aufweisen. Dazu wurde zunächst über einen dreistufigen Syntheseweg ein Eisencarbonyl-Komplex mit einer PNP-Koordinationssphäre synthetisiert. In Verbindung mit dem zuvor synthetisierten **Ir-bpy-ph**-Photosensibilisator wurde ein Ir/Fe-Mehrkomponentensystem erhalten (**Abb. 12.3**). Zur Generierung eines äquivalenten Ir/Fe-Einkomponentensystems wurde durch retrosynthetische Analyse ein Syntheseweg entwickelt, der aufgrund geringer Ausbeuten oder misslungener Folgereaktionen mehrmals geändert werden musste.

Unter Verfolgung der Zielsetzung konnte schließlich über einen insgesamt zwölfstufigen Syntheseweg eine heterodinukleare Ir/Fe-Komplexverbindung realisiert werden (**Abb. 12.3**). Der Eisen- als auch der Iridium/Eisen-Komplex konnten durch NMR-, IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

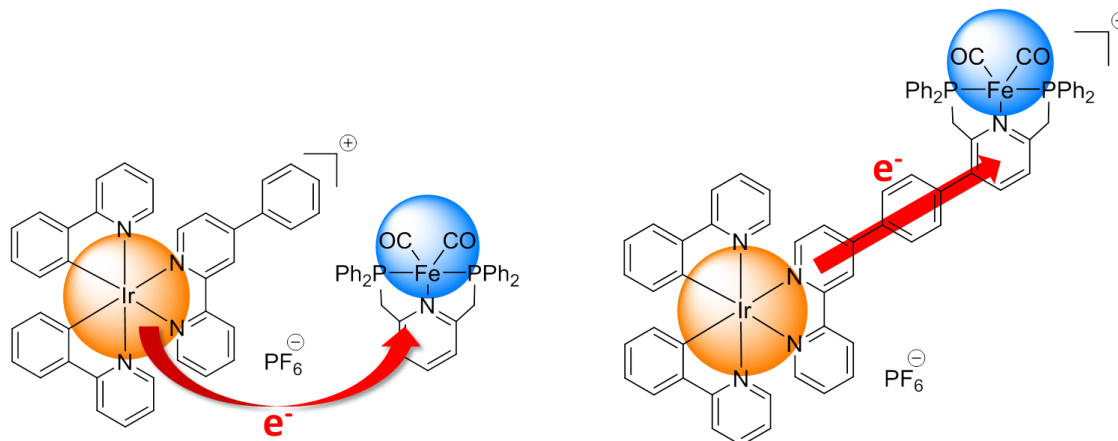


Abb. 12.3: Synthetisiertes und in der Wasserreduktion getestetes Iridium-Eisen- Mehr- (links) und Einkomponentensystem (rechts).

Sowohl das MKS als auch das EKS wurden in der lichtinduzierten reduktiven Wasserspaltung als Photokatalysatoren getestet. Die Systeme wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Wasser in Gegenwart von Triethylamin als Opferreduktans getestet. Dabei zeigte das Ir/Fe-MKS mit einer TON von 44 für den Ir-PS und einer TON von 21 für den Fe-WRK eine bedeutende Aktivität. Diese konnte für den Eisen-WRK durch Erhöhung der Iridium-Photosensibilisator-Konzentration sogar auf eine TON von 34 gesteigert werden (**Abb. 12.4**). Durch den Austausch des Ir-PS von **Ir-bpy-ph** gegen **Ir-bpy-ph-br** konnte die TON für den unedlen Wasserkatalysator sogar auf 44 erhöht werden. Durch gaschromatographische Analyse des entstandenen Volumens wurde neben Wasserstoff kein Kohlenstoffmonoxid nachgewiesen. Das zeigt, dass keine Zersetzung des Eisen-Carbonyl-Komplexes durch Abspalten von Kohlenstoffmonoxid während der Katalyse stattfindet.

Alles in allem weisen die ersten Versuche zur Protonenreduktion mit dem Iridium-Eisen-MKS eine hohe Aktivität und Stabilität des Eisen-Katalysators auf. Die erreichten Umsatzzahlen für den Eisen-Katalysator können sogar mit der Aktivität eines Edelmetall-Katalysators konkurrieren. In einem MKS mit **Ir-bpy-ph-br** als Photosensibilisator und kolloidalem Platin wurde in dieser Arbeit für den Edelmetall-WRK eine Umsatzzahl von 66 erreicht. Unter den gleichen Bedingungen und mit dem gleichen Photosensibilisator erzielt der Eisen-Katalysator eine TON von 44.

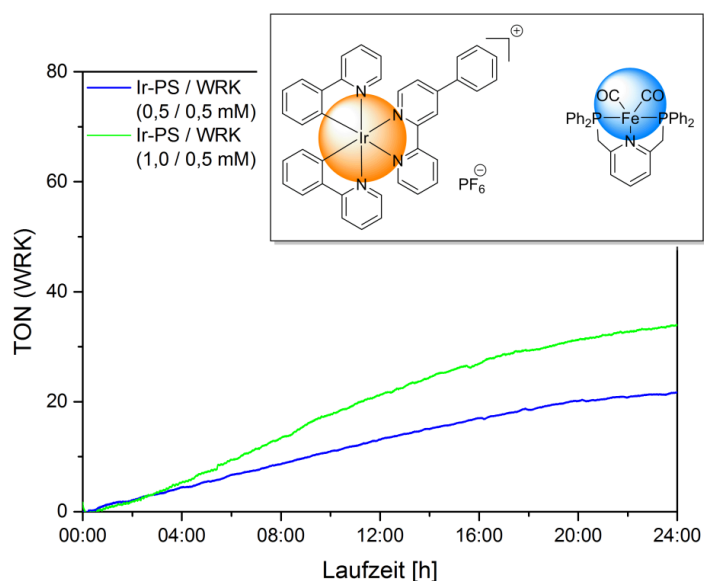


Abb. 12.4: Umsatzzahl des Eisen-Katalysators in einem Ir/Fe-MKS.

Das Ir/Fe-EKS zeigt unter den getesteten Reaktionsbedingungen keine Aktivität als Photokatalysator. Eine generelle photokatalytische Aktivität des Iridium-Eisens-EKS kann jedoch nicht ausgeschlossen werden und könnte eventuell durch Veränderung der Reaktionsbedingungen nachgewiesen werden. In weiterführenden Arbeiten könnten mittels Transienter Adsorptionsspektroskopie die Elektronentransferprozesse innerhalb des supramolekularen Ir/Fe-Systems untersucht werden. Die Ergebnisse würden mit Sicherheit zum Verständnis einer Aktivität / Inaktivität des Systems beitragen.

Unter Berücksichtigung der formulierten Zielsetzung wurden desweiteren Mehr- und Einkomponentensysteme auf der Basis eines Cobalt-Katalysators synthetisiert. Es wurde ein Pyridin-kordinierter Cobaloxim-Komplex generiert, der in Verbindung mit Ir-bpy-ph das Mehrkomponentensystem darstellt (**Abb. 12.5**). Das analoge Ir/Co-EKS (**Abb. 12.5**) wurde über einen insgesamt elfstufigen Syntheseweg erhalten. Das Ir/Co-System war aufgrund der Vorarbeiten, welche zur Darstellung des Ir/Fe-EKS erfolgreich durchgeführt worden sind, präparativ deutlich einfacher zu realisieren als das Ir/Fe-EKS. Zunächst wurde der vollständig konjugierte Brückenligand synthetisiert. Die Koordination der Metalle konnte selektiv durchgeführt werden. Zunächst erfolgte die Koordination von Iridium an die beiden N-Donorfunktionen der 2,2'-Bipyridineinheit. Anschließend wurde ein Cobaloxim-Komplex an die N-Donorfunktion der Pyridin-Einheit koordiniert (**Abb. 12.5**).

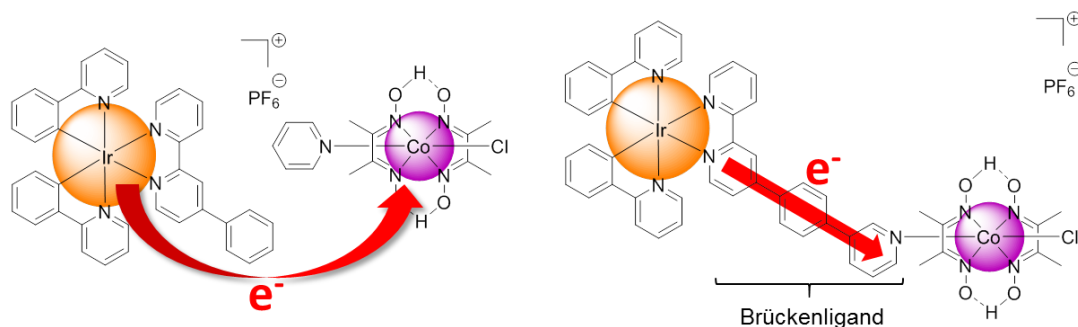


Abb. 12.5: Synthetisiertes und in der Wasserreduktion getestetes Iridium-Cobalt- Mehr- (links) und Einkomponentensystem **Ir-L-Co** (rechts).

Beide Systeme wurden vollständig über konventionelle Messmethoden charakterisiert. Die elektrochemischen Eigenschaften der synthetisierten Komplexe wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Das Cyclovoltammogramm des heterodinuklearen Ir/Co-Komplexes spiegelt die Redox Eigenschaften des Iridium- als auch des Cobalt-Komplexes wieder. Das zeigt, dass die Koordination von Cobalt an die N-Donorfunktion des Iridium-Komplexes keinen Einfluss auf die Redox Eigenschaften des Iridiumzentrums hat. Im Gegensatz dazu sind bei **Ir-L-Co** die Cobalt-basierten Redoxübergänge ($E_{1/2} = +0,75, -0,92, -1,49$ V) im Vergleich zum Cyclovoltammogramm vom Cobalt-Komplex ($E_{1/2} = +0,73, -1,02, -1,50$ V) leicht anodisch verschoben was zeigt, dass die Verlängerung des Pyridin-N-Donorliganden eine stärkere elektronenziehende Wirkung und somit einen Einfluss auf die Redox Eigenschaften des Cobaltzentrums hat.

Beide Ir/Co-Systeme wurden als Photokatalysatoren in der lichtinduzierten Protonenreduktion getestet. Die katalytischen Tests wurden in Acetonitril mit Triethanolamin als Opferreduktans und einer wässrigen HBF_4 -Lösung als Protonenquelle durchgeführt. Dabei zeigt sowohl das MKS- als auch das EKS eine überragende katalytische Effektivität. Die erreichte maximale Umsatzzahl des Ir/Co-EKS in Bezug auf das Ir-PS (TON = 221) ist konkurrenzfähig mit der Aktivität von bereits publizierten Ir/Co-EKS (TON = 12 - 420). Das Ir/Co-EKS weist in der Protonenreduktion insgesamt eine höhere Aktivität und längere Stabilität als das vergleichbare Ir/Co-MKS auf (**Abb. 12.6**). Das deutet auf einen gezielten intramolekularen Elektronentransfer innerhalb des EKS hin, wodurch die Effizienz des Systems im Vergleich zum MKS gesteigert wird.

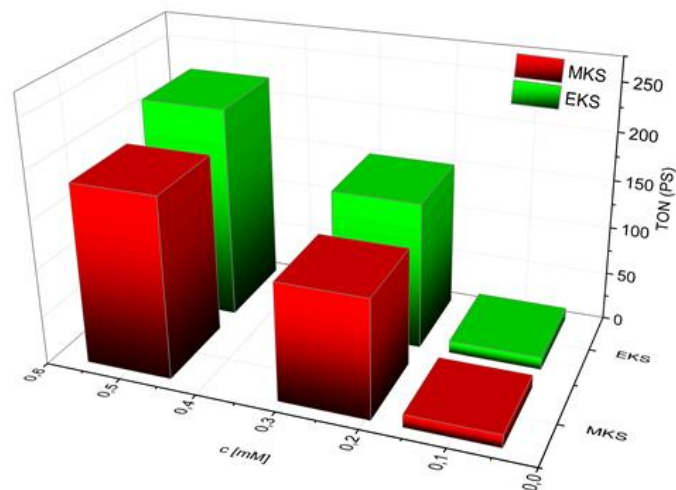


Abb. 12.6: Aktivität der Ir/Co-Systeme als Photokatalysator zur Protonenreduktion.

Zusätzlich konnte für das Ir/Co-MKS eine eindeutige katalytische Aktivität in einem Acetonitril / Wasser-Gemisch nachgewiesen werden. Damit wurde gezeigt, dass das System die Wasserstoffentwicklung auch mit Wasser als Protonenquelle katalysiert.

Zusammenfassend konnten in dieser Arbeit zahlreiche neue Systeme zur lichtinduzierten Protonenreduktion generiert werden. Im Sinne der Nachhaltigkeit wurden Katalysator-Komplexe synthetisiert, welche auf die ökologisch unbedenklichen und kostengünstigen Metalle Eisen und Cobalt basieren. Vor allem die Verknüpfung der Komponenten zu den analogen bimetallichen Komplexen stellte in dieser Arbeit eine große präparative Herausforderung dar. In über 100 durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur Protonenreduktion konnte eine bedeutende Aktivität der synthetisierten Systeme festgestellt werden, welche vorallem mit der Aktivität von Edelmetall-Katalysatoren vergleichbar ist. Die Erzeugung von Wasserstoff aus einem wasserhaltigen Lösungsmittelgemisch zeigt das große Potenzial der synthetisierten Systeme Wasserstoff aus Wasser zu erzeugen und ist damit ein wichtiger Schritt in die Richtung einer nachhaltigen Wasserstoffherzeugung aus reinem Wasser.

Kapitel 13

13 EXPERIMENTELLER TEIL

13.1 Durchführung der Protonenreduktionsversuche

Alle Experimente wurden an einer speziell für diesen Zweck konstruierten Versuchsanlage durchgeführt. Der Aufbau der Wasserspaltungsanlage ist schematisch in **Abb. 13.1** zusehen.

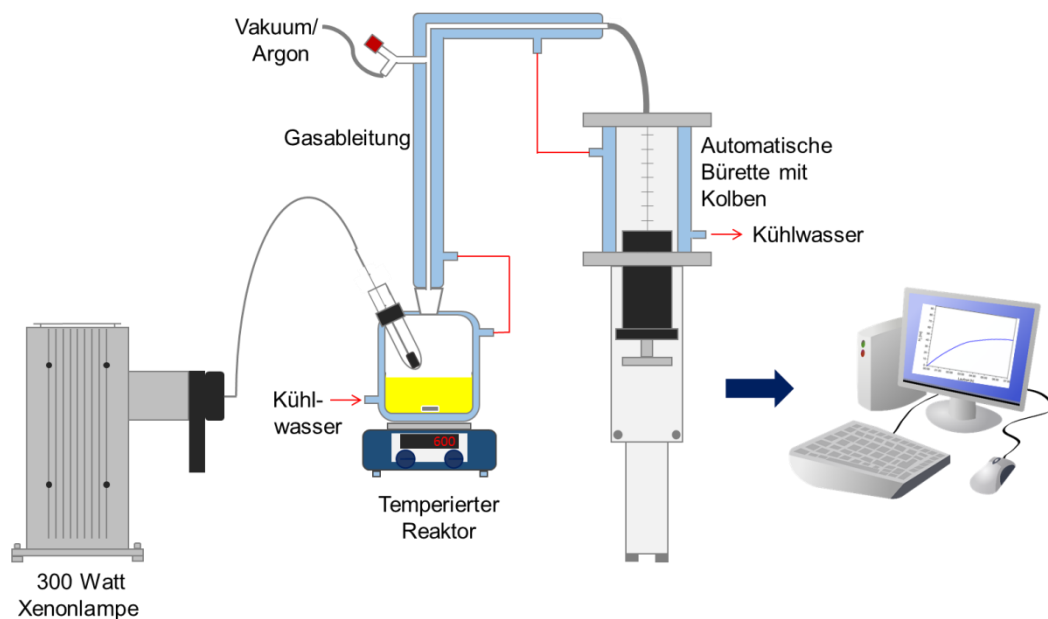


Abb. 13.1: Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Durchführung der Wasserspaltungsexperimente.

Die Gerätekonfiguration ermöglicht es die Änderung des Gasvolumens in einem Reaktorraum, in dem eine chemische Reaktion stattfindet, aufzuzeichnen. Bei der Durchführung der katalytischen Messungen wird der Reaktor (**Abb. 13.2**) mit einer Lichtquelle bestrahlt. Als Lichtquelle dient eine Xenonlampe mit einer Leistungsaufnahme von 300 W. Das Licht der Lampe wird über einen Lichtleiter durch

eine Glashülse in den Photoreaktor geleitet. Der Photoreaktor ist über eine Gasableitung mit einer vollautomatischen Gasbürette verbunden. Das Messprinzip des Gasvolumens basiert auf isobaren Reaktionsbedingungen im Reaktorraum. Die Gasbürette zeichnet jede Änderung des Drucks im Reaktorraum auf und gleicht durch entsprechende Kolbenbewegung die Druckänderung im System aus. Dadurch ist indirekt eine zeitabhängige Änderung des Gasvolumens im Reaktorraum möglich. Zur Vermeidung von Messfehlern, welche durch temperaturbedingte Druckänderung im Reaktorraum hervorgerufen werden könnten, sind der Photoreaktor, ein Großteil der Gasableitung und die Zylinder der vollautomatischen Bürette mit Hilfe eines Thermostaten temperiert. Alle Messungen wurden ausschließlich bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt. Zusätzlich ist an der Gasableitung eine Verbindung zu einer Schlenkline vorhanden. Dadurch ist es möglich, die katalytischen Reaktionen unter Inertgasatmosphäre durchzuführen. Als Inertgas wird Argon oder Stickstoff verwendet.



Abb. 13.2: Verwendeter Photoreaktor zur Durchführung der katalytischen Messungen.

Im Folgenden wird die Präparation der Lösungen von den molekularen Katalysatoren erläutert. Das zur katalytischen Messung ausgewählte Lösungsmittelgemisch wird in drei Zyklen durch die *freeze-pump-thaw* Technik entgast. Der Photosensibilisator und der Wasserreduktionskatalysator werden einzeln in Injektionsfläschchen, sogenannten Vials, eingewogen und ebenfalls in drei Zyklen durch Vakuumentgasung von Sauerstoff befreit. Die Feststoffe werden unter Schutzgasatmosphäre einzeln in dem Lösungsmittelgemisch gelöst und in den Reaktor überführt. Zur Equilibrierung der Reaktionslösung wird die Katalysatorlösung drei Minuten im Reaktorraum gerührt. Nach der konstant einzuhaltenden Equilibrierungszeit wird der Photoreaktor mit dem Licht der Lichtquelle bestrahlt und die Messung wird gestartet.

13.1.1 Korrektur der Messergebnisse

Trotz einer konstanten Temperierung der Apparatur kommt es vor allem bei Langzeitmessungen zu temperaturbedingten Druckänderungen im Reaktorraum, welche durch Temperaturänderungen im Labor hervorgerufen werden. Zur Vermeidung dieser Messfehler wurden die erhaltenen Messwerte temperaturkorrigiert. Dazu wurde die Temperatur im Labor kontinuierlich mit einem Temperatursensor dokumentiert. Die Temperaturkorrektur der erhaltenen Messwerte für das Gasvolumen erfolgt nach einer Formel basierend auf dem idealen Gasgesetz.

$$V(t) = V_g(t) - a \cdot \frac{[T_g(t) - T_R] \cdot [V_g(t) + V_R]}{T_g(t) + 273,15} \quad (13.1)$$

$V(t)$	temperaturkorrigiertes Volumen zur Zeit t
$V_g(t)$	gemessenes Volumen zur Zeit t
a	Korrekturfaktor
$T_g(t)$	gemessene Temperatur zur Zeit t
T_R	Referenztemperatur
V_R	Reaktorvolumen

Durch die Formel **Gl. 13.1** ist es möglich temperaturbedingte Volumenzunahme oder -abnahme zu korrigieren und somit die Genauigkeit der Angaben für die katalytische Aktivität zu gewährleisten. Für jeden Zeitpunkt t wird das Volumen $V(t)$ in Bezug auf eine ausgewählte Referenztemperatur T_R , welche meist die Ausgangstemperatur ist, berechnet. Die gemessenen Werte für die Temperatur wurden durch mehrere Polynomfunktionen höherer Ordnung wiedergegeben. In **Abb. 13.3** ist beispielhaft eine Temperaturkorrektur des gemessenen Volumens dargestellt. Durch Anwendung der **Gl. 13.1** ist es möglich die temperaturbedingte Volumenzunahme nach etwa 2 h sowie die Volumenabnahme nach etwa 16 h Laufzeit zu korrigieren.

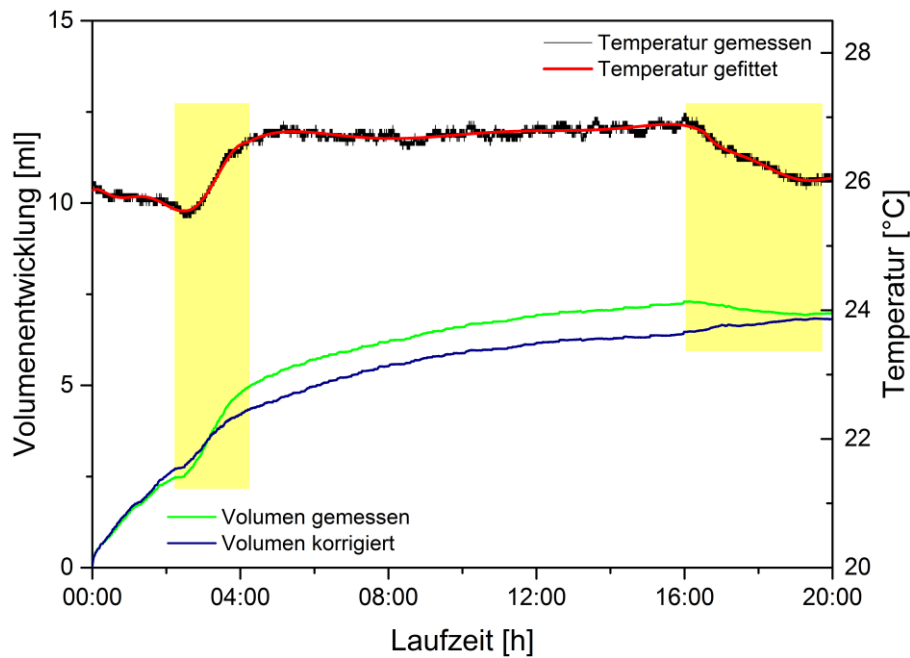


Abb. 13.3: Temperaturkorrektur des gemessenen Volumens einer Messung.

Bei der photokatalytischen Reaktion wird die zeitabhängige Änderung des Gasvolumens im Reaktorraum aufgezeichnet. Trotz einer Equilibrierungszeit, welche präzise eingehalten wird und der Temperierung des Reaktors, kommt es nach Einschalten der Lichtquelle zu einer temperaturbedingten nicht zu vernachlässigen Dampfdruckerhöhung, welche von der Anlage als Volumenentwicklung aufgezeichnet wird. Zur Vermeidung dieser Messfehler werden zusätzlich Blindmessungen durchgeführt. Die Präparation der Lösungen erfolgt analog zu den Katalyseexperimenten, jedoch werden der Photosensibilisator und der Wasserreduktionskatalysator den Lösungen nicht zugeführt. Das bei der Blindmessung aufgezeichnete Volumen wird ebenfalls temperaturkorrigiert und von dem bereits temperaturkorrigierten Volumen subtrahiert.

$$V(t)_{\text{H}_2} = V(t) - V(t)_B \quad (13.2)$$

$V(t)_{\text{H}_2}$	entstandenes Wasserstoffvolumen zur Zeit t
$V(t)$	temperaturkorrigiertes Volumen zur Zeit t
$V(t)_B$	temperaturkorrigiertes Blindvolumen zur Zeit t

Zur Reproduktion der Ergebnisse wird jede Messung mehrfach durchgeführt. Die Aktivität der Systeme wird durch Mitteln über mehrere Messungen erhalten.

13.1.2 Berechnung der TON

Die Berechnung der Turnover number erfolgt nach den folgenden Gleichungen:

$$\text{TON}(t)_K = \frac{n(t)_{\text{H}_2}}{n_K} \quad (13.3)$$

$$\text{TON}(t)_K = \frac{V(t)_{\text{H}_2}}{\bar{V}_{M,\text{H}_2,25^\circ\text{C}}} \quad (13.4)$$

$$\bar{V}_{M,\text{H}_2,25^\circ\text{C}} = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT} = 24,48 \frac{\text{ml}}{\text{mmol}} \quad (13.5)$$

$\text{TON}(t)_K$	TON der Komponente K zur Zeit t
$n(t)_{\text{H}_2}$	entstandene Stoffmenge H_2 zur Zeit t
n_K	eingesetzte Stoffmenge der Komponente K
$V(t)_{\text{H}_2}$	entstandenes Wasserstoffvolumen zur Zeit t
$\bar{V}_{M,\text{H}_2,25^\circ\text{C}}$	Molares Volumen von H_2 bei 25°C
R	$8,3145 \cdot 10^6 \text{ Pa cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
T	298,15 K
p	101325 Pa
b	$26,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [198]
a	$24,52 \cdot 10^9 \text{ Pa cm}^6 \text{ mol}^{-2}$ [198]

13.2 Allgemeine Arbeitstechniken

Die Präparation einiger synthetisierter Verbindungen erfolgte aufgrund von Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit unter anaeroben und wasserfreien Bedingungen. Dabei wurde in abgeschlossenen und ausgeheizten Glasapparaturen unter Schlenk-Bedingungen oder Inertgas-Handschuharbeitsboxen mit dem Schutzgas Argon gearbeitet. Verwendete wasserfreie Lösungsmittel wurden nach Literaturangaben getrocknet oder aus einer Lösungsmitteltrocknungsanlage (Acetonitril, Dichlormethan, Diethylether) von *MBraun* vom Typ *MB SPS 800* entnommen. Der Einsatz von Schlenk-Techniken und wasserfreien Lösungsmitteln ist im Folgenden bei den jeweiligen Synthesen vermerkt. Für alle durchgeführten Synthesen wurden sofern nicht anders angegeben kommerziell erworbene Chemikalien von *Sigma-Aldrich*, *Alfa Aesar*, *abcr*, *TCl*, *fisher scientific* eingesetzt.

13.3 Analytische und spektroskopische Methoden

NMR-Spektroskopie

Die ^1H -, ^{13}C -, ^{15}N -, ^{29}Sn - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer *Avance 500* der Fa. *Bruker* mit einer Frequenz von jeweils 500, 125, 50,7, 186,5 und 202,5 MHz aufgenommen. Im Falle der ^1H -NMR-Spektren erfolgt die Kalibrierung anhand der Signale des nicht deuterierten Anteils des jeweils verwendeten Lösungsmittels in Bezug auf die Signallage von TMS (Tetramethylsilan, $\delta = 0$ ppm).

Die Kalibrierung der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte über die Signale des deuterierten Lösungsmittels ebenfalls in Bezug auf TMS ($\delta = 0$ ppm). Die chemischen Verschiebungen der ^{15}N -NMR-Spektren sind relativ zur chemischen Verschiebung von flüssigem Ammoniak ($\delta = 0$ ppm) angegeben. Die Kalibrierung der ^{119}Sn -NMR-Spektren erfolgte relativ zur chemischen Verschiebung von Tetramethylzinn ($\delta = 0$ ppm) und von ^{31}P anhand der chemischen Verschiebung von Phosphorsäure (85 %) ($\delta = 0$ ppm).

Die verwendeten Lösungsmittel sind explizit bei der jeweiligen Verbindung angegeben. Die aufgeführten chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in ppm angegeben. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch die Auswertung von zweidimensionalen NMR-Spektren wie COSY, HMQC und HMBC. Die ^{15}N -Resonanzen wurden invers durch ^{15}N -HMBC-Spektren ermittelt.^[199] Die Darstellung und Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software *Topspin* (Version 2.1) von *Bruker*.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Intensitätsdaten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden mithilfe eines Diffraktometers des Typs *Bruker AXS SMART APEX* bei 130,2 K gesammelt. Dabei wurde $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\varphi = 0,71073 \text{ \AA}$) und ein Graphit-Monochromator verwendet. Die erhaltenen Daten wurden einer Datenreduktion und Absorptionskorrektur mit *SAINT* und *SADABS* unterzogen.^[200] Dadurch wurden die Strukturen mit direkten und konventionellen Fouriermethoden gelöst und alle nicht Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatom-Positionen wurden aus Differenzfouriersynthesen abgeleitet und dann auf idealisierten Lagen verfeinert $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eg}}(\text{C})$. In einigen angegebenen Fällen wurden stark fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle mit *SQUEEZE*^[201] bearbeitet.

Massenspektrometrie

Die Aufnahmen der ESI-Massenspektren wurden mit einem Quadrupol-Flugzeit-Massenspektrometer (QTOF) *Synapt 2G* von *Waters* durchgeführt. Die jeweils verwendeten Lösungsmittel sind bei den einzelnen Verbindungen angegeben.

Gaschromatographie

Für die gaschromatographischen Analysen wurden zwei unterschiedliche Geräte verwendet.

Kapitel 9: Headspace Gaschromatograph Fa. *Agilent* 6890 mit TCD-Detektor (Thermal Conductivity Detector). Säule: ShinCarbon ST 100/120 (Molekularsieb): 2 m; 1 mm ID. Trägergas: Argon, strömungsgeregelt: 14 ml/min. Temp.-Programm: 45°C; 25°C/min; 250°C. Injektor: 150°C, Splitverhältnis 1:5. Injektion 1,5 ml aus dem Gasvolumen der Reaktionslösung. Detektor: 300 °C.

Kapitel 10/11: Gaschromatograph Fa. *Inficon*. Micro GC Fusion mit TCD Detektor. Säule: Et-Molsieve 5A: 10 m; 0,25 mm ID. Trägergas: Argon. Injektor: 90 °C, Backflush. Probeentnahmezeit: 60 Sekunden.

IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte mit dem IR-Spektrometer *Vertex 70* von *Bruker*. Es wurde die ATR-Technik verwendet.

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit dem Spektrometer *Cary 50* von *Varian* bei Raumtemperatur aufgenommen. Die jeweiligen verwendeten Lösungsmittel sind bei jeder Verbindung angegeben.

Fluoreszenz-Spektroskopie

Zur Untersuchung der Emissionseigenschaften der jeweiligen synthetisierten Verbindungen wurde das *Jasco Spectrofluorometer FP-8300* verwendet. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die jeweilige Anregungswellenlänge sowie das verwendete Lösungsmittel sind bei jeder Verbindung angegeben.

Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden an dem Gerät *Vario MICRO Cube* von *Elementar* vermessen.

Elektrochemie

Die Cyclo- und Square-Wave-Voltammogramme wurden bei Raumtemperatur mit dem Gerät *PAR101* von *Methrom aufgenommen*. Dabei wurde eine Drei-Elektroden-Anordnung mit einer Platin-Arbeits Elektrode ($d = 1$ mm), einer Ag / 0,01 M AgNO₃ / MeCN-Referenzelektrode und einer Platin-Gegenelektrode verwendet. Es wurde unter Argon-Schutzgasatmosphäre in trockenen und entgasten Lösungsmitteln mit einer Komplexkonzentration von 0,001 M und einer Leitsalzkonzentration von 0,1 M NBu₄PF₆ gearbeitet. Ferrocen wurde als interner Standard nach den Messungen zugegeben. Die Potentiale sind relativ gegen das Redoxpaar Ferrocen / Ferrocenium (Fc/Fc⁺) angegeben. Das jeweils verwendete Lösungsmittel ist ebenfalls aufgeführt.

Messungen der Lebenszeit des angeregten Zustands

Die Messungen wurden mit dem Gerät *Horiba Ultima-01-DD* (*Horiba Jobin Yvon GmbH*) durchgeführt. Dabei wurde die zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung-Technik (TCSPS *time-correlated single photon counting*) angewendet. Die Datenauswertung erfolgte mit der Software *DAS6*. Der Fit wurde in Abhängigkeit von χ^2 angepasst.

DFT-Rechnungen

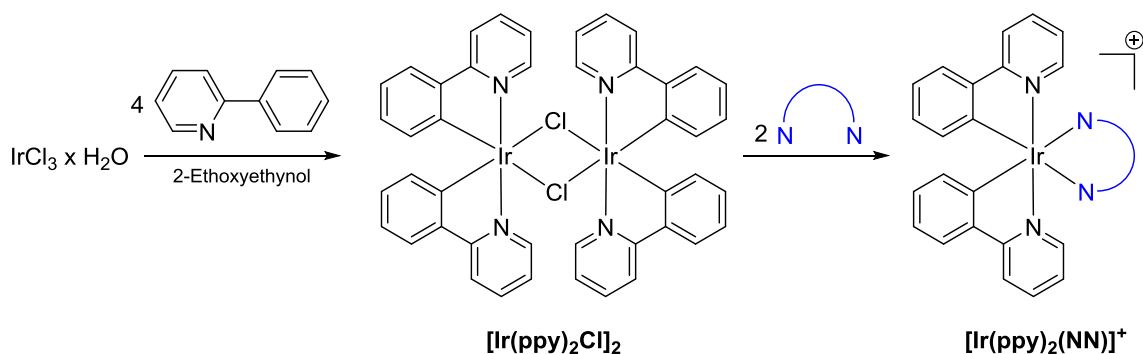
Die DFT-Rechnungen wurden von P. MÜLLER aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. M. BAUER durchgeführt. Alle Rechnungen wurden unter Verwendung des Software Pakets *ORCA*^[202] 3.0.3. durchgeführt. Es wurde durchgehend das *PBE0*^[203]-Funktional angewendet. Die Geometrien wurden mit Hilfe der Basissätze *LANL2DZ* und *LANL2 ECP*^[204] für Iridium optimiert dem *6-31G**-Basissatz^[205] für alle anderen Atome. Die Brom-substituierten Iridiumkomplexe wurden mit den Basissätzen *LANL ECP* und *LANL08*^[204] geometrieoptimiert. Es wurde die Grimme Dispersionskorrektur mit Becke-Johnson Dämpfung^[206] verwendet.

Die UV/Vis-Spektren wurden durch (time dependent) TD-DFT Rechnungen ermittelt. Dabei wurden relativistisch kontrahierte Basissätze (*SARC, scalar auqmented relativistically contracted*) mit triple-zeta (ξ)-Qualität^[207] und die *ZORA*^[208]-Näherung zur Berechnung von relativistischen Effekten verwendet. Zur Beschleunigung der Hybrid-

Berechnungen wurde die *RIJCOSX*^[209] Näherung in *ORCA* angewendet. Die erhaltenen stick-Spektren wurden durch Anwenden der Gaußverbreiterung mit einer *FWHM* (full width half maximum) von 25 nmbearbeitet.

13.4 Darstellung von Iridium-Photosensibilisatoren

13.4.1 Allgemeine Synthese der Iridium-Komplexe



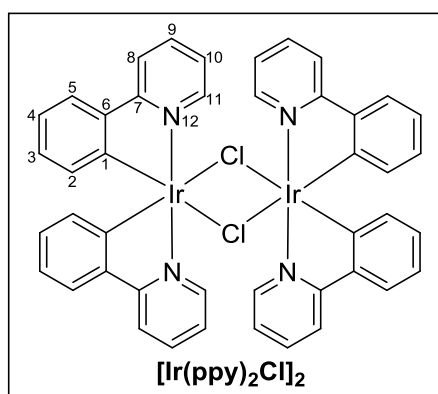
Die Synthese aller Iridium-Komplexe wird ausgehend von Iridium(III)-Chlorid Hydrat durchgeführt. Durch Umsetzung mit 2-Phenylpyridin wird der dimere Chlorid-verbrückte Iridium(III)-Komplex $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ erhalten. Die Zielverbindungen werden erhalten indem $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ mit dem entsprechenden Liganden umgesetzt wird. Nach der folgenden allgemeinen Synthesevorschrift wird eine Vielzahl der Iridium-Komplexe synthetisiert. Die Darstellung nach der folgenden Synthesevorschrift ist bei dem jeweiligen Komplex explizit vermerkt.

Der Chlorid-verbrückte Iridiumkomplex $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (1 eq) und der entsprechende bidentate NN-Ligand (2 eq) werden in Ethylenglycol (etwa 10 ml / 0,1 g $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ und DCM (etwa 5 ml / 0,1 g $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$) vorgelegt und über Nacht bei 100°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt mit DCM extrahiert. Für den Anionenaustausch wird die organische Phase mit einer wässrigen NH_4PF_6 (1 g in 10 ml) Lösung gerührt. Nach Trennen und Einrotieren der organischen Phase wird das Produkt als gelber Feststoff erhalten. Zur weiteren Aufreinigung wird das Produkt über Kieselgel mit Acetonitril und einer wässrigen KNO_3 -Lösung im Verhältnis 20:1 gesäut. Nach dem Säulen ist ein erneuter Anionenaustausch notwendig.

13.4.2 Synthese von $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$

Der bimetallische Iridiumkomplex Tetrakis-(2-Phenylpyridin)- μ -(Dichloro)-Diiridium(III) wurde nach der Vorschrift von WATTS *et al.*^[136] synthetisiert. Iridium(III) Chlorid x Hydrat (1 eq, 0,83 g) und 2-Phenylpyridin (4 eq, 1,62 g, 10,5 mmol) werden in 2-Ethoxyethanol (64 ml) und Wasser (21 ml) vorgelegt. Beim Erhitzen entsteht eine gelbe Lösung. Das

Reaktionsgemisch wird für 24 h bei 150°C refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die entstandene Suspension filtriert und der Rückstand wird mit Ethanol (128 ml) und Aceton (128 ml) gewaschen. Der Feststoff wird in DCM (175 ml) gelöst und erneut filtriert. Toluol (53 ml) und Hexan (21 ml) werden dem Filtrat beigemischt und das Volumen wird auf 100 ml eingeeengt. Die Lösung wird im Kühlschrank abgekühlt und das Produkt wird in Form gelber Kristalle erhalten. Aufgrund des ungenauen Wassergehalts in $\text{IrCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ wird die Ausbeute auf $\text{IrCl}_3 \cdot x \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ berechnet. Ausbeute: (1,07 g), 85 - 98 %.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 5,93 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0,82$ Hz, 4H, H^2), 6,65 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, 4H, H^3), 6,84-6,90 (m, 8H, H^4 , H^{10}), 7,60 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, 4H, H^5), 7,84 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, 4H, H^9), 7,99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, 4H, H^8), 9,30 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 5,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0,8$ Hz, 4H, H^{11}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 118,7 (4C, C^8), 121,4 (4C, C^4), 122,6 (4C, C^{10}), 123,6 (4C, C^5), 129,1 (4C, C^3), 130,4 (4C, C^2), 136,6 (4C, C^9), 144,0 (4C, C^6), 144,9 (4C, C^1), 151,5 (4C, C^{11}), 168,1 (4C, C^7).

$^{15}\text{N-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 216,3 (s, 4N, N^{12}).

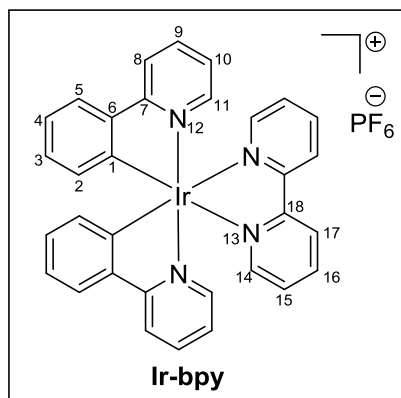
MS-ESI-pos (CH_3CN), m/z : 501,0948 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2]^+$.

EA: Berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_4$: C, 49,29; H, 3,01; N, 5,23.

Gefunden: C, 49,02; H, 3,21; N, 5,16.

13.4.3 Synthese von Ir-bpy

Der Komplex Ir-bpy ist literaturbekannt und wurde nach Vorschrift^[92] synthetisiert. Der Chlorid-verbrückte Iridium-Komplex $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (1 eq, 0,11 g, 0,10 mmol) und 2,2'-Bipyridin (2 eq, 0,034 g, 0,22 mmol) werden in Ethylenglycol (5 ml) 15 h bei 150°C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird Wasser (90 ml) dazugegeben und mit Diethylether gewaschen (3 x 50 ml). Die wässrige Phase wird durch ein Eisbad gekühlt und durch Zugabe von NH_4PF_6 (1 g in 10 ml Wasser) wird das Produkt gefällt. Der erhaltene gelbe Feststoff wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Acetonitril Lösung in Form gelber Kristalle rekristallisiert. Ausbeute: (0,14 g, 0,18 mmol), 90 %.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 6,32 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7,60$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,30$ Hz, 2H, H^2), 6,95 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, 2H, H^3), 7,03-7,10 (m, 2H, H^4 , H^{10}), 7,53 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, 2H, H^{15}), 7,63 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 5,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0,7$ Hz, 2H, H^{11}), 7,83 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,0$ Hz, 2H, H^5), 7,87 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, 2H, H^9), 8,02 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0,7$ Hz, 2H, H^{14}),

8,09 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1,1$ Hz, 2H, H^8), 8,15 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,6$ Hz, 2H, H^{16}), 8,55 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1,0$ Hz, 2H, H^{17}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 120,0 (2C, C^8), 122,5 (2C, C^4), 123,5 (2C, C^{10}), 124,6 (2C, C^{17}), 124,9 (2C, C^5), 128,4 (2C, C^{15}), 130,4 (2C, C^3), 131,5 (2C, C^2), 138,5 (2C, C^9), 139,3 (2C, C^{16}), 144,1 (2C, C^6), 149,2 (2C, C^{11}), 150,3 (2C, C^1), 150,6 (2C, C^{14}), 155,8 (2C, C^{18}), 167,5 (2C, C^7).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50,7 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 208,7 (s, 2N, N^{12}), 246,5 (s, 2N, N^{13}).

MS-ESI-pos (CH_3CN), m/z : 657,31 [M-PF_6] $^+$.

EA: Berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{IrN}_4\text{P}$: C, 49,76; H, 3,70; N, 6,63.

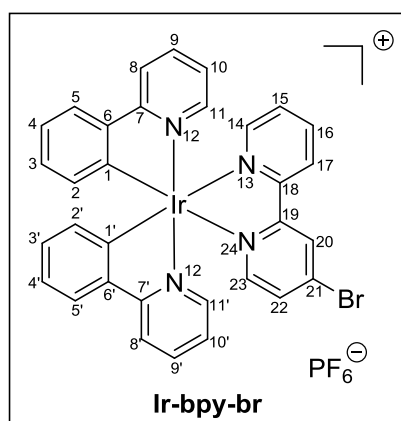
Gefunden: C, 46,91; H, 3,34; N, 7,00.

UV/Vis (CH_3CN , λ_{abs} [nm] (ϵ_{max} [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 192 (87865), 254 (47623), 267 (45138), 300 (24102), 312 (19930), 338 (8916), 380 (5603), 470 (606).

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{abs} [nm] (ϵ_{max} [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 256 (46707), 270 (45890), 312 (21325), 383 (7348), 416 (4154).

13.4.4 Synthese von Ir-bpy-br

Der Dimer $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (1 eq, 0,30 g, 0,28 mmol) und 4-Brom-2,2'-Bipyridin bpy-br (2 eq, 0,13 g, 0,56 mmol) werden in Ethylenglycol (14 ml) für 3 Tage bei 150°C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird Wasser (50 ml) und Diethylether (130 ml) dazugegeben. Die organische Phase wird mit Wasser (50 ml) reextrahiert. Die wässrige Phase wird durch ein Eisbad gekühlt und durch Zugabe von NH_4PF_6 (2,5 g in 25 ml Wasser) wird das Produkt gefällt. Der erhaltene gelbe Feststoff wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: (0,46 g, 0,52 mmol), 94 %.



¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 6,29 (ddd, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 2H, H², H^{2'}), 6,94 (ddd, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ³J_{HH} = 7,3 Hz, ⁴J_{HH} = 1,1 Hz, 2H, H³, H^{3'}), 7,04 - 7,09 (m, 4H, H⁴, H^{4'}, H¹⁰, H^{10'}), 7,55 (ddd, ³J_{HH} = 5,5 Hz, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ⁴J_{HH} = 1,4 Hz, 1H, H¹⁵), 7,62, 7,67 (ddd, ³J_{HH} = 5,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,6 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 2H, H¹¹, H^{11'}), 7,70 (dd, ³J_{HH} = 5,9 Hz, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, 1H, H²²), 7,80 (d, ³J_{HH} = 5,9 Hz, 1H, H²³), 7,83 (d, ³J_{HH} = 7,7 Hz, 2H, H⁵, H^{5'}), 7,86-7,91 (m, 2H, H⁹, H^{9'}), 8,02

(ddd, ³J_{HH} = 5,5 Hz, ⁴J_{HH} = 1,6 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 2H, H¹⁴), 8,07 - 8,10 (m, 2H, H⁸, H^{8'}), 8,16 (ddd, ³J_{HH} = 8,4 Hz, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ⁴J_{HH} = 1,6 Hz, 2H, H¹⁶), 8,55 (ddd, ³J_{HH} = 8,4 Hz, ³J_{HH} = 1,4 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 2H, H¹⁷), 8,77 (d, ⁴J_{HH} = 1,9 Hz, 2H, H²⁰).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 119,9 (2C, C⁸), 122,6 (2C, C⁴), 123,5 (2C, C¹⁰), 124,9 (2C, C⁵), 125,1 (1C, C¹⁷), 128,2 (1C, C²⁰), 128,9 (1C, C¹⁵), 130,4 (2C, C³), 131,4 (2C, C²), 131,5 (1C, C²²), 135,6 (1C, C²¹), 138,6 (2C, C⁹), 139,4 (1C, C¹⁶), 144,1 (2C, C⁶), 149,3 (2C, C¹¹), 149,8 (2C, C¹), 150,8 (1C, C¹⁴), 151,0 (1C, C²³), 154,7 (1C, C¹⁸), 157,1 (1C, C¹⁹), 167,5 (2C, C⁷).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 208,7 (s, 2N, N¹²), 242,1 (s, 1N, N²⁴), 246,9 (s, 1N, N¹³).

MS-ESI-pos (CH₃CN), m/z: 735,0726 [M-PF₆]⁺.

EA: Berechnet für C₃₂H₂₃BrF₆IrN₄P: C, 43,64; H, 2,63; N, 6,36.

Gefunden: C, 43,35; H, 2,88; N, 6,24.

UV/Vis (CH₃CN, λ_{abs} [nm] (ε_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]): 196 (68069), 212 (49775), 254 (49648), 267 (46955), 311 (20752), 380 (6952), 414 (3354), 470 (855).

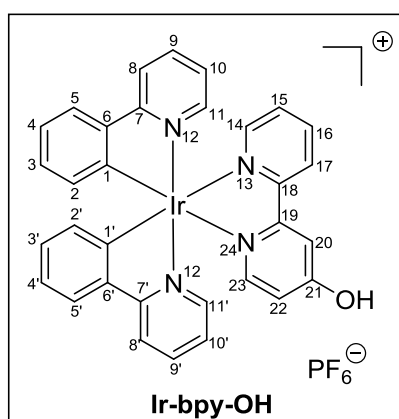
UV/Vis (CH₂Cl₂, λ_{abs} [nm] (ε_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]): 256 (76682), 270 (73871), 312 (32608), 369 (12292), 387 (11648), 417 (5663).

IR (ATR, ν̄ [cm⁻¹]): 2358w, 2329w, 1606w, 1583m, 1477m, 1436w, 1417w, 1394w, 1313w, 1269w, 1228w, 1164w, 1062w, 1031w, 825s, 788m, 763s, 734s, 702m, 669w, 628w.

13.4.5 Synthese von Ir-bpy-OH

Der bimetalle Iridiumkomplex [Ir(ppy)₂Cl]₂ (1 eq, 0,15 g, 0,14 mmol) und der Ligand [2,2'-Bipyridin]-4-OI bpy-OH (2 eq, 0,05 g, 0,28 mmol) werden in Ethylenglycol (15 ml) vorgelegt und für 4 Tage bei 150°C erhitzt. Zu der erhaltenen schwarzen Lösung wird Wasser (50 ml) und DCM (50 ml) hinzugefügt. Die wässrige Phase wird mit DCM

extrahiert (3 x 30 ml). Um einen Anionenaustausch zu erzielen wird eine wässrige Lösung von NH_4PF_6 (1,5 g in 15 ml Wasser) zu der organischen Phase gegeben und es wird einige Minuten gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und bis zur Trockene einrotiert. Das Produkt wird aufgereinigt durch Diffusion von Diethylther in eine gesättigte Acetonitril-Lösung. Das Produkt wird als gelber Feststoff gewonnen. Ausbeute: (0,11 g, 1,42 mmol), 51 %.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 6,33, 6,38 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7,60$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,30$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0,4$ Hz, 2H, H^2 , $\text{H}^{2'}$), 6,93 - 6,99 (m, 3H, H^{22} , H^3 , $\text{H}^{3'}$), 6,99 - 7,07 (m, 2H, H^{10} , $\text{H}^{10'}$), 7,07-7,12 (m, 2H, H^4 , $\text{H}^{4'}$), 7,43 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, 2H, H^{15}), 7,52, 7,63 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 5,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0,7$ Hz, 2H, H^{11} , $\text{H}^{11'}$), 7,70 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz, 1H, H^{23}), 7,77 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0,7$ Hz, 2H, H^5 , $\text{H}^{5'}$), 7,79 - 7,84 (m, 2H, H^9 , $\text{H}^{9'}$), 7,96 - 8,00 (m, 2H,

H^8 , $\text{H}^{8'}$), 8,03 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0,8$ Hz, 1H, H^{14}), 8,09 - 8,13 (m, 2H, H^{16} , H^{20}), 8,46 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0,8$ Hz, 1H, H^{17}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 112,6 (1C, C^{20}), 116,1 (1C, C^{22}), 119,7 (2C, C^8), 122,5, 123,2 (4C, C^4 , C^{10}), 124,2 (1C, C^{17}), 124,8 (2C, C^5), 127,9 (1C, C^{15}), 130,6 (2C, C^3), 131,6, 131,8 (2C, C^2), 138,0 (2C, C^9), 139,1 (1C, C^{16}), 143,6, 143,9 (2C, C^6), 148,3, 148,6 (2C, C^{11}), 150,2 (2C, C^1), 150,5 (1C, C^{14}), 151,4 (1C, C^{23}), 156,3 (1C, C^{18}), 156,9 (1C, C^{19}), 166,4 (1C, C^{21}), 167,8 (2C, C^7).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50,7 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 210,1 (s, 2N, N^{12}), 220,9 (s, 1N, N^{24}), 248,0 (s, 1N, N^{13}).

MS-ESI-pos (CH_3CN), m/z : 673,1579 [M-PF_6] $^+$.

EA: Berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{IrN}_4\text{PO}$: C, 47,00; H, 2,96; N, 6,85.

Gefunden: C, 47,54; H, 3,83; N, 6,02.

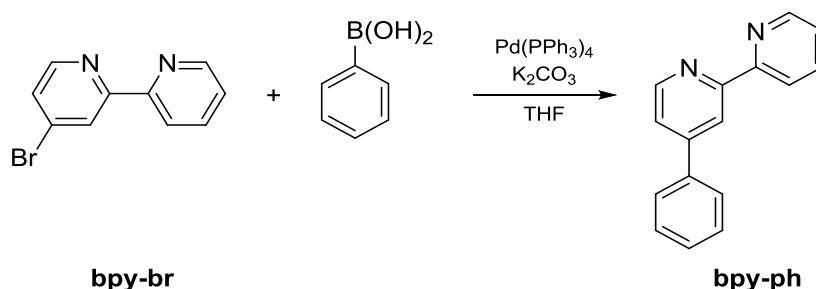
UV/Vis (CH_3CN , λ_{abs} [nm] (ϵ_{max} [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 192 (64648), 258 (42546), 304 (17097), 343 (7293), 387 (4534), 471 (341).

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{abs} [nm] (ϵ_{max} [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 260 (67776), 307 (28064), 342 (12489), 382 (8028), 417 (4850).

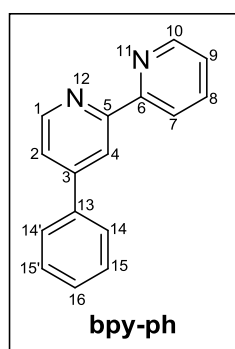
IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2360w, 2339w, 1606m, 1581m, 1560w, 1477s, 1456w, 1438m, 1417m, 1226m, 1161w, 1062m, 1022m, 835s, 788m, 754s, 729s, 669w, 628m.

13.4.6 Synthese von Ir-bpy-ph

13.4.6.1 Synthese von bpy-ph



Der Ligand 4-Phenyl-2,2'-Bipyridin **bpy-ph** ist literaturbekannt und wurde nach einer Vorschrift von HARIHARAN *et al.*^[210] synthetisiert. Ausbeute: 76 %.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,32 (ddd, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ³J_{HH} = 4,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,0 Hz, 1H, H⁹), 7,42 – 7,47 (m, 1H, H¹⁶), 7,47 – 7,52 (m, 2H, H¹⁵), 7,54 (dd, ³J_{HH} = 5,1 Hz, ⁴J_{HH} = 1,9 Hz, 1H, H²), 7,75 – 7,79 (m, 2H, H¹⁴), 7,83 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,9 Hz, 1H, H⁸), 8,46 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,4 Hz, ⁵J_{HH} = 1,0 Hz, 1H, H⁷), 8,69 (dd, ⁴J_{HH} = 1,9 Hz, ⁵J_{HH} = 0,8 Hz, 1H, H⁴), 8,70 – 8,74 (m, 2H, H¹⁰, H¹).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 119,2 (1C, C⁴), 121,4 (1C, C⁷), 121,8 (1C, C²), 123,9 (1C, C⁹), 127,3 (2C, C¹⁴), 129,1, 129,2 (3C, C¹⁵, C¹⁶), 137,1 (1C, C⁸), 138,5 (1C, C¹³), 149,3 (1C, C¹⁰), 149,5 (1C, C³), 149,8 (1C, C¹), 156,3 (1C, C⁵), 156,8 (1C, C⁶).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 299,6 (s, 1N, N¹²), 305,3 (s, 1N, N¹¹).

MS-ESI-pos (CH₃CN), m/z : 233,1070 [M+H]⁺.

EA: Berechnet für C₁₆H₁₂N₂: C, 82,73; H, 5,21; N, 12,06.

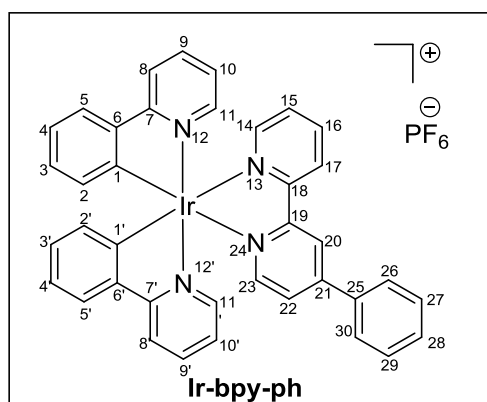
Gefunden: C, 81,68; H, 6,29; N, 10,53.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3052w, 2956w, 2919w, 2854w, 2360w, 2339w, 1596w, 1579m, 1542m, 1504w, 1456s, 1386m, 1270w, 1255w, 1184w, 1151w, 1120w, 1097w, 964w, 906w, 892w, 850w, 817w, 794m, 757s, 732s, 684s, 661m, 615m.

13.4.6.2 Synthese von Ir-bpy-ph

Der Iridium-Komplex [(Ir(ppy)₂Cl)₂] (1 eq, 0,23 g, 0,22 mmol) und der Ligand 4-Phenyl-2,2'-Bipyridin bpy-ph (2 eq, 0,1 g, 0,43 mmol) werden in Ethylenglycol (15 ml) bei 150°C über Nacht erhitzt. Die entstandene klare gelbe Lösung wird nach dem Abkühlen mit Wasser (50 ml) und Diethylether (50 ml) vermischt. Die wässrige Phase wird abgetrennt

und erneut mit Diethylether gewaschen (2 x 50 ml). Unter Eiskühlung wird durch Zugabe von einer NH_4PF_6 Lösung (2 g in 10 ml Wasser) zu der wässrigen Phase das Produkt als gelber Feststoff ausgefällt. Das erhaltene Produkt wird durch Säulen über Kieselgel mit Acetonitril und einer gesättigten KNO_3 Lösung im Verhältnis 50:1 aufgereinigt. Nach dem Säulen wird die Produktfraktion vollständig einrotiert und erneut in DCM gelöst. Durch Zugabe von NH_4PF_6 (2 g in 20 ml Wasser) wird ein erneut ein Anionenaustausch erzielt. Die organische Phase wird abgetrennt und vollständig einrotiert. Der Iridiumkomplex wird als gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: (0,20 g, 0,23 mmol), 54 %.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 6,34 – 6,37 (m, 2H, H^2 , H^2), 6,93 – 6,99 (m, 2H, H^3 , H^3), 7,00 – 7,04 (m, 2H, H^{10} , H^{10}), 7,07 – 7,12 (m, 2H, H^4 , H^4), 7,49 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, 1H, H^{15}), 7,54 – 7,64 (m, 5H, H^{11} , H^{11} , H^{27} , H^{28} , H^{29}), 7,65 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,9$ Hz, 1H, H^{22}), 7,75 – 7,78 (m, 2H, H^5 , H^5), 7,78 – 7,82 (m, 4H, H^9 , H^9 , H^{26} , H^{30}), 7,96 – 8,00 (m, 2H, H^8 , H^8), 8,03

(dd, $^3J_{\text{HH}} = 5,8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0,6$ Hz, 1H, H^{23}), 8,06 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 5,4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,6$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0,7$ Hz, 1H, H^{14}), 8,17 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,6$ Hz, 1H, H^{16}), 8,61 – 8,65 (m, 2H, H^{17} , H^{20}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 120,2, 120,3 (2C, C^8 , C^8), 122,4 (1C, C^{20}), 123,1 (2C, C^4 , C^4), 123,7 (2C, C^{10} , C^{10}), 125,0 (1C, C^{17}), 125,3 (2C, C^5 , C^5), 126,2 (1C, C^{22}), 127,7 (2C, C^{26} , C^{30}), 128,8 (1C, C^{15}), 130,1 (2C, C^{27} , C^{29}), 131,1 (2C, C^3 , C^3), 131,3 (1C, C^{28}), 132,1 (2C, C^2 , C^2), 135,9 (1C, C^{25}), 138,6 (2C, C^9 , C^9), 139,8 (1C, C^{16}), 144,1 (2C, C^6 , C^6), 148,9 (2C, C^{11} , C^{11}), 150,3, 150,5 (2C, C^1 , C^1), 151,2 (2C, C^{14} , C^{23}), 152,0 (1C, C^{21}), 156,1 (1C, C^{18}), 156,5 (1C, C^{19}), 168,2 (2C, C^7 , C^7).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50,7 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 209,8 (s, 2N, N^{12}), 240,6 (s, 1N, N^{24}), 247,5 (s, 1N, N^{13}).

MS-ESI-pos (CH_3CN): 733,1942 [M-PF_6] $^+$.

EA: Berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{IrN}_4\text{P}$: C, 51,99; H, 3,22; N, 6,38.

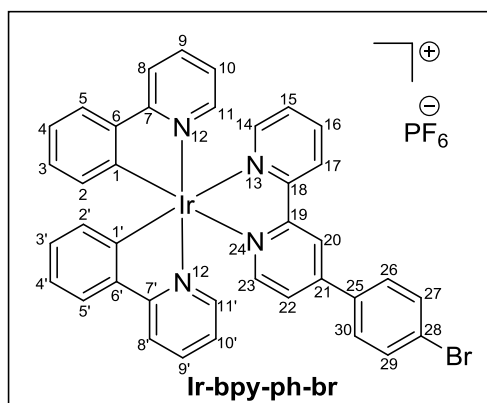
Gefunden: C, 51,27; H, 3,45; N, 6,38.

UV/Vis (CH_3CN , λ_{abs} [nm] (ϵ_{max} [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 194 (79526), 256 (49805), 268 (50829), 316 (20349), 379 (7061), 416 (2772), 471 (609).

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2360w, 2343w, 1604m, 1581w, 1473m, 1438w, 1409w, 1269w, 1161w, 1062w, 1029w, 835s, 823s, 788m, 761s, 740m, 730m, 692m, 669w, 626w.

13.4.7 Synthese von Ir-bpy-ph-br

[[Ir(ppy)₂Cl]₂] (1 eq, 0,17 g, 0,16 mmol) und 4-(4-Bromphenyl)-2,2'-Bipyridin (2 eq, 0,1 g, 0,32 mmol) werden in Ethylenglycol (7 ml) und DCM (5 ml) bei 100°C über Nacht erhitzt. Das Produkt wird mit DCM extrahiert, bis die Ethylenglycol-Phase nahezu farblos ist. Die organische Phase wird einrotiert. Das erhaltene Produkt wird durch Säulen über Kieselgel mit Acetonitril und einer gesättigten KNO₃ Lösung im Verhältnis 30:1 aufgereinigt. Nach dem Säulen wird die Produktfraktion vollständig einrotiert und erneut in DCM gelöst. Durch Zugabe von NH₄PF₆ (1 g in 10 ml Wasser) wird ein Anionenaustausch erzielt. Die organische Phase wird abgetrennt und vollständig einrotiert. Der Iridiumkomplex wird als gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: (0,26 g, 2,7 mmol), 83 %.



¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 6,36 – 6,40 (m, 2H, H², H²), 6,98 – 7,02 (m, 2H, H³, H³), 7,04 – 7,08 (m, 2H, H¹⁰, H¹⁰), 7,10 – 7,15 (m, 2H, H⁴, H⁴), 7,52 (ddd, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ³J_{HH} = 5,5 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, 1H, H¹⁵), 7,57 (ddd, ³J_{HH} = 5,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,6 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 1H, H^{11/11'}), 7,63 – 7,66 (m, 2H, H^{11/11'}, H²²), 7,72 – 7,78 (m, 4H, H²⁵, H²⁷, H²⁹, H³⁰), 7,78 – 7,81 (m, 2H, H⁵, H⁵), 7,81 – 7,85 (m, 2H, H⁹, H⁹), 8,00 – 8,03

(m, 2H, H⁸, H⁸), 8,07 (dd, ³J_{HH} = 5,6 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 1H, H²³), 8,09 (ddd, ³J_{HH} = 5,5 Hz, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 1H, H¹⁴), 8,20 (ddd, ³J_{HH} = 8,2 Hz, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ⁴J_{HH} = 1,6 Hz, 1H, H¹⁶), 8,69 (d, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, 1H, H²⁰), 8,72 (ddd, ³J_{HH} = 8,2 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 1H, H¹⁷).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 119,8 (2C, C⁸), 121,9 (1C, C²⁰), 122,7 (2C, C⁴), 123,3 (2C, C¹⁰), 124,9 (2C, C⁵), 125,5, 125,6 (2C, C¹⁷, C²²), 128,4 (1C, C¹⁵), 128,9, 132,8 (4C, C²⁶, C²⁷, C²⁸, C²⁹), 130,7 (2C, C³), 131,6 (2C, C²), 134,4 (1C, C²⁵), 138,2 (2C, C⁹), 139,5 (1C, C¹⁶), 143,7 (2C, C⁶), 148,6 (2C, C¹¹), 149,8, 150,0, 150,3 (3C, C¹, C²¹, C²⁸), 150,7 (1C, C²³), 150,8 (1C, C¹⁴), 155,6 (1C, C¹⁸), 156,4 (1C, C¹⁹), 167,5 (2C, C⁷).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 210,0 (s, 2N, N¹²), 242,3 (s, 1N, N²⁴), 246,3 (s, 1N, N¹³).

MS-ESI-pos (CH₃CN): 811,1061 [M-PF₆]⁺.

EA: Berechnet für C₃₈H₂₇BrF₆IrN₄P: C, 47,71; H, 2,84; N, 5,86.

Gefunden: C, 46,59; H, 3,22; N, 5,84.

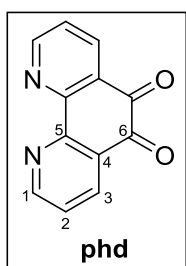
UV/Vis (CH₃CN, λ_{abs} [nm] (ε_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]): 195 (87062), 257 (55894), 268 (55865), 290 (45414), 317 (24192), 380 (8460), 415 (3470), 476 (978).

UV/Vis (CD_2Cl_2 , λ_{abs} [nm] (ϵ_{max} [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 271 (33665), 296 (27059), 317 (17811), 366 (7464), 386 (6676), 419 (3166).

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2921w, 2850w, 2360w, 2341w, 1606w, 1579w, 1475m, 1438w, 1415w, 1390w, 1311w, 1269w, 1226w, 1162w, 1062w, 1031w, 1008w, 910w, 894w, 837s, 811s, 790m, 759m, 732m, 669w, 630w.

13.4.8 Synthese von phd, dpq, dppz, dppz-br, dppz-br₂, dppz-ph, dppz-ph₂

Die Darstellung von **phd**^[211] sowie der Liganden Dipyrido[3,2-d':2',3'-f]Quinoxalin **dpq**^[132] und Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]Phenazin **dppz**^[133] ist in der Literatur beschrieben. Die Liganden **dppz-br**^[134] und **dppz-br₂**^[135] werden ebenfalls nach Literaturangaben synthetisiert. Der Ligand **dppz-ph₂**^[135] wird nach Literaturvorschrift durch eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von **dppz-br₂** mit Phenylboronsäure erhalten. Für die literaturbekannten Verbindungen werden keine Synthesevorschriften angegeben. Zum Nachweis der Reinheit der gewonnenen Produkte sind jedoch die analytischen Daten aller Verbindungen angegeben.



Ausbeute: 65 %.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 7,68 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4,6$ Hz, 2H, H²), 8,40 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,8$ Hz, 2H, H³), 9,00 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4,6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,8$ Hz, 1H, H¹).

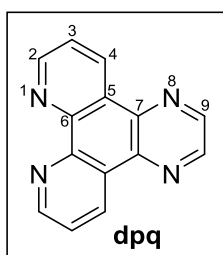
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 125,7 (2C, C²), 129,5 (2C, C⁴), 136,2 (2C, C³), 152,8 (2C, C⁵), 154,8 (2C, C¹), 178,3 (2C, C⁶).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 313,0 (s, 2N, N⁷).

MS-ESI-pos (MeOH+Säure), m/z: 211,0511 [M+H]⁺.

EA: Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$: C, 68.57; H, 2.88; N, 13.33.

Gefunden: C, 68.05; H, 3.04; N, 13.16.



Ausbeute: 65 %.

¹H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7,84 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4,3$ Hz, 2H, H³), 9,04 (s, 2H, H⁹), 9,28 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4,3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,8$ Hz, 2H, H²), 9,55 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,8$ Hz, 2H, H⁴).

¹³C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 123,9 (2C, C³), 127,1 (2C, C⁵), 132,9 (2C, C⁴), 140,6 (2C, C⁷), 144,7 (2C, C⁹), 147,6 (2C, C⁶),

152,1 (2C, C²).

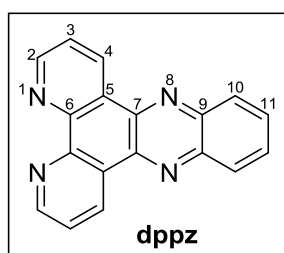
¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 308,0 (s, 2N, N¹), 321,3 (s, 1N, N⁸).

MS-ESI-pos (CH₃CN), m/z: 233,0835 [M+H]⁺, 255,0656 (23) [M+Na]⁺.

EA: Berechnet für C₁₄H₈N₄: C, 72,40; H, 3,47; N, 24,12.

Gefunden: C, 72,25; H, 3,81; N, 22,99.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2358w, 2339w, 1581w, 1581m, 1517w, 1486w, 1465m, 1423w, 1388s, 1334w, 1301w, 1207m, 1116w, 1076m, 1049w, 869w, 811m, 804s, 738s, 703w, 684m, 619m.



Ausbeute: 97 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,79 (dd, ³J_{HH} = 8,1 Hz, ³J_{HH} = 4,4 Hz, 2H, H³), 7,90 - 7,94 (m, 2H, H¹¹), 8,34 - 8,38 (m, 2H, H¹⁰), 9,27 (dd, ³J_{HH} = 4,4 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, 2H, H²), 9,65 (dd, ³J_{HH} = 8,1 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, 2H, H⁴).

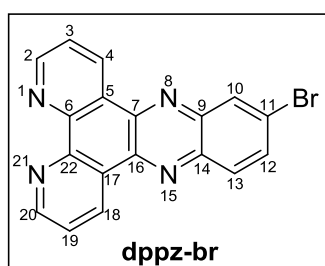
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 124,1 (2C, C³), 127,6 (2C, C⁵), 129,6 (2C, C¹⁰), 130,6 (2C, C¹¹), 133,8 (2C, C⁴), 141,2 (2C, C⁷), 142,5 (2C, C⁹), 148,5 (2C, C⁶), 152,6 (2C, C²).

¹⁵N NMR (50,7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 304,2 (s, 2N, N¹), 316,0 (s, 2N, N⁸).

MS-EI: m/z (%): 282,0965 (100) [M]⁺.

EA: Berechnet für C₁₈H₁₀N₄: C, 76,58; H, 3,57; N, 19,85.

Gefunden: C, 76,58; H, 3,95; N, 19,79.



Ausbeute: 99 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,77 (dd, ³J_{HH} = 8,1 Hz, ³J_{HH} = 4,4 Hz, 2H, H³, H¹⁹), 7,96 (dd, ³J_{HH} = 9,0 Hz, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, 1H, H¹²), 8,17 (d, ³J_{HH} = 9,0 Hz, 1H, H¹³), 8,51 (d, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, 1H, H¹⁰), 9,27 (dd, ³J_{HH} = 4,4 Hz, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, 2H, H², H²⁰), 9,52 - 9,56 (m, 2H, H⁴, H¹⁸).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 124,2 (2C, C³, C¹⁹), 124,9 (1C, C¹¹), 127,2, 127,3 (2C, C⁵, C¹⁷), 130,8 (1C, C¹³), 131,7 (1C, C¹⁰), 133,8, 133,9 (2C, C⁴, C¹⁸), 134,3 (1C, C¹²), 141,1 (1C, C¹⁴), 141,3, 141,7 (2C, C⁷, C¹⁶), 142,8 (1C, C⁹), 148,4, 148,6 (2C, C⁶, C²²), 152,8, 152,9 (2C, C², C²⁰).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 304,6 (s, 2N, N¹, N²¹), 313,6 (s, 1N, N⁸), 315,9 (s, 1N, N¹⁵).

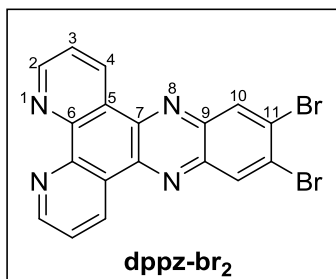
MS-ESI-pos (CH₃OH), m/z: 361,0101 [M+H]⁺.

EA: Berechnet für C₁₈H₉N₄Br: C, 59,86; H, 2,51; N, 15,51.

Gefunden:

C, 59,77; H, 2,64; N, 15,25.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2362w, 2339w, 1608w, 1583m, 1569m, 1473s, 1442m, 1400s, 1355s, 1321m, 1301w, 1207m, 1122w, 1110w, 1068m, 1051m, 1047w, 1029m, 914m, 881w, 819s, 806m, 779w, 738s, 721m, 617m.



Ausbeute: 90 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,72 (dd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ³J_{HH} = 4,4 Hz, 2H, H³), 8,52 (s, 2H, H¹⁰), 9,24 (dd, ³J_{HH} = 4,4 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, 2H, H²), 9,35 (dd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, 2H, H⁴).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 124,2 (2C, C³), 127,0 (2C, C⁵), 127,6 (2C, C¹¹), 133,3 (2C, C¹⁰), 133,8 (2C, C⁴), 141,2 (2C, C⁹), 141,9 (2C, C⁷), 148,6 (2C, C⁶), 153,1 (2C, C²).

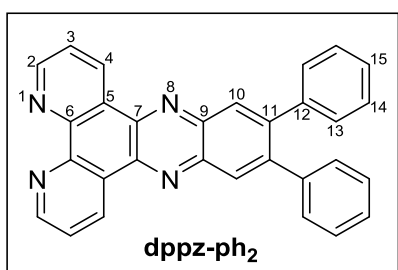
¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 305,4 (s, 2N, N¹), 314,1 (s, 2N, N⁸).

MS-ESI-pos (CH₃CN), m/z: 440,9175 [M+H]⁺.

EA: Berechnet für C₁₈H₈N₄Br₂: C, 49,12; H, 1,83; N, 12,73.

Gefunden: C, 49,12; H, 2,16; N, 12,65.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2360w, 2339w, 1585w, 1566w, 1467m, 1434m, 1392m, 1353m, 1203m, 1126w, 1110m, 1080m, 1027m, 931w, 879m, 844m, 829m, 806m, 781w, 740s, 626w, 611w.



Ausbeute: 30 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,26 (s, 10H, H¹³, H¹⁴, H¹⁵), 7,71 (dd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ³J_{HH} = 4,4 Hz, 2H, H³), 8,31 (s, 2H, H¹⁰), 9,20 (dd, ³J_{HH} = 4,4 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, 2H, H²), 9,54 (dd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, 2H, H⁴).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 124,1 (2C, C³), 127,5 (2C, C¹⁵), 127,6 (2C, C⁵), 128,1, 129,9 (8C, C¹³, C¹⁴), 130,4 (2C, C¹⁰), 133,7 (2C, C⁴), 140,1 (2C, C¹²), 141,4 (2C, C⁷), 141,8 (2C, C⁹), 144,4 (2C, C¹¹), 148,4 (2C, C⁶), 152,5 (2C, C²).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 304,3 (s, 2N, N¹), 314,7 (s, 2N, N⁸).

MS-ESI-pos (CH₃OH+Säure), m/z: 435,1613 [M+H]⁺.

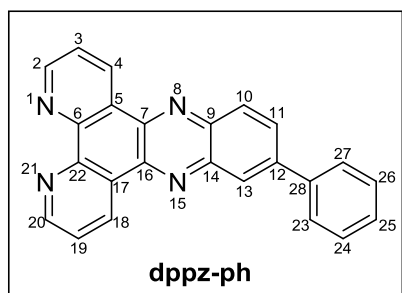
EA: Berechnet für C₃₀H₁₈N₄: C, 82,93; H, 4,18; N, 12,89.

Gefunden: C, 81,88; H, 4,34; N, 12,72.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3049w, 2921m, 2852w, 2360w, 2341w, 1573w, 1469m, 1436m, 1400m, 1357m, 1207w, 1114m, 1072m, 1031w, 1081w, 881m, 811m, 773m, 754m, 740s, 705s, 615w.

Synthese von dppz-ph

Die Reaktion wird unter sauerstofffreien Bedingungen durchgeführt. 11-Brom-Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]Phenazin dppz-br (1 eq, 1,2 g, 3,4 mmol), Phenylboronsäure (1 eq, 0,4 g, 3,4 mmol), der Katalysator [1,1'-Bis(Diphenylphosphino)Ferrocene]-Dichloropalladium, Pd(dppf)Cl₂ (5 mol %, 0,12 g, 0,2 mmol) und K₂CO₃ (5 eq, 2,4 g, 17 mmol) werden in trockenem Toluol (50 ml), Ethanol (12,5 ml) und entgastem Wasser (25 ml) 5 Tage refluxiert. Nach der Reaktionszeit wird die organische Phase abgetrennt und bis zur Trockene einrotiert. Der Rückstand wird in Chloroform refluxiert, heiß filtriert und das Filtrat wird einrotiert um das Produkt zu erhalten. Ausbeute: (0,72 g, 2,00 mmol) 59 %.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,43 - 7,48 (m, 1H, H²⁵), 7,51 - 7,57 (m, 2H, H²⁴, H²⁶), 7,65 - 7,69 (m, 2H, H³, H¹⁹), 7,78 - 7,82 (m, 2H, H²³, H²⁷), 8,10 (dd, ³J_{HH} = 8,8 Hz, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, 1H, H¹¹), 8,22 (dd, ³J_{HH} = 8,8 Hz, ⁵J_{HH} = 0,4 Hz, 1H, H¹⁰), 8,36 (dd, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, ⁵J_{HH} = 0,4 Hz, 1H, H¹³), 9,18 - 9,20 (m, 2H, H², H²⁰), 9,41 - 9,44 (m, 2H, H⁴, H¹⁸).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 124,1 (2C, C³, C¹⁹), 126,6 (1C, C¹³), 127,6 (2C, C²³, C²⁷), 127,6, 127,7 (2C, C⁵, C¹⁷), 128,5 (1C, C²⁵), 129,2 (2C, C²⁴, C²⁶), 129,8 (1C, C¹⁰), 130,6 (1C, C¹¹), 133,7, (2C, C⁴, C¹⁸), 139,5 (1C, C²⁸), 141,0 (1C, C⁹), 141,6 (2C, C⁷, C¹⁶), 141,9 (1C, C¹⁴), 143,4 (1C, C¹²), 148,4, 148,5 (2C, C⁶, C²²), 152,5 (2C, C², C²⁰).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 304,9 (s, 2N, N¹, N²¹), 315,2 (s, 2N, N⁸, N¹⁵).

MS-EI: m/z (%): 358,1005 (100) [M]⁺.

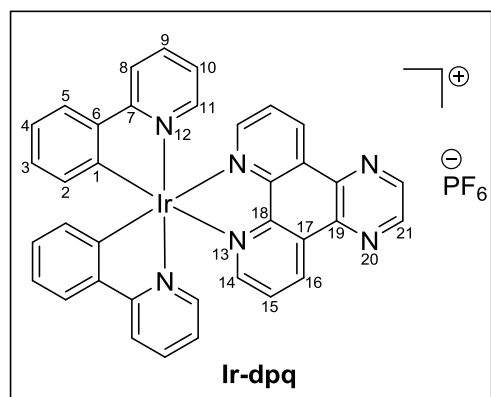
EA: Berechnet für C₂₄H₁₄N₄: C, 80,43; H, 3,94; N, 15,63.

Gefunden: C, 75,17; H, 4,37; N, 14,42.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2360w, 2341w, 1621w, 1573w, 1485m, 1434w, 1402m, 1359m, 1323w, 1261w, 1215w, 1124w, 1072m, 1029w, 883w, 844m, 833w, 810m, 757m, 740s, 692m, 636w, 615w.

13.4.9 Synthese von Ir-dpq

Der Komplex wird nach der unter **Kap. 13.4.1** beschriebenen allgemeinen Vorschrift synthetisiert. Ausbeute: 81 %.



¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 6,40 (ddd, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, ⁵J_{HH} = 0,5 Hz, 2H, H²), 6,88 (ddd, ³J_{HH} = 7,5 Hz, ³J_{HH} = 5,9 Hz, ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, 2H, H¹⁰), 6,99 (ddd, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ³J_{HH} = 7,5 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 2H, H³), 7,11 (ddd, ³J_{HH} = 7,8 Hz, ³J_{HH} = 7,5 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 2H, H⁴), 7,53 (ddd, ³J_{HH} = 5,9 Hz, ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, ⁵J_{HH} = 0,8 Hz, 2H, H¹¹), 7,80 (ddd, ³J_{HH} = 8,4 Hz, ³J_{HH} = 7,5 Hz, ⁴J_{HH} = 1,5

Hz, 2H, H⁹), 7,86 (dd, ³J_{HH} = 7,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 2H, H⁵), 7,99 (dd, ³J_{HH} = 8,3 Hz, ³J_{HH} = 5,1 Hz, 2H, H¹⁵), 8,08 (ddd, 8,4 Hz, ³J_{HH} = 1,5 Hz, ⁴J_{HH} = 0,8 Hz, 2H, H⁸), 8,41 (dd, ³J_{HH} = 5,1 Hz, ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, 2H, H¹⁴), 9,22 (s, 2H, H²¹), 9,65 (dd, ³J_{HH} = 8,3 Hz, ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, 2H, H¹⁶).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 119,9 (2C, C⁸), 122,7 (2C, C⁴), 123,4 (2C, C¹⁰), 124,9 (2C, C⁵), 127,9 (2C, C¹⁵), 130,4 (2C, C³), 130,6 (2C, C¹⁷), 131,7 (2C, C²), 135,0 (2C, C¹⁶), 138,6 (2C, C⁹), 139,8 (2C, C¹⁹), 144,3 (2C, C⁶), 146,8 (2C, C²¹), 149,5 (2C, C¹⁸), 149,5 (4C, C¹), 149,6 (4C, C¹¹), 152,5 (2C, C¹⁴), 167,5 (2C, C⁷).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 208,9 (s, 2N, N¹²), 243,2 (s, 2N, N¹³), 321,9 (s, 2N, N²⁰).

MS-ESI-pos (CH₃CN), m/z: 733,1678 [M-PF₆]⁺.

EA: Berechnet für C₃₆H₂₄F₆IrN₆P: C, 49,26; H, 2,76; N, 9,57.

Gefunden: C, 48,68; H, 3,13; N, 9,70.

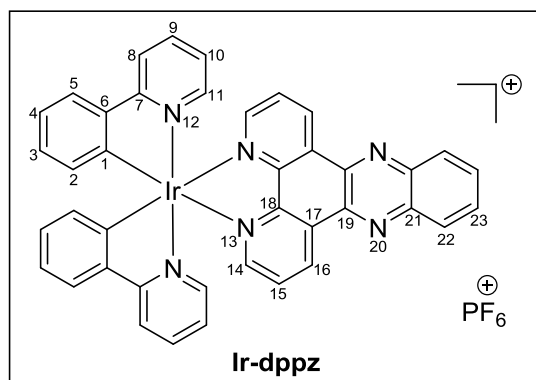
UV/Vis (CH₃CN, λ_{abs} [nm] (ε_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]): 193 (91486), 257 (91414), 291 (42763), 378 (8762), 471 (964).

UV/Vis (CD₂Cl₂, λ_{abs} [nm] (ε_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]): 258 (76582), 293 (35890), 361 (8902), 386 (7567), 475 (920).

IR (ATR, ν̄ [cm⁻¹]): 2921w, 2850w, 2358w, 2341w, 1606w, 1581w, 1560w, 1477m, 1438w, 1421w, 1405w, 1386w, 1307w, 1267w, 1226w, 1209w, 1162w, 1124w, 1081w, 1058w, 1029m, 1006w, 877w, 835s, 754s, 729s, 669w, 628w, 609w.

13.4.10 Synthese von Ir-dppz

Der Komplex wird nach der unter **Kap. 13.4.1** beschriebenen allgemeinen Vorschrift synthetisiert. Ausbeute: 75 %.



¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 6,45 (ddd, ³J_{HH} = 7,5 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, ⁵J_{HH} = 0,5 Hz, 2H, H²), 6,97 (ddd, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ³J_{HH} = 5,9 Hz, ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, 2H, H¹⁰), 7,01 (ddd, ³J_{HH} = 7,5 Hz, ³J_{HH} = 7,5 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, 2H, H³), 7,13 (ddd, ³J_{HH} = 7,9 Hz, ³J_{HH} = 7,5 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 2H, H⁴), 7,68 (ddd, ³J_{HH} = 5,9 Hz, ⁴J_{HH} = 1,6 Hz, ⁵J_{HH}

= 0,8 Hz, 2H, H¹¹), 7,85 (ddd, ³J_{HH} = 8,5 Hz, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ⁴J_{HH} = 1,6 Hz, 2H, H⁹), 7,89 (dd, ³J_{HH} = 7,9 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, 2H, H⁵), 7,92 (dd, ³J_{HH} = 8,3 Hz, ³J_{HH} = 5,2 Hz, 2H, H¹⁵), 8,05-8,09 (m, 2H, H²³), 8,12 (ddd, 8,5 Hz, ³J_{HH} = 1,5 Hz, ⁴J_{HH} = 0,8 Hz, 2H, H⁸), 8,32-8,36 (m, 2H, H²²), 8,41 (dd, ³J_{HH} = 5,2 Hz, ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, 2H, H¹⁴), 9,58 (dd, ³J_{HH} = 8,3 Hz, ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, 2H, H¹⁶).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 119,9 (2C, C⁸), 122,8 (2C, C⁴), 123,5 (2C, C¹⁰), 125,0 (2C, C⁵), 128,2 (2C, C¹⁵), 129,5 (2C, C²²), 130,5 (2C, C³), 131,1 (2C, C¹⁷), 131,7 (2C, C²), 132,5 (2C, C²³), 135,0 (2C, C¹⁶), 138,6 (2C, C⁹), 139,7 (2C, C¹⁹), 142,6 (2C, C²¹), 144,3 (2C, C⁶), 149,5 (4C, C¹, C¹¹), 149,6 (2C, C¹⁸), 152,5 (2C, C¹⁴), 167,5 (2C, C⁷).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 209,1 (s, 2N, N¹²), 243,7 (s, 2N, N¹³), 318,8 (s, 2N, N²⁰).

MS-ESI-pos (CH₃CN), m/z: 783,1817 [M-PF₆]⁺.

EA: Berechnet für C₄₀H₂₆F₆IrN₆P: C, 51,78; H, 2,82; N, 9,06.

Gefunden: C, 51,76; H, 3,02; N, 9,03.

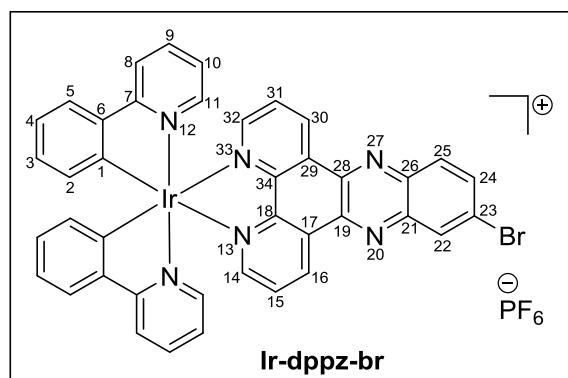
UV/Vis (CH₃CN, λ_{abs} [nm] (ε_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]): 194 (97757), 208 (75898) 275 (93899), 364 (18168), 385 (17914), 470 (1328).

UV/Vis (CD₂Cl₂, λ_{abs} [nm] (ε_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]): 281 (97045), 368 (20802), 390 (19505), 490 (1671).

IR (ATR, ν̄ [cm⁻¹]): 2360w, 2343w, 1606w, 1583w, 1477m, 1436w, 1419m, 1357w, 1340w, 1313w, 1267w, 1228w, 1162w, 1135w, 1076w, 1062w, 1049w, 1031w, 875w, 833s, 754s, 729s, 669w, 628w.

13.4.11 Synthese von Ir-dppz-br

Der Komplex wird nach der unter **Kap. 13.4.1** beschriebenen allgemeinen Vorschrift synthetisiert. Ausbeute: 95 %.



¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 6,42-6,45 (m, 2H, H²), 6,93-6,97 (m, 2H, H¹⁰), 7,00-7,05 (m, 2H, H³), 7,12-7,16 (m, 2H, H⁴), 7,63-7,67 (m, 2H, H¹¹), 7,82-7,87 (m, 2H, H⁹), 7,88-7,90 (m, 2H, H⁵), 7,99-8,03 (m, 2H, H¹⁵, H³¹), 8,10-8,14 (m, 2H, H⁸), 8,19 (dd, ³J_{HH} = 9,1 Hz, ⁴J_{HH} = 2,1 Hz, 1H, H²⁴), 8,34 (d, ³J_{HH} = 9,1 Hz, 1H,

H²⁵), 8,42-8,45 (m, 2H, H¹⁴, H³²), 8,62 (d, ⁴J_{HH} = 2,1 Hz, 2H, H²²), 9,68 (m, 2H, H³⁰, H¹⁶).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 119,9 (2C, C⁸), 122,8 (2C, C⁴), 123,4 (2C, C¹⁰), 125,0 (2C, C⁵), 126,3 (1C, C²³), 128,4 (2C, C¹⁵, C³¹), 130,5 (2C, C³), 130,9 (2C, C¹⁷, C²⁹), 131,2 (1C, C²⁵), 131,6 (1C, C²²), 131,7 (2C, C²), 135,1, 135,2 (2C, C¹⁶, C³⁰), 135,7 (1C, C²⁴), 138,6 (2C, C⁹), 140,2, 140,6 (2C, C¹⁹, C²⁸), 141,6 (1C, C²⁶), 143,0 (1C, C²¹), 144,3 (2C, C⁶), 149,4 (2C, C¹), 149,6 (2C, C¹¹), 149,8, 149,9 (2C, C¹⁸, C³⁴), 152,7, 152,8 (2C, C¹⁴, C³²), 167,5 (2C, C⁷).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 208,9 (s, 2N, N¹²), 244,2 (s, 2N, N¹³, N³³), 319,3 (s, 2N, N²⁰, N²⁷).

MS-ESI-pos (CH₃CN), m/z: 861,0967 [M-PF₆]⁺.

EA: Berechnet für C₄₀H₂₅BrF₆IrN₆P: C, 47,72; H, 2,50; N, 8,30.

Gefunden: C, 47,17; H, 2,86; N, 7,96.

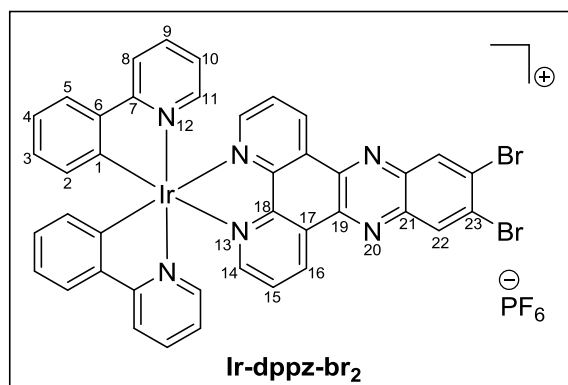
UV/Vis (CH₃CN, λ_{abs} [nm] (ϵ_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]): 193 (108750), 211 (66146), 277 (96042), 372 (20999), 391 (21272), 471 (1224).

UV/Vis (CD₂Cl₂, λ_{abs} [nm] (ϵ_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]): 255 (107330), 283 (163590), 377 (40157), 398 (39418), 487 (1731).

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2360w, 2343w, 1606w, 1581w, 1477m, 1438w, 1411w, 1355w, 1313w, 1267w, 1224w, 1162w, 1078w, 1064w, 1047w, 1029w, 918w, 833s, 754s, 729s, 669w, 628w.

13.4.12 Synthese von Ir-dppz-br₂

Der Komplex wird nach der unter **Kap. 13.4.1** beschriebenen allgemeinen Vorschrift synthetisiert. Ausbeute: 93 %.



¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 6,48 (ddd, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, ⁵J_{HH} = 0,35 Hz, 2H, H²), 6,96 (ddd, ³J_{HH} = 7,8 Hz, ³J_{HH} = 5,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 2H, H¹⁰), 7,06 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 2H, H³), 7,19 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, 2H, H⁴), 7,56 (ddd, ³J_{HH} =

5,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,6 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 2H, H¹¹), 7,81 (ddd, ³J_{HH} = 8,4 Hz, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,6 Hz, 2H, H⁹), 7,85 (dd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 2H, H⁵), 8,02 (dd, ³J_{HH} = 8,2 Hz, ³J_{HH} = 5,2 Hz, 2H, H¹⁵), 8,02-8,05 (m, 2H, H⁸), 8,48 (dd, ³J_{HH} = 5,2 Hz, ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, 2H, H¹⁴), 8,86 (s, 2H, H²²), 9,83 (dd, ³J_{HH} = 8,2 Hz, ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, 2H, H¹⁶).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 120,0 (2C, C⁸), 123,1 (2C, C⁴), 123,4 (2C, C¹⁰), 125,0 (2C, C⁵), 128,2 (2C, C¹⁵), 129,6 (2C, C²³), 130,8 (2C, C³), 130,9 (2C, C¹⁷), 131,8 (2C, C²), 133,6 (2C, C²²), 135,9 (2C, C¹⁶), 138,4 (2C, C⁹), 140,4 (2C, C¹⁹), 142,0 (2C, C²¹), 143,8 (2C, C⁶), 148,7 (2C, C¹¹), 148,8 (2C, C¹), 149,6 (2C, C¹⁸), 152,8 (2C, C¹⁴), 167,8 (2C, C⁷).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 208,4 (s, 2N, N¹²), 244,9 (s, 2N, N¹³), 318,0 (s, 2N, N²⁰).

MS-ESI-pos (CH₃CN), m/z: 941,0052 [M-PF₆]⁺

EA: Berechnet für C₄₀H₂₄Br₂F₆IrN₆P: C, 44,25; H, 2,23; N, 7,74.

Gefunden: C, 44,32; H, 3,10; N, 7,47.

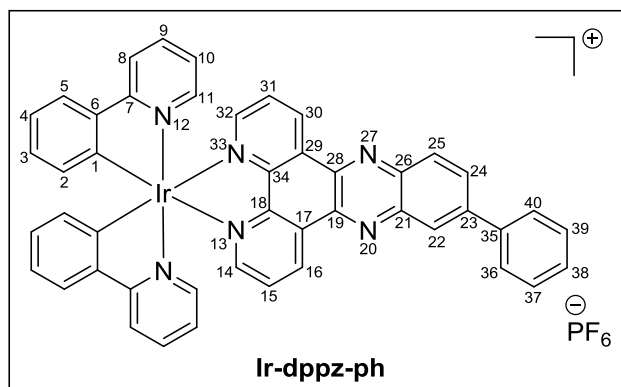
UV/Vis (CH₃CN, λ_{abs} [nm] (ε_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]): 193 (83619), 210 (58042), 254 (55657), 280 (84889), 377 (21010), 397 (20847), 472 (1132).

UV/Vis (CH₂Cl₂, λ_{abs} [nm] (ε_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]): 258 (59763), 286 (81988), 382 (22786), 402 (21254), 486 (1030).

IR (ATR, ν̃ [cm⁻¹]): 2360w, 2337w, 1606w, 1581w, 1477m, 1421m, 1355w, 1313w, 1265w, 1226w, 1209w, 1162w, 1122w, 1081m, 1062w, 1049w, 1031w, 877w, 831s, 754s, 729s, 669w, 628w.

13.4.13 Synthese von Ir-dppz-ph

Der Komplex wird nach der unter **Kap. 13.4.1** beschriebenen allgemeinen Vorschrift synthetisiert. Ausbeute: 74 %.



¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ (ppm)
 = 6,44 (ddd, ³J_{HH} = 7,53 Hz,
⁴J_{HH} = 1,7 Hz, ⁵J_{HH} = 0,4 Hz, 2H, H²),
 6,93 - 6,98 (m, 2H, H¹⁰), 7,03 (ddd,
³J_{HH} = 8,0 Hz, ³J_{HH} = 7,5 Hz,
⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 2H, H³), 7,15 (ddd,
³J_{HH} = 8,0 Hz, ³J_{HH} = 7,7 Hz,
⁴J_{HH} = 1,1 Hz, 2H, H⁴), 7,55 - 7,59 (m,

1H, H³⁸), 7,63 - 7,68 (m, 4H, H³⁷, H³⁹, H¹¹), 7,83 - 7,88 (m, 2H, H⁹), 7,88 - 7,92 (m, 2H, H⁵), 7,98 - 8,04 (m, 4H, H¹⁵, H³¹, H³⁶, H⁴⁰), 8,11 - 8,15 (m, 2H, H⁸), 8,40 - 8,45 (m, 2H, H¹⁴, H³²), 8,47 (dd, ³J_{HH} = 8,9 Hz, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, 1H, H²⁴), 8,54 (dd, ³J_{HH} = 8,9, ⁵J_{HH} = 0,5 Hz, 1H, H²⁵), 8,65 (dd, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, ⁵J_{HH} = 0,5 Hz, 1H, H²²), 9,75, 9,76 (dd, 2H, ³J_{HH} = 8,2 Hz, ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, H³⁰, H¹⁶).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 119,9 (2C, C⁸, C^{8'}), 122,8 (2C, C⁴, C^{4'}), 123,4 (2C, C¹⁰, C^{10'}), 125,0 (2C, C⁵, C^{5'}), 126,3 (1C, C²²), 127,7 (2C, C³⁶, C⁴⁰), 128,3 (2C, C¹⁵, C³¹), 129,1 (1C, C³⁸), 129,4 (2C, C³⁷, C³⁹), 130,1 (2C, C³, C^{3'}), 130,4 (1C, C²⁴), 131,2, 131,3 (2C, C¹⁷, C²⁹), 131,7 (2C, C², C^{2'}), 132,2 (1C, C²⁵), 135,1 (2C, C¹⁶, C³⁰), 138,6 (2C, C⁹, C^{9'}), 138,8 (1C, C³⁵), 139,8 (1C, C¹⁹), 140,4 (1C, C²⁸), 142,2 (1C, C²³), 143,1 (2C, C²¹, C²³), 144,3 (2C, C⁶, C^{6'}), 144,7 (1C, C¹⁸), 149,5 (2C, C¹, C^{1'}), 149,6 (2C, C¹¹, C^{11'}), 149,8 (1C, C³⁴), 152,4, 152,5 (2C, C¹⁴, C³²), 167,5 (2C, C⁷, C^{7'}).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 208,6 (s, 2N, N¹², N^{12'}), 243,9 (s, 2N, N¹³, N³³), 319,3 (s, 2N, N²⁰, N²⁷).

MS-ESI-pos (CD₃CN): 859,2167 [M-PF₆]⁺.

EA: Berechnet für C₄₆H₃₀F₆IrN₆P: C, 55,03; H, 3,01; N, 8,37.

Gefunden: C, 52,31; H, 3,37; N, 7,55.

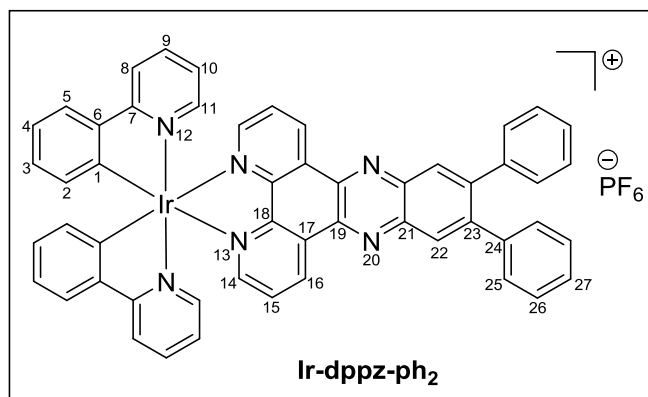
UV/Vis (CH₃CN, λ_{abs} [nm] (ϵ_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]): 193 (24777), 266 (13546), 295 (14471), 384 (4017), 404 (4491), 480 (193).

UV/Vis (CH₂Cl₂, λ_{abs} [nm] (ϵ_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]): 269 (71920), 301 (71972), 391 (21304), 408 (24017), 492 (1133).

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2360w, 2339w, 1604w, 1581w, 1477m, 1413w, 1357w, 1313w, 1267w, 1162w, 1080w, 1062w, 1049w, 1029w, 875w, 831s, 754s, 729s, 692m, 669w, 628w.

13.4.14 Synthese von Ir-dppz-ph₂

Der Komplex wird nach der unter **Kap. 13.4.1** beschriebenen allgemeinen Vorschrift synthetisiert. Ausbeute: 75 %.



¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 6,44 (dd, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ⁴J_{HH} = 1,0 Hz, 2H, H²), 6,97 (ddd, ³J_{HH} = 7,9 Hz, ³J_{HH} = 5,9 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, 2H, H¹⁰), 7,03 (ddd, ³J_{HH} = 8,2 Hz, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ⁴J_{HH} = 1,0 Hz, 2H, H³), 7,15 (ddd, ³J_{HH} = 8,2 Hz, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,0 Hz, 2H, H⁴), 7,35 – 7,41 (m, 10H, H²⁵,

H²⁶, H²⁷), 7,67 (ddd, ³J_{HH} = 5,9 Hz, 2H, H¹¹), 7,86 (ddd, ³J_{HH} = 8,5 Hz, ³J_{HH} = 7,9 Hz, 2H, H⁹), 7,89 (dd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,0 Hz, 2H, H⁵), 7,99 (dd, ³J_{HH} = 7,9 Hz, ³J_{HH} = 5,2 Hz, 2H, H¹⁵), 8,13 (d, 8,5 Hz, 2H, H⁸), 8,40 (s, 2H, H²²), 8,42 (dd, ³J_{HH} = 5,2 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 2H, H¹⁴), 9,70 (dd, ³J_{HH} = 8,2 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 2H, H¹⁶).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 119,9 (2C, C⁸), 122,8 (2C, C⁴), 123,5 (2C, C¹⁰), 125,0 (2C, C⁵), 127,8, 128,3, 129,9 (10C, C²⁵, C²⁶, C²⁷), 128,2 (2C, C¹⁵), 130,2 (2C, C²²), 130,5 (2C, C³), 131,2 (2C, C¹⁷), 131,7 (2C, C²), 135,0 (2C, C¹⁶), 138,6 (2C, C⁹), 139,8 (2C, C²⁴), 140,3 (2C, C¹⁹), 142,0 (2C, C²¹), 144,3 (2C, C⁶), 146,0 (2C, C²³), 149,5 (4C, C¹), 149,5 (2C, C¹¹), 149,7 (2C, C¹⁸), 152,5 (2C, C¹⁴), 167,5 (2C, C⁷).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 209,1 (s, 2N, N¹²), 243,7 (s, 2N, N¹³), 317,3 (s, 2N, N²⁰).

MS-ESI-pos (CH₃CN): 935,2484 [M-PF₆]⁺.

EA: Berechnet für C₅₂H₃₄F₆IrN₆P: C, 57,83; H, 3,17; N, 7,78.

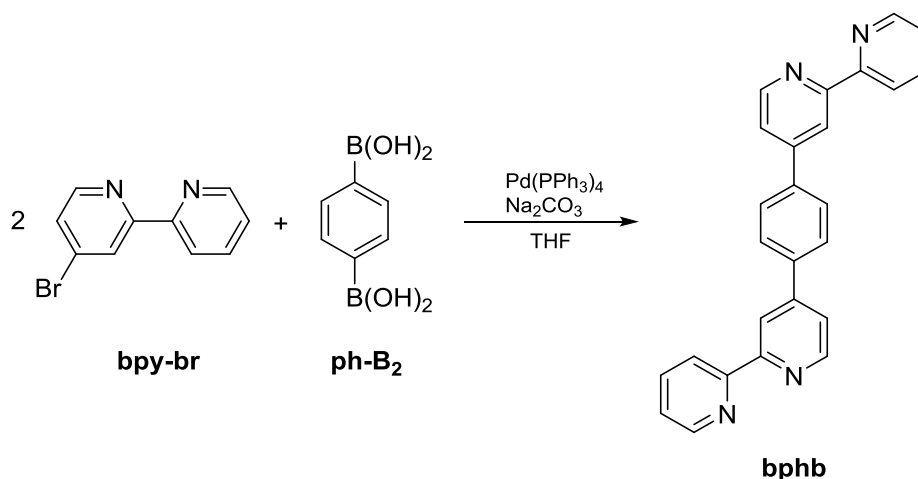
Gefunden: C, 56,27; H, 3,39; N, 7,11.

UV/Vis (CH₃CN, λ_{abs} [nm] (ε_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]): 193 (41981), 252 (17575), 287 (23556), 388 (6305), 406 (7188), 493 (275).

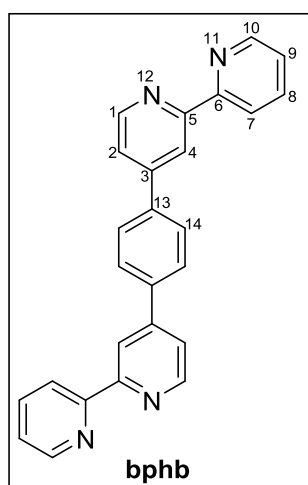
UV/Vis (CH₂Cl₂, λ_{abs} [nm] (ε_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]): 253 (51581), 272 (53343), 292 (62824), 394 (17680), 413 (20979), 492 (1124).

IR (ATR, ν̄ [cm⁻¹]): 2962w, 2919w, 2852w, 2360w, 2339w, 1606w, 1583w, 1477m, 1438m, 1409w, 1355w, 1313w, 1259m, 1161w, 1078m, 1016s, 833s, 796s, 756s, 729s, 700m, 669m, 628w.

13.4.15 Synthese von bphb



Die Synthese von 1,4-Di([2,2'-Bipyridin]-4-yl)Benzol bphb erfolgt unter Schutzgasbedingungen. 4-Brom-2,2'-Bipyridin bpy-br (2 eq, 1,00 g, 4,26 mmol), 1,4-Phenyl-Diboronsäure ph-B₂ (1 eq, 0,35 g, 2,13 mmol) und der Katalysator Tetrakis(Triphenylphosphin)Palladium(0) (0,1 eq, 0,24 g, 0,21 mmol) werden in trockenem THF (40 ml) vorgelegt. Eine wässrige Lösung von Na₂CO₃ (2 M, 7 ml) wird hinzugegeben und die erhaltene braune Lösung wird über Nacht refluxiert. Ein weißer Feststoff fällt aus. Dieser wird filtriert, mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt 1,4-Di([2,2'-Bipyridin]-4-yl)Benzol wird als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: (0,62 g, 1,61 mmol), 75 %.



¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7,52 (ddd, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ³J_{HH} = 4,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,1 Hz, 2H, H⁹), 7,89 (dd, ³J_{HH} = 5,1 Hz, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, 2H, H²), 8,01 (ddd, ³J_{HH} = 7,9 Hz, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, 2H, H⁸), 8,09 (s, 4H, H¹⁴), 8,47 (ddd, ³J_{HH} = 7,9 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, ⁵J_{HH} = 1,1 Hz, 2H, H⁷), 8,75-8,78 (m, 4H, H⁴, H¹⁰), 8,82 (dd, ³J_{HH} = 5,1 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 2H, H¹).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 118,0 (2C, C⁴), 121,2 (2C, C⁷), 122,1 (2C, C²), 124,9 (2C, C⁹), 128,3 (4C, C¹⁴), 137,9 (2C, C⁸), 138,6 (2C, C¹³), 147,9 (2C, C³), 149,8

(2C, C¹⁰), 150,7 (2C, C¹), 155,6 (2C, C⁶), 156,6 (2C, C⁵).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 304,6 (s, 2N, N¹²), 307,8 (s, 2N, N¹¹).

MS-ESI-pos (CH₃CN): 387,1622 [M+H]⁺.

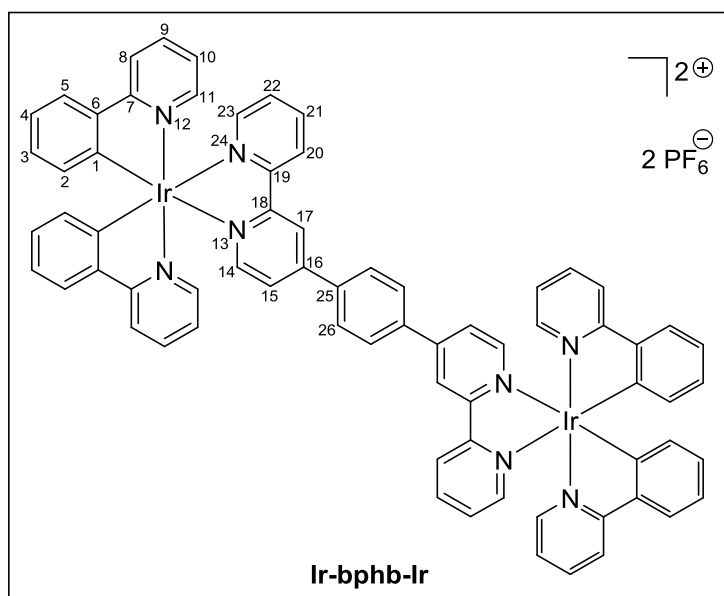
EA: Berechnet für C₂₆H₁₈N₄: C, 80,81; H, 4,69; N, 14,50.

Gefunden: C, 80,36; H, 4,90; N, 14,39.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3058w, 2358w, 2339w, 1623w, 1596m, 1581m, 1548m, 1521w, 1477w, 1454m, 1413w, 1384m, 1234w, 1108w, 1087w, 1070w, 1039w, 989w, 898w, 856w, 827m, 788s, 748m, 734m, 703m, 659w, 615w.

13.4.16 Synthese von Ir-bphb-Ir

Der Komplex wird nach der unter **Kap. 13.4.1** beschriebenen allgemeinen Vorschrift synthetisiert. Ausbeute: 28 %.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN):

δ (ppm) = 6,33 – 6,37 (m, 4H, H^2), 6,94 – 7,01 (m, 4H, H^3), 7,05 – 7,13 (m, 8H, H^4 , H^{10}), 7,57 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,1$ Hz, 2H, H^{22}), 7,68 – 7,72 (m, 4H, H^{11}), 7,83 – 7,92 (m, 10H, H^5 , H^9 , H^{15}), 8,04 – 8,08 (m, 4H, H^{14} , H^{23}), 8,10 – 8,14 (m, 8H, H^8 , H^{26}), 8,20 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,6$

Hz, 2H, H^{21}), 8,76 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, 2H, H^{20}), 8,84 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,6$ Hz, 2H, H^{17}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 119,9 (4C, C^8), 122,4 (2C, C^{17}), 122,6, 123,5 (8C, C^4 , C^{10}), 124,9, (2C, C^{20}), 124,94 (4C, C^5), 126,0 (2C, C^{15}), 128,5 (4C, C^{26}), 128,6 (2C, C^{22}), 130,4 (4C, C^3), 131,5 (4C, C^2), 137,8 (2C, C^{25}), 138,6 (4C, C^9), 139,3 (2C, C^{21}), 144,1 (4C, C^6), 149,1, 149,3 (4C, C^{11}), 149,7 (2C, C^{16}), 150,2, 150,5 (4C, C^1), 150,8, (4C, C^{14} , C^{23}), 155,8 (2C, C^{19}), 156,5 (2C, C^{18}), 167,5 (4C, C^7).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50,7 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 209,2 (s, 4N, N^{12}), 242,3 (s, 2N, N^{13}), 246,4 (s, 2N, N^{24}).

MS-ESI-pos (CH_3CN): 694, 1693 [$\text{M}-2\text{PF}_6$] $^{2+}$.

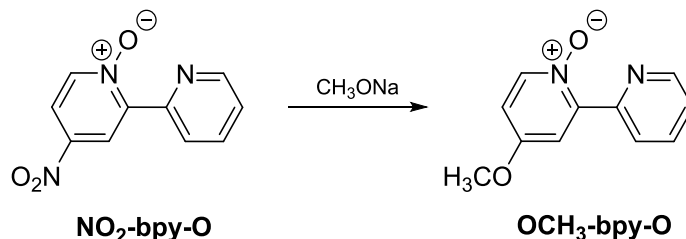
EA: Berechnet für $\text{C}_{70}\text{H}_{50}\text{F}_{12}\text{Ir}_2\text{N}_8\text{P}_2$: C, 50,12; H, 3,00; N, 6,68.

Gefunden: C, 50,43; H, 3,92; N, 6,12.

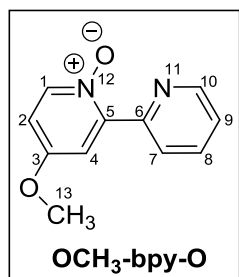
UV/Vis (CH_3CN , λ_{abs} [nm] (ϵ_{max} [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 255 (64449), 269 (65705), 303 (50548) sh, 360 (20077), 381 (17400) sh, 470 (1651) sh.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2923w, 2852w, 2360m, 2341w, 1606m, 1581w, 1475m, 1436w, 1419w, 1313w, 1269w, 1226w, 1162w, 1064w, 1029w, 1012w, 831s, 786m, 754s, 729s, 669w, 628w.

13.4.17 Synthese von Ir-bOb-Ir

13.4.17.1 Synthese von OCH₃-bpy-O

Die Reaktion wurde nach einer Vorschrift von PALOMO *et al.* durchgeführt.^[131] Natrium (2 eq, 1,76 g, 76 mmol) wird in trockenem Methanol (250 ml) gelöst. Nach der Zugabe von 4-Nitro-[2,2'-Bipyridin] 1-Oxid NO₂-bpy-O (1 eq, 8,35 g, 38 mmol) wird das Reaktionsgemisch 2 h bei 70 °C erhitzt. Es entsteht eine gelbe Suspension, welche nach der Reaktionszeit auf RT abgekühlt wird. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt. Der Rückstand wird in Wasser (30 ml) aufgenommen und mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel wird vollständig entfernt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum kristallisiert das Produkt als gelber Feststoff aus. Ausbeute: (5,77 g, 28 mmol), 75 %.



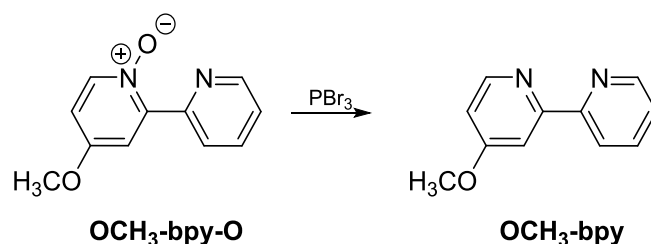
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3,92 (s, 3H, H¹³), 6,83 (dd, ³J_{HH} = 7,3 Hz, ⁴J_{HH} = 3,5 Hz, 1H, H²), 7,34 (ddd, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ³J_{HH} = 4,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 1H, H⁹), 7,74 (d, ⁴J_{HH} = 3,5 Hz, 1H, H⁴), 7,83 (ddd, ³J_{HH} = 8,1 Hz, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, 1H, H⁸), 8,20 (d, ³J_{HH} = 7,3 Hz, 1H, H¹), 8,71 (ddd, ³J_{HH} = 4,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, ⁵J_{HH} = 0,9 Hz, 1H, H¹⁰), 9,05 (ddd, ³J_{HH} = 8,1 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, ⁵J_{HH} = 0,9 Hz, 1H, H⁷).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 56,1 (1C, C¹³), 111,2 (1C, C⁴), 113,0 (1C, C²), 124,4 (1C, C⁹), 125,7 (1C, C⁷), 136,3 (1C, C⁸), 141,6 (1C, C¹), 147,7 (1C, C⁵), 149,2 (1C, C¹⁰), 149,6 (1C, C⁶), 157,5 (1C, C³).

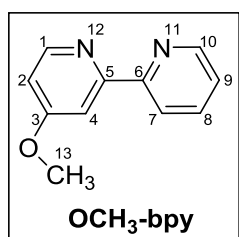
¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 271,0 (s, 1N, N¹²), 311,4 (s, 1N, N¹¹).

MS-ESI-pos (CH₃OH), m/z: 203,0822 [M+H]⁺.

EA: Berechnet für: C₁₁H₁₀N₂O₂: C, 65,34; H, 4,98; N, 13,85.
Gefunden: C, 65,25; H, 5,22; N, 13,30.

13.4.17.2 Synthese von OCH₃-bpy


4-Methoxy-[2,2'-Bipyridin] 1-Oxid OCH₃-bpy-O (1 eq, 5,0 g, 25 mmol) wird in trockenem DCM (80 ml) gelöst, PBr₃ (2,7 eq, 6,4 ml, 67 mmol) werden hinzugefügt und die Lösung wird über Nacht refluxiert. Es entsteht eine gelbe Suspension, welche nach dem Abkühlen auf RT auf Eis (375 g) gegeben wird. Durch Zugabe von NaOH (12 M) wird der pH-Wert auf 7 gebracht. Eine weiße Suspension wird erhalten. Das Produkt wird mit DCM (3 x 100 ml) extrahiert. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und vollständig einrotiert. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: (4,1 g, 22 mmol), 89 %.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3,96 (s, 3H, H¹³), 6,85 (dd, ³J_{HH} = 5,7 Hz, ⁴J_{HH} = 2,5 Hz, 1H, H²), 7,31 (ddd, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ³J_{HH} = 4,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 1H, H⁹), 7,81 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, 1H, H⁸), 7,98 (d, ⁴J_{HH} = 2,5 Hz, 1H, H⁴), 8,40 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, ⁵J_{HH} = 0,9 Hz, 1H, H⁷), 8,49 (d, ³J_{HH} = 5,7 Hz, 1H, H¹), 8,67 (ddd, ³J_{HH} = 4,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, ⁵J_{HH} = 0,9 Hz, 1H, H¹⁰).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 55,3 (1C, C¹³), 106,1 (1C, C⁴), 110,9 (1C, C²), 121,3 (1C, C⁷), 123,8 (1C, C⁹), 136,9 (1C, C⁸), 149,0 (1C, C¹⁰), 150,2 (1C, C¹), 156,0 (1C, C⁶), 158,1 (1C, C⁵), 166,7 (1C, C³).

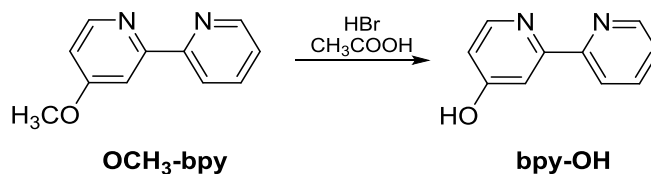
¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 283,3 (s, 1N, N¹²), 304,3 (s, 1N, N¹¹).

MS-ESI-pos (CH₃OH): 187,0873 [M+H]⁺.

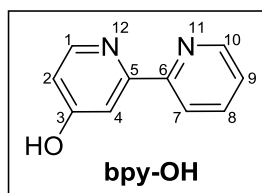
EA: Berechnet für: C₁₁H₁₀N₂O: C, 70,95; H, 5,41; N, 15,04.

Gefunden: C, 69,46; H, 5,26; N, 14,38.

13.4.17.3 Synthese von bpy-OH



4-Methoxy-2,2'-Bipyridin OCH₃-bpy (1,3 g, 7 mmol) wird in Essigsäure (100 %, 74 ml) gelöst. HBr (10,5 ml) wird zugegeben und es wird über Nacht refluxiert. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt. Der Rückstand wird in Wasser (35 ml) aufgenommen, mit NH₄OH (25 %) wird neutralisiert und das Produkt wird mit DCM extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: (0,60 g, 3,5 mmol), 50 %.



¹H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ (ppm) = 6,58 (dd, ³J_{HH} = 7,2 Hz, ⁴J_{HH} = 2,5 Hz, 1H, H²), 7,19 (d, ⁴J_{HH} = 2,5 Hz, 1H, H⁴), 7,55 (ddd, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ³J_{HH} = 4,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,1 Hz, 1H, H⁹), 7,94 (d, ³J_{HH} = 7,2 Hz, 1H, H¹), 8,00 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, 1H, H⁸), 8,11 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,1 Hz, ⁵J_{HH} = 1,0 Hz, 1H, H⁷), 8,77 (ddd, ³J_{HH} = 4,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, ⁵J_{HH} = 1,0 Hz, 1H, H¹⁰).

¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD): δ (ppm) = 114,2 (1C, C⁴), 117,4 (1C, C²), 122,0 (1C, C⁷), 126,7 (1C, C⁹), 139,2 (1C, C⁸), 140,6 (1C, C¹), 148,3 (1C, C⁵), 150,1 (1C, C⁶), 150,8 (1C, C¹⁰), 181,8 (1C, C³).

¹⁵N NMR (50,7 MHz, CD₃OD): δ (ppm) = 148,6 (s, 1N, N¹²), 301,9 (s, 1N, N¹¹).

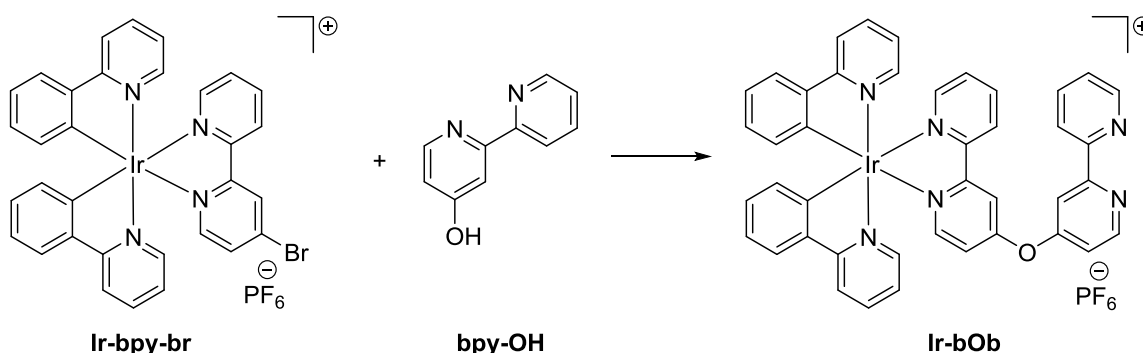
¹⁵N NMR (50,7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 147,3 (s, 1N, N¹²), 299,3 (s, 1N, N¹¹).

MS-ESI-pos (CH₃OH): 173,0714 [M+H]⁺.

EA: Berechnet für: C₁₀H₈N₂O: C, 69,76; H, 4,68; N, 16,27.

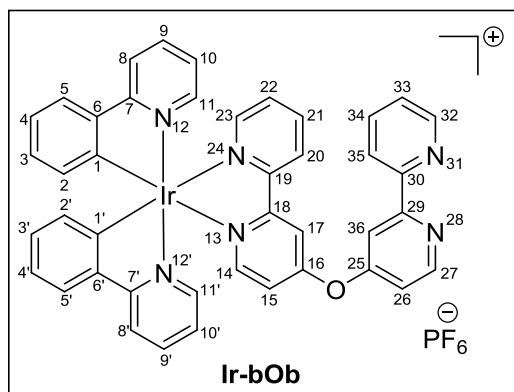
Gefunden: C, 68,32; H, 4,88; N, 15,43.

13.4.17.4 Synthese von Ir-bOb



Der Iridium-Komplex Ir-bpy-br (1 eq, 0,20 g, 0,23 mmol), bpy-OH (1 eq, 0,04 g, 0,23 mmol) und Kaliumcarbonat (8,6 eq, 0,27 g, 1,9 mmol) werden in Acetonitril (60 ml)

3 Tage refluxiert. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch filtriert. Das Filtrat wird vollständig einrotiert. Der Rückstand wird in DCM (30 ml) aufgenommen und mit einer wässrigen Lösung von NH_4PF_6 (2 g in 20 ml) gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel wird vollständig entfernt. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: (0,18 g, 0,19 mmol), 83 %.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 6,33 – 6,37 (m, 2H, H^2 , $\text{H}^{2'}$), 6,93 – 7,00 (m, 2H, H^3 , $\text{H}^{3'}$), 7,06 – 7,15 (m, 5H, H^4 , $\text{H}^{4'}$, H^{10} , $\text{H}^{10'}$, H^{15}), 7,26 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, 1H, H^{26}), 7,42 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, 1H, H^{33}), 7,51 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, 1H, H^{22}), 7,57 und 7,68 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 5,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,6$

Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0,7$ Hz, 2H, H^{11} , $\text{H}^{11'}$), 7,74 – 7,80 (m, 2H, H^5 , $\text{H}^{5'}$), 7,82 – 7,88 (m, 2H, H^9 , $\text{H}^{9'}$), 7,91 – 7,96 (m, 2H, H^{14} , H^{34}), 7,99 – 8,03 (m, 2H, H^8 , $\text{H}^{8'}$), 8,07 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, 1H, H^{17}), 8,09 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0,7$ Hz, 1H, H^{23}), 8,13 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, 1H, H^{21}), 8,30 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0,4$ Hz, 1H, H^{36}), 8,37 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0,7$ Hz, 1H, H^{20}), 8,53 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 4,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1,0$ Hz, 1H, H^{35}), 8,64 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 4,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,9$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1,0$ Hz, 1H, H^{32}), 8,82 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0,4$ Hz, 1H, H^{27}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 112,4 (1C, C^{36}), 113,6 (1C, C^{17}), 115,7 (1C, C^{26}), 116,2 (1C, C^{15}), 119,8 (2C, C^8 , $\text{C}^{8'}$), 121,4 (1C, C^{35}), 122,7, 123,4 (4C, C^4 , $\text{C}^{4'}$, C^{10} , $\text{C}^{10'}$), 124,5, 124,6, 124,9 (4C, C^5 , $\text{C}^{5'}$, C^{20} , C^{33}), 128,6 (1C, C^{22}), 130,7 (2C, C^3 , $\text{C}^{3'}$), 131,6 (2C, C^2 , $\text{C}^{2'}$), 137,5 (1C, C^{34}), 138,2 (2C, C^9 , $\text{C}^{9'}$), 139,3 (1C, C^{21}), 143,7, 143,8 (2C, C^6 , $\text{C}^{6'}$), 148,6, 148,7 (2C, C^{11} , $\text{C}^{11'}$), 148,9 (1C, C^{32}), 149,6 (2C, C^1 , $\text{C}^{1'}$), 150,8 (1C, C^{23}), 152,0 (1C, C^{27}), 152,4 (1C, C^{14}), 154,3 (1C, C^{30}), 155,2 (1C, C^{19}), 158,1 (1C, C^{18}), 159,2 (1C, C^{29}), 161,2 (1C, C^{25}), 165,1 (1C, C^{16}), 167,7 (2C, C^7 , $\text{C}^{7'}$).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50.7 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 209,3 (s, 2N, N^{12} , $\text{N}^{12'}$), 231,9 (s, 1N, N^{13}), 247,9 (s, 1N, N^{24}), 299,7 (s, 1N, N^{28}), 302,7 (s, 1N, N^{31}).

MS-ESI-pos (CH_3CN), m/z : 827,2153 [M-PF_6] $^+$.

EA: Berechnet für: $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{IrN}_6\text{OP}$: C, 51,90; H, 3,11; N, 8,65.

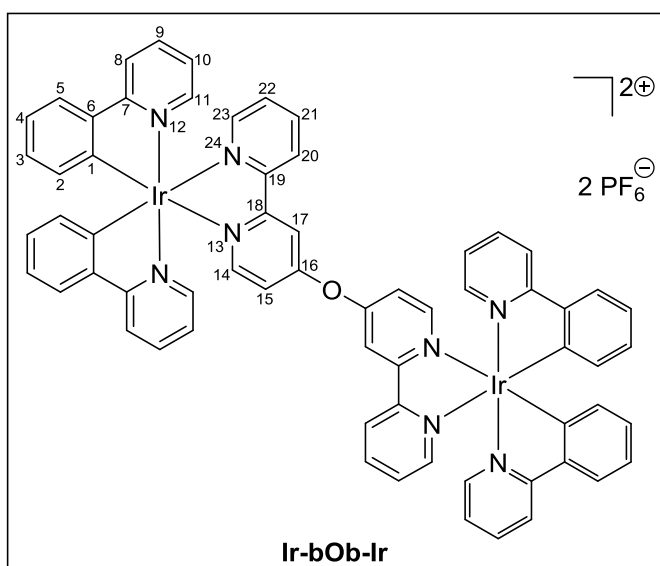
Gefunden: C, 51,32; H, 3,74; N, 8,04.

UV/Vis (CH_3CN , λ_{abs} [nm] (ϵ_{max} [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 253 (54104), 267 (53051), 307 (20451) sh, 338 (8393) sh, 379 (5514) sh, 415 (2720) sh, 470 (374) sh.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2921w, 2852w, 2360w, 2337w, 1606w, 1581m, 1556m, 1475m, 1456m, 1440w, 1419m, 1319w, 1288w, 1267w, 1218m, 1162w, 1062w, 1022w, 945w, 831s, 788m, 754m, 729m, 669w, 619w.

13.3.17.5 Synthese von Ir-bOb-Ir

Der Komplex wird nach der unter **Kap. 13.4.1** beschriebenen allgemeinen Vorschrift synthetisiert. Ir-bOb stellt den NN-Liganden dar. Ausbeute: 66 %.



¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 6,26 – 6,30 (m, 4H, H²), 6,89 – 6,95 (m, 4H, H³), 7,02 – 7,09 (m, 8H, H⁴, H¹⁰), 7,22 (dd, ³J_{HH} = 6,3 Hz, ⁴J_{HH} = 2,4 Hz, 2H, H¹⁵), 7,53 (ddd, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ³J_{HH} = 5,4 Hz, ⁴J_{HH} = 1,1 Hz, 2H, H²²), 7,61 – 7,64 (m, 2H, H¹¹), 7,68 – 7,71 (m, 2H, H¹¹), 7,78 – 7,82 (m, 4H, H⁵), 7,84 – 7,89 (m, 4H, H⁹), 7,93 (d, ³J_{HH} = 6,3 Hz, 2H, H¹⁴), 8,02 (d, ³J_{HH} = 5,4 Hz, 2H,

H²³), 8,06 – 8,09 (m, 4H, H⁸), 8,12 (ddd, ³J_{HH} = 8,2 Hz, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, 2H, H²¹), 8,26 (d, ⁴J_{HH} = 2,4 Hz, 2H, H¹⁷), 8,43 (d, ³J_{HH} = 8,2 Hz, 2H, H²⁰).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 115,7 (2C, C¹⁷), 118,4 (2C, C¹⁵), 119,9 (4C, C⁸), 122,6, 123,5 (8C, C⁴, C¹⁰), 124,9, (2C, C²⁰), 125,1 (4C, C⁵), 129,0 (2C, C²²), 130,4 (4C, C³), 131,5 (4C, C²), 138,6 (4C, C⁹), 139,3 (2C, C²¹), 144,1 (4C, C⁶), 149,2, 149,3 (4C, C¹¹), 149,8, 150,0 (4C, C¹), 150,9, (2C, C²³), 152,9 (2C, C¹⁴), 155,1 (2C, C¹⁹), 158,9 (2C, C¹⁸), 163,3 (2C, C¹⁶), 167,5 (4C, C⁷).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 209,5 (s, 4N, N¹²), 237,1 (s, 2N, N¹³), 247,2 (s, 2N, N²⁴).

MS-ESI-pos (CH₃CN), m/z: 664,1530 [M-2PF₆]²⁺.

EA: Berechnet für C₆₄H₄₆F₁₂Ir₂N₈P₂O: C, 47,52; H, 2,87; N, 6,93.

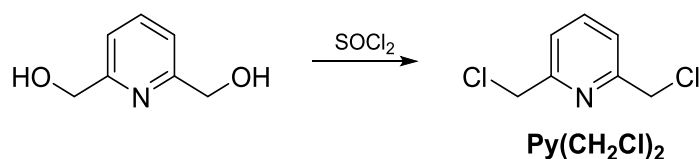
Gefunden: C, 47,53; H, 3,49; N, 6,44.

UV/Vis (CH₃CN, λ_{abs} [nm] (ϵ_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]): 254 (89562), 268 (83714) sh, 307 (40256) sh, 379 (11670) sh, 415 (5339) sh, 469 (1135) sh.

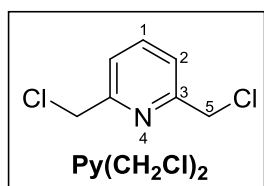
IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 2921w, 2852w, 2360w, 2339w, 1583m, 1560w, 1477m, 1438m, 1417m, 1317w, 1305w, 1265w, 1222m, 1164w, 1062w, 1029m, 946w, 827s, 788m, 754s, 729s, 669w, 628w.

13.5 Darstellung von einem Eisen-WRK

13.5.1 Synthese von $\text{Py}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$



Pyridin-2,6-Diylldimethanol (1 eq, 5,00 g, 35,93 mmol) wird in einem Mehrhalskolben vorgelegt. Unter Eisbadkühlung wird langsam Thionylchlorid (7,5 eq, 19,55 ml, 26,95 mmol) zugetropft. Das entstehende Schwefeldioxid- und Chlorwasserstoffgas wird zur Neutralisation durch Waschflaschen mit Natronlauge geleitet. Es entsteht eine Suspension, welche zunächst 1 h bei RT und anschließend 4 h bei 55°C gerührt wird. Im Anschluss wird erneut auf 0°C abgekühlt und Pentan (40 ml) hinzugegeben. Es fällt Niederschlag aus, welcher filtriert und in Wasser (51 ml) suspendiert wird. Die Suspension wird mit Natronlauge (5 M) auf einen pH-Wert von 7 gebracht. Der Feststoff wird abfiltriert und getrocknet.^[212,213] Ausbeute: (5,90 g, 33,5 mmol) 93 %.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4,66 (s, 4H, H^5), 7,44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,75$ Hz, 7,76 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,75$ Hz, 2H, H^2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 46,56 (2C, C^5), 122,22 (2C, C^2), 138,27 (1C, C^1), 156,39 (2C, C^3).

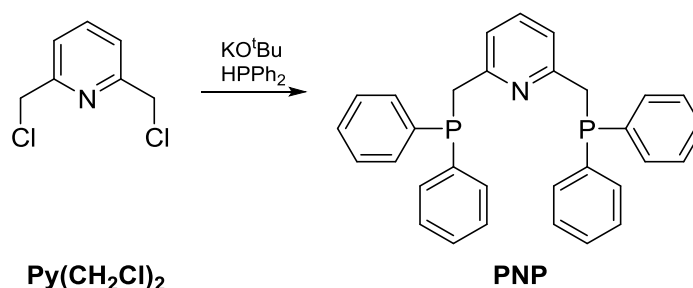
$^{15}\text{N-NMR}$ (50,7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 309,4 (s, 1N, N^4).

MS-EI, m/z (%): 174,9769 (100) $[\text{M}]^+$.

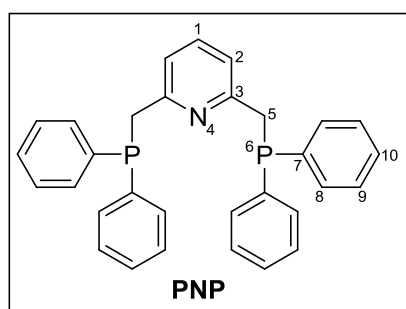
EA: Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}$: C, 47,76; H, 4,01; N, 7,96.

Gefunden: C, 47,82; H, 4,32; N, 7,90.

13.5.2 Synthese von PNP



Die Reaktion wird unter sauerstofffreien Bedingungen mit ausschließlich durch die *freeze-pump*-Technik entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur NMR-spektroskopischen Untersuchung wurde das deuterierte Lösungsmittel ebenfalls entgast. Zu einer Lösung aus Diphenylphosphan (2 eq, 1,94 ml, 11,36 mmol) in THF (10 ml) wird Kalium-*tert*-butanolat (4 eq, 2,54 g, 22,72 mmol) in THF (20 ml) zugegeben. Es entsteht schlagartig eine rote Lösung, welche auf 0°C gekühlt wird. 2,6-Bis(Chloromethyl)Pyridin (1 eq, 1,00 g, 5,58 mmol) wird in THF (25 ml) gelöst und dem Reaktionsgemisch beigegeben. Die entstandene gelbe Lösung wird 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und der Rückstand wird in Wasser (75 ml) aufgenommen und das Produkt wird mit DCM (75 ml, 2 x 40 ml) extrahiert. Die organische Phase wird einrotiert. Der erhaltene gelbe Feststoff wird aus Chloroform (7 ml) und Aceton (3 ml) umkristallisiert. Das Produkt wird als weißer kristalliner Feststoff erhalten.^[165] Ausbeute: (1,51 g, 3,17 mmol), 57 %.



¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 3,60 (s, 4H, H⁵), 6,83 (d, ³J_{HH} = 7,7 Hz, 2H, H²), 7,32 – 7,36 (m, 13H, H¹, H¹⁰, H⁹), 7,41 – 7,46 (m, 8H, H⁸).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 37,6 (d, ¹J_{CP} = 15,7 Hz, 2C, C⁵), 121,2 (d, ³J_{CP} = 3,9 Hz, 2C, C²), 128,9 (d, ³J_{CP} = 6,5 Hz, 8C, C⁹), 129,1 (s, 4C, C¹⁰), 133,1 (d, ²J_{CP} = 19,1 Hz, 8C, C⁸), 136,8 (s, 1C,

C¹), 138,8 (d, ¹J_{CP} = 16,3 Hz, 4C, C⁷), 157,7 (d, ²J_{CP} = 7,3 Hz, 2C, C³).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 316,5 (s, 1N, N⁴).

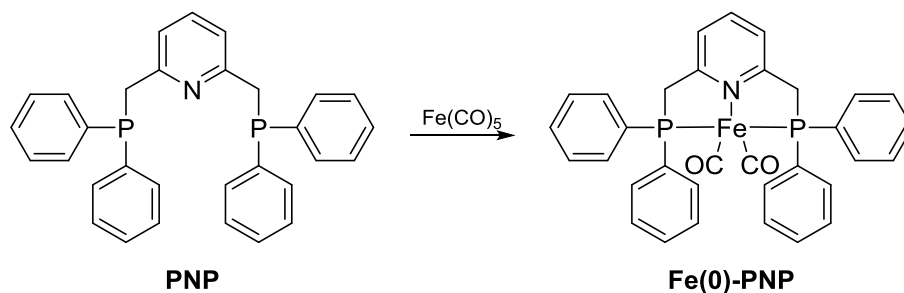
³¹P-NMR (202,5 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = -11,5 (2P, P⁶).

MS-ESI-pos (CH₃CN), *m/z*: 476,1700 [M+H]⁺, 492,1634 [M+O+H]⁺, 498,1556 [M+Na]⁺, 514,1471 [M+K]⁺, 530,1395 [M+O+K]⁺, 973,3118 [2M+Na]⁺.

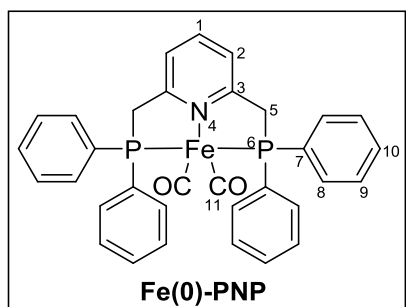
EA: Berechnet für C₃₁H₂₇NP₂: C, 78,30; H, 5,72; N, 2,95.
Gefunden: C, 77,50; H, 5,81; N, 3,06.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3066w, 3043w, 2983w, 2943w, 2900w, 1589w, 1577w, 1564w, 1479w, 1446w, 1431w, 1407w, 1332w, 1301w, 1267w, 1220w, 1184w, 1155w, 1097w, 1088w, 1066w, 1024w, 995w, 931w, 910w, 831w, 812m, 740s, 694s.

13.5.3 Synthese von Fe(0)-PNP



Die gesamte Reaktion wird unter Schutzgasbedingungen mit ausschließlich trockenen und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. 2,6-Bis((Diphenylphosphanyl)-Methyl)Pyridin PNP (1 eq, 0,20 g, 0,42 mmol) wird in THF (10 ml) vorgelegt. Eisenpentacarbonyl (10 eq, 0,56 ml, 4,22 mmol) wird zugegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung, welche über Nacht refluxiert wird. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat wird vollständig eingeeengt. Das Produkt wird als roter Feststoff erhalten. Ausbeute: (0,14 g, 2,3 mmol), 55 %.



¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 4,02 (d, ²J_{PH} = 11,2 Hz, 4H, H⁵), 6,77 (dt, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,9 Hz, 2H, H²), 7,39 (t, ³J_{HH} = 7,7 Hz, 1H, H¹), 7,50 – 7,58 (m, 12H, H¹⁰, H⁹), 7,61 – 7,67 (m, 8H, H⁸).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 40,6 (d, ¹J_{CP} = 24,7 Hz, 2C, C⁵), 123,5 (2C, C²), 128,7 (d, ³J_{CP} = 10,5 Hz, 8C, C⁹), 131,1 (s, 4C, C¹⁰), 132,4 (d, ²J_{CP} =

10,0 Hz, 8C, C⁸), 133,8 (d, ¹J_{CP} = 46,9 Hz, 4C, C⁷), 136,6 (s, 1C, C¹), 152,9 (2C, C³), 213,0, 213,2 (2C, C¹¹).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 323,0 (s, 1N, N⁴).

³¹P-NMR (202,5 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 69,7 (2P, P⁶).

MS-ESI-pos (CH₃OH), m/z: 588,0945 [M+H⁺]⁺, 530,1442 [M-2(CO)+H⁺]⁺.

EA: Berechnet für C₃₃H₂₇NP₂FeO₂: C, 67,48; H, 4,63; N, 2,38.

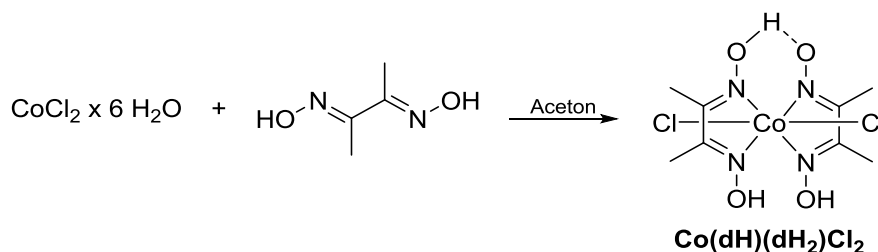
Gefunden: C, 64,24; H, 6,12; N, 1,60.

UV/Vis (CH₃CN, λ_{abs} [nm] (ϵ_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]): 268 (11440), 275 (10700), 322 (1483), 360 (329).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2922w, 2852w, 2059m, 2048s, 1938s, 1913m, 1587w, 1567w, 1452w, 1434m, 1400w, 1309w, 1278w, 1228w, 1184w, 1159w, 1095w, 1028w, 997w, 950w, 842w, 813w, 744s, 709w, 696w, 624s, 580w, 530w, 509m, 432w, 412w.

13.6 Darstellung von einem Cobalt-WRK

13.6.1 Synthese von $\text{Co}(\text{dH})(\text{dH}_2)\text{Cl}_2$



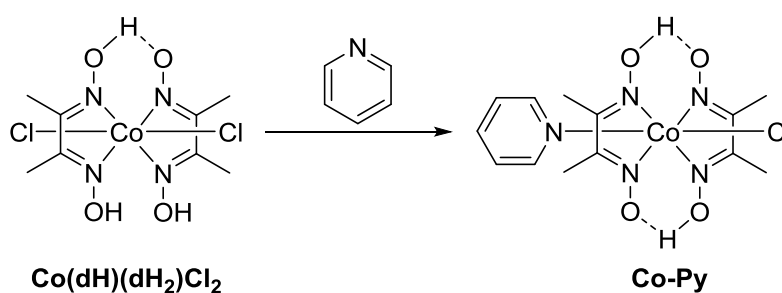
Der Cobalt(III)-Komplex wird nach einer Vorschrift von MARZILLI *et al.* synthetisiert.^[174] Ausbeute: (2,0 g, 5,6 mmol), 66 %. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung ist die Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie nicht möglich.

MS-ESI-neg (MeOH), m/z : 358,9727 [$\text{M}-\text{H}^+$].

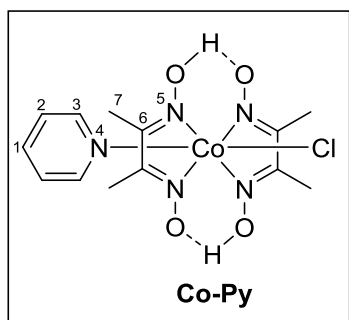
EA: Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{CoN}_4\text{O}_4$: C, 26,61; H, 4,19; N, 15,52.

Gefunden: C, 26,78; H, 4,49; N, 15,49.

13.6.2 Synthese von **Co-Py**



Der Cobalt(III)-Komplex **CoPy** wird nach einer Vorschrift von MARZILLI *et al.* synthetisiert.^[174] Ausbeute: 47 %.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2,39 (s, 12H, H^7), 7,20 – 7,24 (m, 2H, H^2), 7,69 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, 1H, H^1), 8,26 – 8,29 (m, 2H, H^3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 13,2 (4C, C^7), 125,7 (2C, C^2), 139,0 (1C, C^1), 151,3 (2C, C^3), 152,7 (4C, C^6).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50,7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 212,5 (s, 1N, N^4),

315,8 (s, 4N, N^5).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 2,36 (s, 12H, H^7), 7,20 – 7,24 (m, 2H, H^2), 7,69 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, 1H, H^1), 8,19 – 8,22 (m, 2H, H^3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 13,1 (4C, C^7), 125,0 (2C, C^2), 139,2 (1C, C^1), 151,4 (2C, C^3), 153,0 (4C, C^6).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50,7 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 211,4 (s, 1N, N^4), 315,7 (s, 4N, N^5).

MS-ESI-pos (H_2O), m/z: 404,0536 [$\text{M}+\text{H}^+$] $^+$.

EA: Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_4\text{ClCo}$: C, 38,68; H, 4,74; N, 17,35.

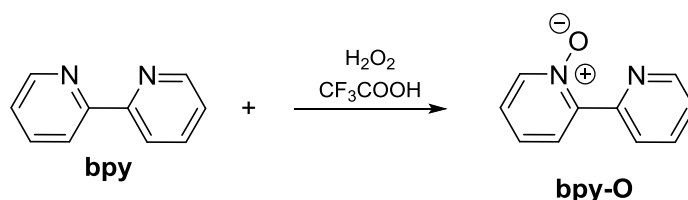
Gefunden: C, 38,95; H, 4,87; N, 17,13.

UV/Vis (CH_3CN , λ_{abs} [nm] (ϵ_{max} [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])): 196 (30706), 225 (30381), 253 (23399), 374 (1152).

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3122w, 3052w, 2919w, 2356w, 2329w, 1730w, 1608w, 1556s, 1496m, 1450s, 1369w, 1238s, 1089s, 1066s, 1026m, 997m, 977s, 871m, 775m, 765m, 740m, 698s, 649w.

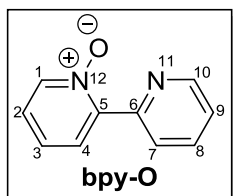
13.7 Darstellung von Ir(III)-Fe(0)

13.7.1 Synthese von bpy-O



2,2'-Bipyridin (1 eq, 29,0 g, 186 mmol) werden in Trifluoressigsäure (150 ml) gelöst. Die Lösung wird auf 10°C abgekühlt und Wasserstoffperoxid (35 %, 21,6 ml) wird hinzugefügt. Es entsteht eine farblose Lösung, die vier Stunden bei RT gerührt wird. Nach der Reaktionszeit wird Chloroform (380 ml) zu der Lösung gegeben. Dann wird das Gemisch mit NaOH (3 M, 3 x je 300 ml) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit

Chloroform (6 x mit je 200 ml) reextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt. Es wird ein gelbes Öl erhalten, welches beim Trocknen im Hochvakuum zu einem weißen Feststoff dem Produkt 2,2'-Bipyridin-1-Oxid auskristallisiert.^[214] Ausbeute: (29,6 g, 171 mmol), 92 %.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,25 (ddd, ³J_{HH} = 7,2 Hz, ³J_{HH} = 6,0 Hz, ⁴J_{HH} = 2,1 Hz, 1H, H²), 7,32 (ddd, ³J_{HH} = 7,0 Hz, ³J_{HH} = 4,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, 1H, H⁹), 7,35 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ³J_{HH} = 7,1 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, 1H, H³), 7,81 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ³J_{HH} = 7,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,9 Hz, 1H, H⁸), 8,17 (dd, ³J_{HH} = 8,1 Hz, ⁴J_{HH} = 2,1 Hz, 1H, H⁴), 8,29 (ddd, ³J_{HH} = 6,5 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, ⁵J_{HH} = 0,5 Hz, 1H, H¹), 8,71 (ddd, ³J_{HH} = 4,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,9 Hz, ⁵J_{HH} = 0,9 Hz, 1H, H¹⁰), 8,89 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,4 Hz, ⁵J_{HH} = 0,9 Hz, 1H, H⁷).

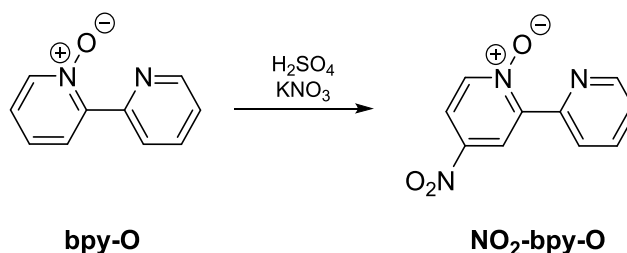
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 124,2 (1C, C⁹), 125,2 (1C, C²), 125,5 (1C, C⁷), 125,6 (1C, C³), 127,9 (1C, C⁴), 136,2 (1C, C⁸), 140,7 (1C, C¹), 147,4 (1C, C⁵), 149,4 (1C, C¹⁰), 149,7 (1C, C⁶).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 288,1 (s, 1N, N¹²), 312,1 (s, 1N, N¹¹).

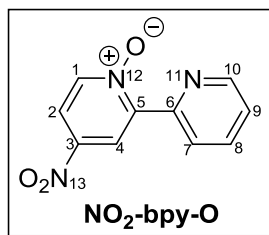
MS-ESI-pos (CH₃CN), m/z: 173,0730 [M+H]⁺, 195,0547 [M+Na]⁺.

EA: Berechnet für C₁₀H₈N₂O: C, 69,76; H, 4,68; N, 16,27.
Gefunden: C, 67,11; H, 4,88; N, 15,62.

13.7.2 Synthese von NO₂-bpy-O



[2,2'-Bipyridin] 1-Oxid bpy-O (1 eq, 29,8 g, 172 mmol) und Kaliumnitrat (5,5 eq, 95,4 g, 0,94 mol) werden in konz. Schwefelsäure (230 ml) gelöst und bei 80°C für 48 h gerührt. Die entstandene gelbe Lösung wird nach der Reaktionszeit auf Eis (750 g) gegeben und mit NaOH (16 M) auf einen pH-Wert von 9 gebracht. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. 4-Nitro-[2,2'-Bipyridin] 1-Oxid wird als Produkt erhalten.^[214] Ausbeute: (27,4 g, 126 mmol), 73 %.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,43 (ddd, ³J_{HH} = 7,8 Hz, ³J_{HH} = 4,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, 1H, H⁹), 7,87 (ddd, ³J_{HH} = 8,1 Hz, ³J_{HH} = 7,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz 1H, H⁸), 8,06 (dd, ³J_{HH} = 7,2 Hz, ⁴J_{HH} = 3,3 Hz, 1H, H²), 8,35 (d, ³J_{HH} = 7,2 Hz, 1H, H¹), 8,80 (ddd, ³J_{HH} = 4,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, ⁵J_{HH} = 1,0 Hz, 1H, H¹⁰), 8,90 (ddd, ³J_{HH} = 8,1 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, ⁵J_{HH} = 1,0 Hz, 1H, H⁷), 9,17 (d, ⁴J_{HH} = 3,3 Hz, 1H, H⁴).

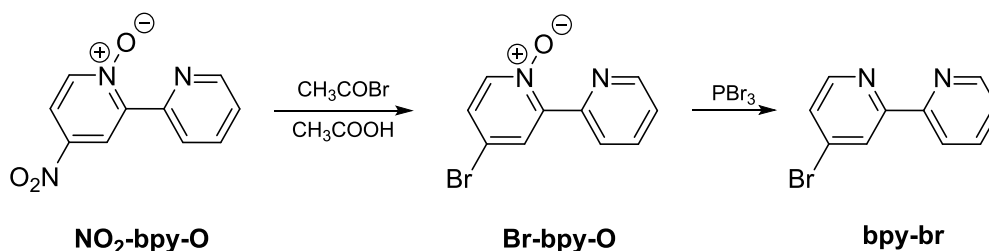
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 118,8 (1C, C²), 122,6 (1C, C⁴), 125,1 (1C, C⁷), 125,3 (1C, C⁹), 136,6 (1C, C⁸), 141,9 (1C, C¹), 142,5 (1C, C³), 147,6 (1C, C⁶), 148,3 (1C, C⁵), 149,8 (1C, C¹⁰).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 301,5 (s, 1N, N¹²), 313,0 (s, 1N, N¹¹), 362,0 (s, 1N, N¹³).

MS-ESI-pos (CH₃CN), m/z: 218,0563 [M+H]⁺.

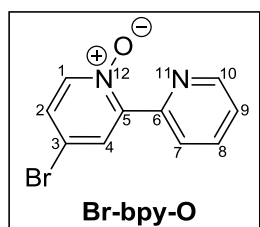
EA: Berechnet für C₁₀H₇N₃O₃: C, 55,30; H, 3,25; N, 19,35.
 Gefunden: C, 54,73; H, 3,29; N, 19,17.

13.7.3 Synthese von bpy-br



Die Synthese basiert auf eine Vorschrift von HIROSE *et al.*, wurde aber stark abgewandelt.^[215] 4-Nitro-[2,2'-Bipyridin] 1-Oxid (1 eq, 15,0 g, 69,0 mmol) werden in Essigsäure (225 ml) bei 60°C gelöst. Zu der klaren gelben Lösung wird Acetylbromid (8,8 eq, 45 ml, 607 mmol) zugegeben. Es entsteht eine gelbe Suspension. Diese wird 18 h bei 96°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und auf ein Eis/Wasser-Gemisch (500 g) gegeben. Mit NaOH (10 M) wird der pH-Wert auf 10 eingestellt. Das Produkt wird mit Chloroform extrahiert (5 x 200 ml, 2 x 100 ml). Die organische Phase wird abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird unter Vakuum vollständig entfernt. Das Produkt wird unter Vakuum getrocknet. Es wird ein Gemisch erhalten aus den beiden Produkten 4-Brom-[2,2'-Bipyridin] 1-Oxid Br-bpy-O und 4-Brom-2,2'-Bipyridin bpy-br (75:25) erhalten. Durch säulenchromatographische Trennung mit Ethylacetat : Hexan (3:1) kann das Produkt 4-Brom-[2,2'-Bipyridin] 1-Oxid als weißer Feststoff erhalten werden. Zur vollständigen Charakterisierung wird das

Produkt aufgereinigt. Zur weiteren Synthese wird das Produktgemisch ohne säulenchromatographische Trennung verwendet. Das erhaltene Produktgemisch (12,2 g) wird unter Schutzgasbedingungen in trockenem Chloroform gelöst (55 ml) und auf 0°C abgekühlt. Phosphortribromid (16,0 ml, 170 mmol) werden dazugegeben und die entstandene gelbe Suspension wird über Nacht refluxiert. Das Reaktionsgemisch wird auf RT abgekühlt, auf Eiswasser (150 g) gegeben und mit NaOH (16 M) wird der pH-Wert auf etwa 7 eingestellt. Das Produkt wird mit Chloroform extrahiert (5 x 200ml). Die gesammelten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird vollständig entfernt. Das Rohprodukt wird durch Sublimation bei 50°C und einem Druck von 5·10⁻³ mbar aufgereinigt. 4-Brom-[2,2'-Bipyridin] wird als weißer kristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute: (9,34 g, 40 mmol), 57 %.



¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7,53 (ddd, ³J_{HH} = 7,8 Hz, ³J_{HH} = 4,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, 1H, H⁹), 7,71 (dd, ³J_{HH} = 7,0 Hz, ⁴J_{HH} = 3,0 Hz, 1H, H²), 7,97 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ³J_{HH} = 7,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, 1H, H⁸), 8,29 (dd, ⁴J_{HH} = 2,9 Hz, 1H, H⁴), 8,31 (dd, ³J_{HH} = 7,0 Hz, ⁵J_{HH} = 0,4 Hz, 1H, H¹), 8,76 (ddd, ³J_{HH} = 4,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, ⁵J_{HH} = 1,0 Hz, 1H, H¹⁰), 8,79 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, ⁵J_{HH} = 1,0 Hz, 1H, H⁷).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 117,7 (1C, C³), 125,4 (2C, C⁹, C⁷), 129,3 (1C, C²), 130,2 (1C, C⁴), 137,0 (1C, C⁸), 142,4 (1C, C¹), 147,5 (1C, C⁵), 148,7 (1C, C⁶), 150,0 (1C, C¹⁰).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 288,5 (s, 1N, N¹²), 313,7 (s, 1N, N¹¹).

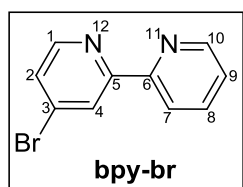
MS-ESI-pos (CH₃CN), m/z: 250,9827 [M+H⁺]⁺.

EA: Berechnet für C₁₀H₇BrN₂O:

C, 47,84; H, 2,81; N, 11,16.

Gefunden:

C, 47,81; H, 3,11; N, 10,97.



¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7,51 (ddd, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ³J_{HH} = 4,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, 1H, H⁹), 7,76 (dd, ³J_{HH} = 5,2 Hz, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, 1H, H²), 7,99 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, 1H, H⁸), 8,39 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, ⁵J_{HH} = 1,0 Hz, 1H, H⁷), 8,56 (dd, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, ⁵J_{HH} = 0,5 Hz, 1H, H⁴), 8,60 (dd, ³J_{HH} = 5,2 Hz, ⁵J_{HH} = 0,5 Hz, 1H, H¹), 8,72 (ddd, ³J_{HH} = 4,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, ⁵J_{HH} = 1,0 Hz, 1H, H¹⁰).

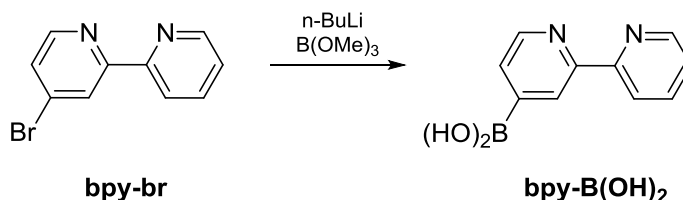
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 121,3 (1C, C⁷), 123,8 (1C, C⁴), 125,3 (1C, C⁹), 127,5 (1C, C²), 133,7 (1C, C³), 138,0 (1C, C⁸), 149,9 (1C, C¹⁰), 151,2 (1C, C¹), 154,2 (1C, C⁶), 157,2 (1C, C⁵).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 302,6 (s, 1N, N¹²), 308,2 (s, 1N, N¹¹).

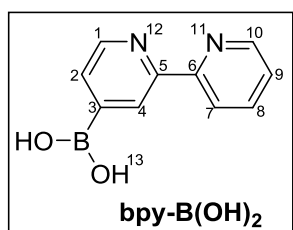
MS-ESI-pos, (CH₃CN), m/z: 234,9880 [M+H⁺]⁺.

EA: Berechnet für $C_{10}H_7BrN_2$: C, 51,09; H, 3,00; N, 11,92.
 Gefunden: C, 50,74; H, 3,21; N, 11,67.

13.7.4 Synthese von $bpy-B(OH)_2$



Unter Argon-Atmosphäre wird 4-Brom-2,2'-Bipyridin (1 eq, 3,0 g, 12,7 mmol) in wasserfreiem Diethylether (240 ml) gelöst. Die Lösung wird mit einem Stickstoff/Ethanol-Kältebad auf -78°C abgekühlt. Zur Reaktionslösung wird langsam *n*-Buthyllithium (1,1 eq, 1,6 M in Hexan, 8,7 ml, 13,9 mmol) hinzugefügt. Es entsteht eine dunkelrote Lösung, die eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt wird. Triisopropylborat (1,1 eq, 1,57 ml, 13,9 mmol) wird zugegeben. Die Temperatur steigt langsam bis zur Raumtemperatur an und das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird vollständig abrotiert. Das Rohprodukt wird in Wasser (50 ml) aufgenommen, gerührt und das Lösungsmittel wird wieder entfernt. Der Rückstand wird in Ethylacetat (50 ml) aufgenommen und mit Wasser (3 x 50 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wird einrotiert und der Feststoff wird in HCl (1 M, 40 ml) gelöst. Der pH-Wert der Lösung wird mit NaOH (1 M) auf 7 eingestellt. Dabei fällt das Produkt [2,2'-Bipyridin]-4-yl-Boronsäure als weißer Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, mit kaltem Acetonitril gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: (1,98 g, 9,8 mmol), 78 %.



¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 7,46 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4,7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, 1H, H⁹), 7,75 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4,7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, 1H, H²), 7,95 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,8$ Hz, 1H, H⁸), 8,40 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1,0$ Hz, 1H, H⁷), 8,50 (s, 2H, H¹³), 8,68 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4,7$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1,0$ Hz, 1H, H¹), 8,71 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 4,7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1,0$ Hz, 1H, H¹⁰), 8,76 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1,0$ Hz, 1H, H⁴).

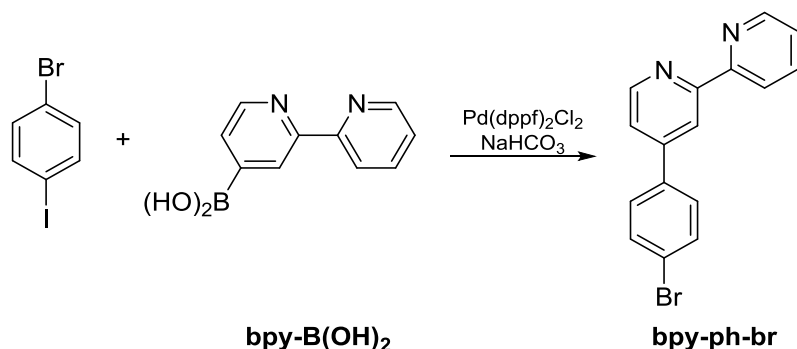
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 120,9 (1C, C⁷), 124,4 (1C, C⁹), 125,8 (1C, C⁴), 129,2 (1C, C²), 137,7 (1C, C⁸), 144,3 (1C, C³), 148,9 (1C, C¹), 149,6 (1C, C¹⁰), 154,8 (1C, C⁵), 156,2 (1C, C⁶).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 307,2 (s, 1N, N¹¹), 310,8 (s, 1N, N¹²).

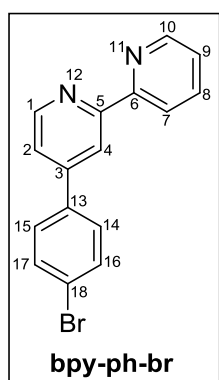
MS-ESI-pos (CH₃CN + H⁺), m/z : 201,0837 [M+H⁺]⁺.

EA: Berechnet für $C_{10}H_9BO_2N_2$: C, 60,05; H, 4,54.
 Gefunden: C, 57,28, H, 4,64.

13.7.5 Synthese von bpy-ph-br



Die Reaktion wird unter Schutzgasbedingungen durchgeführt. [2,2'-Bipyridin]-4-yl-Boronsäure bpy-B(OH)_2 (1 eq, 1,05 g, 5,3 mmol) und 1-Brom-4-Iodbenzol (1,5 eq, 2,19 g, 7,7 mmol) werden vorlegt. Zusätzlich wird NaHCO_3 (5 eq, 2,2 g, 26,2 mmol) und der Katalysator [1,1'-Bis(Diphenylphosphan)Ferrocen]-Dichloropalladium, Pd(dppf)Cl_2 , (5,5 mol %, 0,21 g, 0,29 mmol) hinzugegeben. Die Lösungsmittel trockenes THF (40 ml) und entgastes Wasser (16 ml) werden hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wird 10 Tage bei 80°C unter Lichtausschluss gerührt. Nach der Reaktionszeit wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und das Rohprodukt wird durch säulenchromatographische Trennung über Kieselgel mit Petrolether/Diethylether (1:3) gereinigt. Das Produkt 4-(4-Bromphenyl)-2,2'-Bipyridin wird als weißer kristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute: (1,05g, 3,4 mmol), 64 %.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 7,50 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, 1H, H^9), 7,75 – 7,79 (m, 2H, H^{14} , H^{15}), 7,79 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, 1H, H^2), 7,84 – 7,87 (m, 2H, H^{16} , H^{17}), 7,99 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,8$ Hz, 1H, H^8), 8,45 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1,0$ Hz, 1H, H^7), 8,67 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0,7$ Hz, 1H, H^4), 8,74 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 4,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1,0$ Hz, 1H, H^{10}), 8,77 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0,7$ Hz, 1H, H^1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 117,9 (1C, C^4), 121,1 (1C, C^7), 121,9 (1C, C^2), 123,5 (1C, C^{18}), 124,9 (1C, C^9), 129,5 (2C, C^{16} , C^{17}), 132,7 (2C, C^{14} , C^{15}), 137,0 (1C, C^{13}), 137,9 (1C, C^8), 147,5 (1C, C^3), 149,8 (1C, C^{10}), 150,6 (1C, C^1), 155,5 (1C, C^6), 156,6 (1C, C^5).

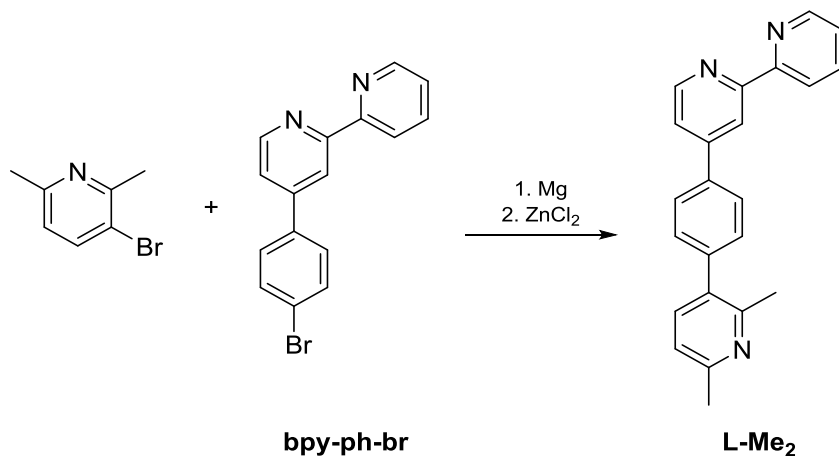
¹⁵N-NMR (50,7 MHz, DMSO-d₆): δ = (ppm) = 303,9 (s, 1N, N¹²), 304,2(s, 1N, N¹¹).

MS-ESI-pos (CH₃CN), m/z: 311,0179 [M+H]⁺.

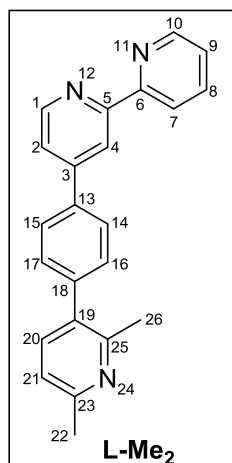
EA: Berechnet für C₁₆H₁₁BrN₂: C, 61,76; H, 3,56; N, 9,00.

Gefunden: C, 61,30; H, 3,99; N, 8,85.

13.7.6 Synthese von L-Me₂



Die Reaktion wird unter Schutzgasbedingungen durchgeführt. Magnesium (1,1 eq, 0,31 g, 12,7 mmol) wird in wenig THF vorlegt. 3-Brom-2,6-Dimethylpyridin (1 eq, 1,50 ml, 11,6 mmol) wird langsam zugetropft. Beim Erwärmen auf 70°C entsteht eine intensiv rote Lösung. Die Reaktionslösung wird etwa 2 h gerührt bis nahezu das gesamte Magnesium reagiert hat. Das Reaktionsgemisch wird auf RT abgekühlt und eine Lösung von ZnCl₂ (1 eq, 1,57 g, 11,5 mmol) in THF (8 ml) wird dazugegeben. Es wird weitere 5 Minuten gerührt. Anschließend wird 4-(4-Bromphenyl)-2,2'-Bipyridin (0,42 eq, 1,51 g, 4,9 mmol) und der Katalysator Pd(PPh₃)₄ (0,01 eq, 0,13 g, 0,1 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird 7 Tage unter Lichtausschluss bei 70°C gerührt. Nachdem Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand wird in einem Gemisch von CHCl₃ / MeOH (9:1) (250 ml) aufgenommen und mit einer wässrigen EDTA Dinatriumsalz Dihydrat Lösung (12 g in 120 ml) gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit Chloroform (insgesamt 500 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einrotiert und das Produkt 4-(4-(2,6-Dimethylpyridin-3-yl)Phenyl)-2,2'-Bipyridin wird durch eine säulenchromatographische Trennung über Kieselgel mit Ethylacetat/Hexan (5:1) gewonnen. Ausbeute: (1,4 g, 4,2 mmol), 85 %.



¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 2,45 (s, 3H, H²⁶), 2,49 (s, 3H, H²²), 7,19 (d, ³J_{HH} = 7,8 Hz, 1H, H²¹), 7,49 (ddd, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ³J_{HH} = 4,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 1H, H⁹), 7,55 - 7,58 (m, 3H, H¹⁶, H¹⁷, H²⁰), 7,84 (dd, ³J_{HH} = 5,1 Hz, ⁴J_{HH} = 1,9 Hz, 1H, H²), 7,95 - 8,00 (m, 3H, H¹⁴, H¹⁵, H⁸), 8,45 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, ⁵J_{HH} = 1,0 Hz, 1H, H⁷), 8,72 - 8,75 (m, 2H, H⁴, H¹⁰), 8,78 (dd, ³J_{HH} = 5,1 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 1H, H¹).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 23,1 (1C, C²⁶), 23,7 (1C, C²²), 117,5 (1C, C⁴), 120,6, 120,6 (2C, C⁷, C²¹), 121,5 (1C, C²), 124,3 (1C, C⁹), 126,9 (2C, C¹⁴, C¹⁵), 129,9 (2C, C¹⁶, C¹⁷), 132,5 (1C, C¹⁹), 136,1 (1C, C¹³), 137,3 (2C, C⁸, C²⁰), 140,6 (1C, C¹⁸), 147,7 (1C, C³), 149,3 (1C, C¹⁰), 150,1 (1C, C¹), 154,0 (1C, C²⁵), 155,1 (1C, C⁶), 156,0 (1C, C⁵), 156,3 (1C, C²³).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 303,8 (s, 1N, N¹²), 306,9 (s, 1N, N¹¹), 317,5 (s, 1N, N²⁴).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2,59 (s, 3H, H²⁶), 2,52 (s, 3H, H²²), 7,07 (d, ³J_{HH} = 7,8 Hz, 1H, H²¹), 7,33 (ddd, ³J_{HH} = 7,5 Hz, ³J_{HH} = 4,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, 1H, H⁹), 7,42 - 7,48 (m, 3H, H¹⁶, H¹⁷, H²⁰), 7,58 (dd, ³J_{HH} = 5,1 Hz, ⁴J_{HH} = 1,9 Hz, 1H, H²), 7,82 - 7,87 (m, 3H, H⁸, H¹⁴, H¹⁵), 8,47 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, ⁵J_{HH} = 0,9 Hz, 1H, H⁷), 8,71 (ddd, ³J_{HH} = 4,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, ⁵J_{HH} = 0,9 Hz, 1H, H¹⁰), 8,73 (dd, ⁴J_{HH} = 1,9 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 1H, H⁴), 8,74 (dd, ³J_{HH} = 5,1 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 1H, H¹).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 23,8 (1C, C²⁶), 24,7 (1C, C²²), 119,4 (1C, C⁴), 121,0 (1C, C²¹), 121,7 (1C, C⁷), 121,9 (1C, C²), 124,2 (1C, C⁹), 127,5 (2C, C¹⁴, C¹⁵), 130,2 (2C, C¹⁶, C¹⁷), 133,6 (1C, C¹⁹), 137,3 (1C, C⁸), 137,6 (1C, C¹³), 137,9 (1C, C²⁰), 141,4 (1C, C¹⁸), 149,2 (1C, C³), 149,6 (1C, C¹⁰), 150,1 (1C, C¹), 155,3 (1C, C²⁵), 156,5 (1C, C⁶), 157,2 (1C, C²³), 157,3 (1C, C⁵).

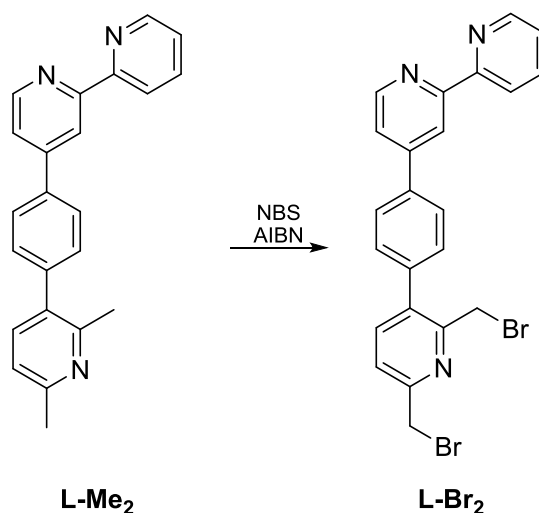
¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 300,6 (s, 1N, N¹²), 305,5 (s, 1N, N¹¹), 311,7 (s, 1N, N²⁴).

MS-ESI-pos (CH₃CN), *m/z*: 338,1660 [M+H]⁺.

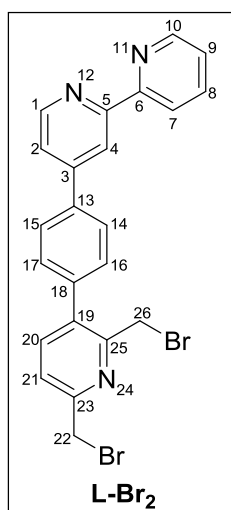
EA: Berechnet für: C₂₃H₁₉N₃: C, 81,87; H, 6,68; N, 12,45.

Gefunden: C, 81,92; H, 5,84; N, 12,41.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3054w, 3020w, 3001w, 2918w, 2848w, 2363w, 2337w, 1600m, 1583m, 1564m, 1537m, 1517m, 1456m, 1383m, 1257m, 1182m, 1132m, 1110m, 1089m, 1068m, 1022m, 1005m, 989m, 910m, 864m, 835m, 817s, 790s, 744m, 696w, 678w, 661m, 644w, 617w.

13.7.7 Synthese von L-Br₂

4-(4-(2,6-Dimethylpyridin-3-yl)Phenyl)-2,2'-Bipyridin L-Me₂ (1 eq, 0,4 g, 1,2 mmol), *N*-Bromsuccinimid (2,5 eq, 0,5 g, 3,0 mmol) und Azobis(isobutyronitril) (0,125 eq, 0,02 g, 0,15 mmol) werden in DCM (40 ml) und Wasser (20 ml) 6,5 h mit einer 400 Watt-Halogenlampe bestrahlt. Dabei refluxiert das Gemisch. Das Reaktionsgemisch wird mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit DCM (2 x 20 ml) extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser (3 x 20 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (3 x 20 ml) gewaschen. Das organische Lösungsmittel wird vollständig entfernt. Das Produkt wird durch eine säulenchromatographische Trennung über Kieselgel mit Ethylacetat / Pentan (1:1) aufgereinigt. Ausbeute: (0,23 g, 0,46 mmol), 39 %.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4,54 (s, 2H, H²⁶), 4,62 (s, 2H, H²²), 7,34 (ddd, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ³J_{HH} = 4,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, 1H, H⁹), 7,50 (d, ³J_{HH} = 7,9 Hz, 1H, H²¹), 7,59 - 7,62 (m, 3H, H¹⁶, H¹⁷, H²), 7,65 (d, ³J_{HH} = 7,9 Hz, 1H, H²⁰), 7,85 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, 1H, H⁸), 7,88 - 7,91 (m, 2H, H¹⁴, H¹⁵), 8,48 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, ⁵J_{HH} = 0,8 Hz, 1H, H⁷), 8,72 (ddd, ³J_{HH} = 4,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, ⁵J_{HH} = 0,8 Hz, 1H, H¹⁰), 8,75 (dd, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, ⁵J_{HH} = 0,6 Hz, 1H, H⁴), 8,77 (dd, ³J_{HH} = 5,0 Hz, ⁵J_{HH} = 0,6 Hz, 1H, H¹).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 32,4 (1C, C²⁶), 33,4 (1C, C²²), 119,2 (1C, C⁴), 121,4 (1C, C⁷), 121,6 (1C, C²), 123,3 (1C, C²¹),

124,0 (1C, C⁹), 127,6 (2C, C¹⁴, C¹⁵), 129,7 (2C, C¹⁶, C¹⁷), 136,3 (1C, C¹⁹), 137,1 (1C, C⁸), 138,5 (1C, C¹³), 138,9 (1C, C¹⁸), 139,5 (1C, C²⁰), 148,6 (1C, C³), 149,4 (1C, C¹⁰), 150,0 (1C, C¹), 153,9 (1C, C²⁵), 156,2 (1C, C⁶), 156,6 (1C, C²³), 157,0 (1C, C⁵).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50,7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 301,5 (s, 1N, N^{12}), 305,8 (s, 1N, N^{11}), 314,7 (s, 1N, N^{24}).

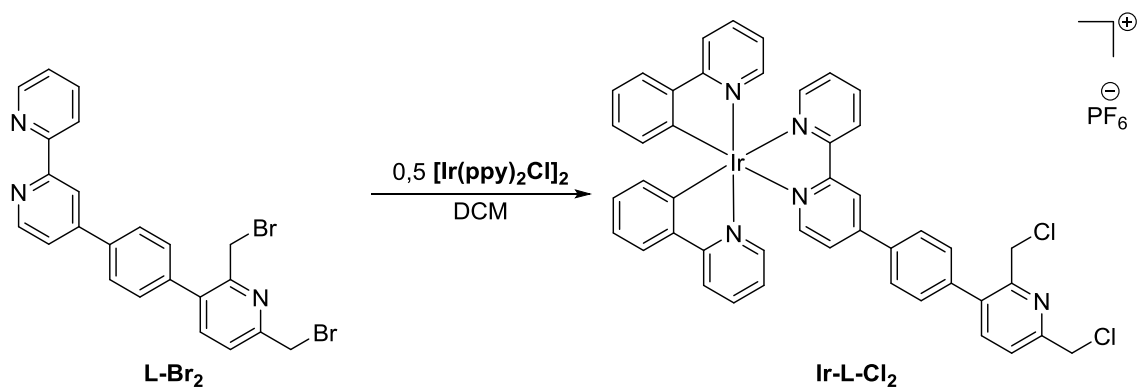
MS-ESI-pos (CH_3CN), m/z : 495,9845 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

EA: Berechnet für: $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Br}_2$: C, 55,78; H, 3,46; N, 8,49.

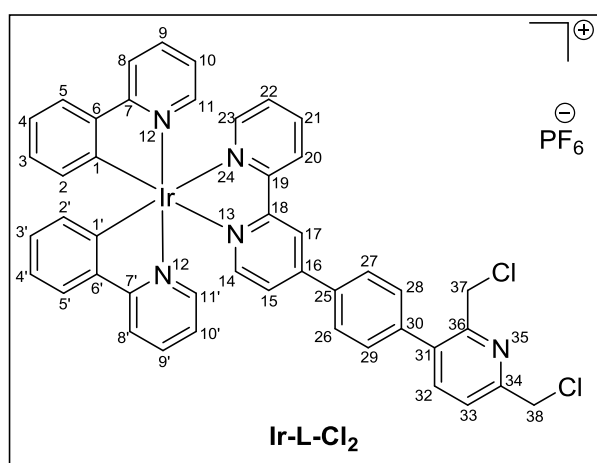
Gefunden: C, 56,32; H, 4,02; N, 8,43.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3052w, 3025w, 2360w, 2341w, 1600m, 1585m, 1566w, 1517w, 1458m, 1431w, 1388w, 1369w, 1296w, 1261w, 1215m, 1147w, 1107w, 1091w, 1068w, 1041w, 1000m, 918w, 885w, 858m, 842w, 819s, 786s, 736m, 686w, 661m, 630w, 617w, 601w.

13.7.8 Synthese von Ir-L-Cl₂



Der Komplex wird nach der unter **Kap. 13.4.1** beschriebenen allgemeinen Vorschrift synthetisiert. Ausbeute: 66 %.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 4,63 (s, 2H, H^{37}), 4,75 (s, 2H, H^{38}), 6,33 – 6,39 (m, 2H, H^2 , H^{21}), 6,94 – 7,00 (m, 2H, H^3 , H^{31}), 7,02 – 7,06 (m, 2H, H^{10} , $\text{H}^{10'}$), 7,07 – 7,12 (m, 2H, H^4 , $\text{H}^{4'}$), 7,49 (1H, H^{22}), 7,55 – 7,58 (m, 2H, H^{11} oder $\text{H}^{11'}$, H^{33}), 7,63 – 7,73 (m, 4H, H^5 , H^{11} oder $\text{H}^{11'}$, H^{15}), 7,74 – 7,84 (m, 5H, H^9 , $\text{H}^{9'}$, H^{32} , $\text{H}^{26/27}$ oder $\text{H}^{27/28}$), 7,93 – 8,00 (m, 4H, H^8 , $\text{H}^{8'}$, $\text{H}^{26/27}$ oder $\text{H}^{27/28}$),

8,05 – 8,10 (m, 2H, H^{14} , H^{23}), 8,18 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, 1H, H^{21}), 8,70 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, 1H, H^{20}), 8,74 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, 1H, H^{17}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 45,5 (1C, C^{37}), 46,8 (1C, C^{38}), 120,3 (2C, C^8 , C^8), 122,6 (1C, C^{17}), 123,1 (3C, C^4 , C^4 , C^{33}), 123,7 (2C, C^{10} , C^{10}), 125,2, 125,3 (3C, C^{20} , C^{28} , C^{29}), 126,1 (1C, C^{15}), 128,1 (2C, C^{26} , C^{27}), 128,8 (1C, C^{22}), 130,7 (2C, C^5 , C^5), 131,1 (2C, C^3 , C^3), 132,1 (2C, C^2 , C^2), 135,8 (1C, C^{25}), 136,3 (1C, C^{31}), 138,6 (1C, C^{21}), 139,9 (3C, C^9 , C^9 , C^{32}), 140,9 (1C, C^{30}), 144,1 (2C, C^6 , C^6), 149,0 (2C, C^{11} , C^{11}), 150,3, 150,5 (2C, C^1 , C^1), 151,2, 151,3 (2C, C^{14} , C^{23}), 153,5 (1C, C^{36}), 156,1 (1C, C^{19}), 156,7 (2C, C^{16} , C^{18}), 156,8 (1C, C^{34}), 168,2 (2C, C^7 , C^7).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50,7 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 209,2 (s, 2N, N^{12}), 241,7 (s, 1N, N^{13}), 247,0 (s, 1N, N^{24}), 314,7 (s, 1N, N^{35}).

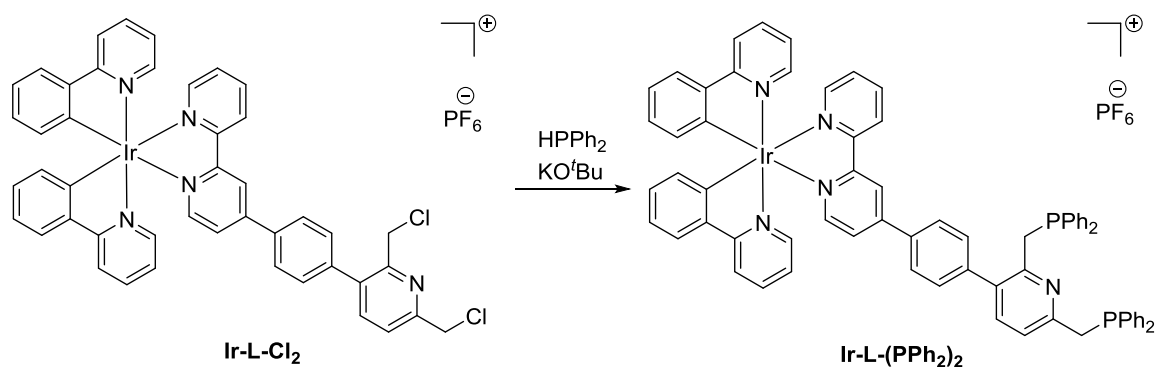
MS-ESI-pos (CH_3CN), m/z : 996,0706, $[\text{Ir-L-Br}_2]^+$, 950,1219 $[\text{Ir-L-Cl-Br}]^+$, 906,1733 $[\text{Ir-L-Cl}_2]^+$, 498,5394 $[\text{Ir-L-Br}_2^+ + \text{H}^+]^{2+}$, 475,5653 $[\text{Ir-L-Cl-Br}^+ + \text{H}^+]^{2+}$, 453,5909 $[\text{Ir-L-Cl}_2^+ + \text{H}^+]^{2+}$.

EA: Berechnet für: $\text{C}_{45}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{IrN}_5\text{P}$: C, 51,38; H, 3,16; N, 6,66.

Gefunden: C, 50,13; H, 3,45; N, 6,66.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2360w, 2341w, 1606m, 1581w, 1477m, 1438w, 1419w, 1267w, 1224w, 1164w, 1062w, 1029w, 1009w, 831s, 788m, 754m, 730m.

13.7.9 Synthese von $\text{Ir-L-(PPh}_2)_2$



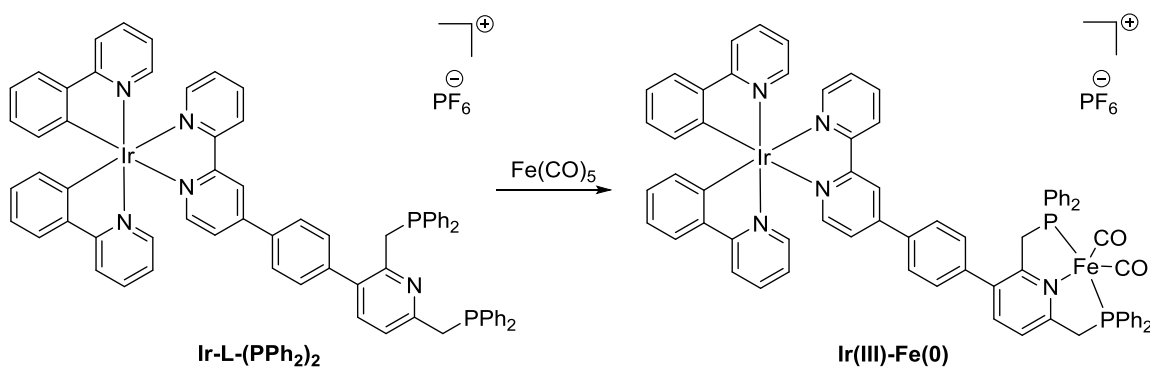
Die Reaktion wird unter sauerstofffreien Bedingungen, mit ausschließlich durch die *freeze-pump*-Technik entgasten Lösungsmitteln, durchgeführt. Zur NMR-spektroskopischen Untersuchung wurde das deuterierte Lösungsmittel ebenfalls entgast. Zu einer Lösung aus Diphenylphosphan (0,3 ml, 1,8 mmol) in THF (1 ml) wird Kalium-*tert*-butanolat (0,4 g, 3,6 mmol) in THF (5 ml) zugegeben. Es entsteht schlagartig eine rote Lösung, welche auf 0°C gekühlt wird. Von der, im Überschuss hergestellten, Phosphid-Lösung werden die notwendigen Äquivalente (2 eq, 0,52 ml der THF-Lösung, 0,15 mmol) in einen separaten Kolben überführt und Ir-L-Cl_2 (1 eq, 0,08 g, 0,07 mmol) wird der Lösung als Feststoff hinzugefügt. Die entstandene gelbe Lösung wird 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt, der Rückstand wird in Wasser

(ca 2 ml) aufgenommen und das Produkt wird mit DCM (3 x ca. 2 ml) extrahiert. Die organische Phase wird einrotiert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird ohne weitere Aufreinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202,5 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = -11,17 (1P), -11,25 (1P).

MS-ESI-pos (CH_3CN), m/z : 1206,3428 $[\text{M-PF}_6]^+$, 1022,2981 $[\text{M-PPh}_2\text{-PF}_6]^+$, 838,2525 $[\text{M-2PPh}_2\text{-PF}_6]^+$, 706,2539 $[\text{M-PF}_6\text{-Ir(ppy)}_2\text{+H}^+]^+$, 603,6744 $[\text{M-PF}_6\text{+H}^+]^{2+}$, 522,2099 $[\text{M-PF}_6\text{-Ir(ppy)}_2\text{-PPh}_2\text{+H}^+]^+$, 501,0948 $[\text{Ir(ppy)}_2]^+$.

13.7.10 Synthese von Ir(III)-Fe(0)



Die gesamte Reaktion wird unter Schutzgasbedingungen mit ausschließlich trockenen und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. $\text{Ir-L-(PPh}_2)_2$ (1 eq, 0,09 g, 0,07 mmol) wird in THF (3 ml) vorgelegt. Eisenpentacarbonyl (10 eq, 0,1 ml, 0,7 mmol) wird zugegeben. Es entsteht eine schwarze Lösung, welche über Nacht refluxiert wird. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat wird vollständig eingeeengt. Das Produkt wird als dunkelroter Feststoff erhalten. Ausbeute: (0,027 g, 0,018 mmol), 26 %.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202,5 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 70,77 (1P), 71,32 (1P).

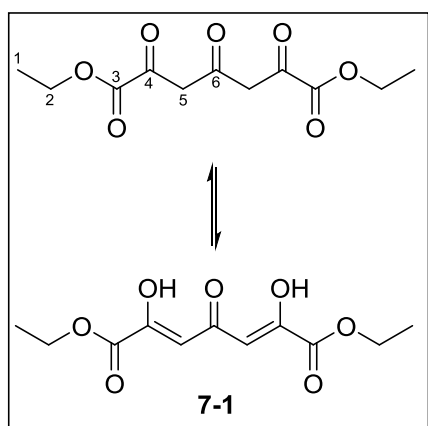
MS-ESI-pos (CH_3OH), m/z : 1318,2634 $[\text{M-PF}_6]^+$, 1262,2744 $[\text{M-PF}_6\text{-2CO}]^+$, 1078,2303 $[\text{M-PF}_6\text{-PPh}_2\text{-2CO}]^+$, 1022,2981 $[\text{M-PF}_6\text{-PPh}_2\text{-2CO-Fe}]^+$, 838,2525 $[\text{M-PF}_6\text{-2PPh}_2\text{-2CO-Fe}]^+$, 501,0948 $[\text{Ir(ppy)}_2]^+$.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3049w, 2922m, 2852w, 2044m, 1967w, 1936s, 1926s, 1606m, 1583m, 1562w, 1477m, 1458w, 1436m, 1267w, 1226w, 1163m, 1118m, 1095m, 1062w, 1029w, 999w, 838s, 790w, 756m, 736m, 694m, 624m, 557m, 507w.

13.7.11 Zusätzliche Synthesen

Nachfolgend werden Synthesevorschriften von allen Verbindungen beschrieben, welche zwar erfolgreich erhalten und vollständig charakterisiert worden sind, aber aufgrund von misslungenen Folgereaktionen keine Zwischenprodukte der Zielverbindungen sind. Bei literaturbekannten Verbindungen wird keine Synthesevorschrift angegeben. Zur Vollständigkeit und zum Nachweis der Reinheit sind die analytischen Daten jeder Verbindung angegeben. Die Synthese der Verbindungen **7-1-7-5** erfolgt nach Literaturangaben von NÖTH *et al.*^[216]

Diethyl 2,4,6-Trioxoheptanedioat, 7-1

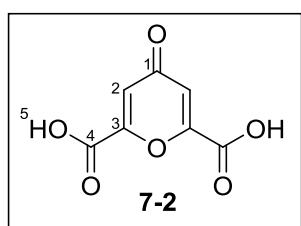


Ausbeute: 64 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1,38 (t, ³J_{HH} = 7,15 Hz, 6H, H¹), 4,36 (q, ³J_{HH} = 7,15 Hz, 4H, H²), 6,36 (s, 2H, H⁵), 13,32 (s, 2H, OH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14,0 (2C, C¹), 62,7 (2C, C²), 104,0 (2C, C⁵), 161,5 (2C, C³), 162,1 (2C, C⁴), 196,4 (1C, C⁶).

Chelidonsäure, 7-2



Ausbeute: 93 %.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 6,93 (s, 2H, H²).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 118,4 (2C, C²), 155,9 (2C, C⁴), 161,4 (2C, C³), 180,1 (1C, C¹).

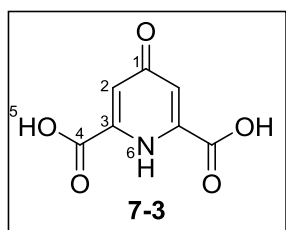
MS-ESI-pos (CH₃OH/H₂O + H⁺), m/z: 185,0087 [M+H⁺]⁺.

EA: Berechnet für: C₇H₄O₆:

C, 45,67; H, 2,19.

Gefunden:

C, 45,02; H, 3,84.

Chelidamsäure, 7-3


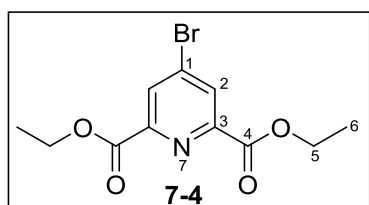
Ausbeute: 94 %.

 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7,60 (s, 2H, H²), 11,58 (s, 2H, H⁵).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 115,2 (2C, C²), 149,7 (2C, C⁴), 165,7 (2C, C³), 166,9 (1C, C¹).

 $^{15}\text{N-NMR}$ (50,7 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 283,9 (s, 1N, N⁵).

MS-ESI-pos (MeOH + H₂O), m/z: 184,0241 [M+H]⁺, 206,0061 [M+Na]⁺.

Diethyl 4-Bromopyridin-2,6-Dicarboxylat, 7-4


Ausbeute: 64 %.

 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 1,36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,15$ Hz, 6H, H⁶), 4,40 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7,15$ Hz, 4H, H⁵), 8,43 (s, 2H, H²).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 14,5 (2C, C⁶),

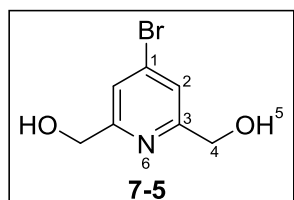
 62,4 (2C, C⁵), 131,1 (2C, C²), 134,7 (1C, C¹), 149,6 (2C, C³), 163,5 (2C, C⁴).

 $^{15}\text{N-NMR}$ (50,7 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 311,2 (s, 1N, N⁷).

MS-ESI-pos (MeOH), m/z: 323,9856 [M+Na]⁺.

EA: Berechnet für: C₁₁H₁₂O₄NBr: C, 43,73; H, 4,00, N, 4,64.

Gefunden: C, 43,54; H, 4,35, N, 4,76.

4-Bromopyridin-2,6-diyl)Dimethanol, 7-5


Ausbeute: 88 %.

 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 4,58 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 4H), 5,56 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 2H, H⁵), 7,57 (s, 2H, H²).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 64,1 (2C, C⁴), 121,5

 (2C, C²), 133,7 (1C, C¹), 163,7 (2C, C³).

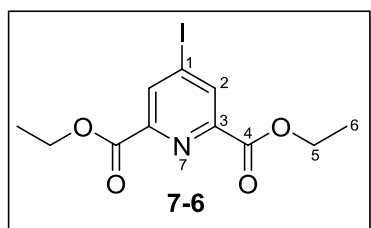
 $^{15}\text{N-NMR}$ (50,7 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 298,9 (s, 1N, N⁶).

MS-ESI-pos (MeOH/H₂O), m/z: 239,9619 [M+Na]⁺.

EA: Berechnet für: C₇H₈O₂NBr: C, 38,56; H, 3,70, N, 6,42.

Gefunden: C, 38,66; H, 3,83, N, 6,43.

Diethyl 4-Iodopyridin-2,6-Dicarboxylat, 7-6



Die Synthese der Verbindung erfolgt nach einer patentierten Vorschrift.^[217] Ausbeute: 13 %.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 1,36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 6H, H⁶), 4,40 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$, 4H, H⁵), 8,56 (s, 2H, H²).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 14,5 (2C, C⁶), 62,3 (2C, C⁵), 109,1 (1C, C¹), 136,7 (2C, C²), 148,7 (2C, C³), 163,5 (2C, C⁴).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 310,4 (s, 1N, N⁷).

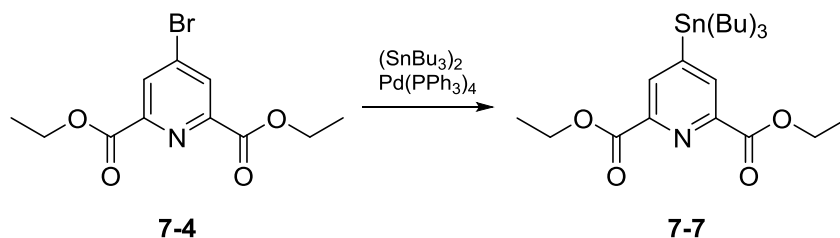
MS-ESI-pos (MeOH), *m/z*: 349,9900 [M+H⁺]⁺, 371,9715 [M+Na⁺]⁺, 720,9522 [2M+Na⁺]⁺.

EA: Berechnet für: C₁₁H₁₂IINO₄: C, 37,84; H, 3,46, N, 4,01.

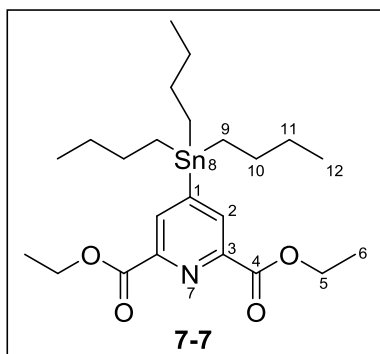
Gefunden: C, 38,53; H, 3,66, N, 3,97.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3064w, 2975w, 2933w, 1714s, 1554m, 1471w, 1425w, 1409w, 1367m, 1319s, 1261s, 1240s, 1151s, 1108m, 1018s, 941w, 898w, 867m, 779s, 734w, 707s, 690m.

Diethyl 4-(Tributylstannan)Pyridin-2,6-Dicarboxylat, 7-7



Die Reaktion wird unter Schutzgasbedingungen durchgeführt. Diethyl 4-Bromopyridin-2,6-Dicarboxylat (1 eq, 1,00 g, 3,3 mmol), Bis(tributyltin) (1 eq, 1,67 ml, 3,3 mmol) und der Katalysator Pd(PPh₃)₄ (0,05 eq, 0,19 g, 0,16 mmol) werden in Toluol (10 ml) und DMF (1 ml) 7 Tage refluxiert. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und das Produkt wird durch säulenchromatographische Trennung über Kieselgel mit Ethylacetat/Hexan (1:1) gereinigt und als gelbes Öl erhalten.^[218] Ausbeute: (1,41 g, 2,8 mmol), 83 %.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0,87 - 0,91 (m, 9H, H^{12}), 1,14 - 1,20 (m, 6H, H^9), 1,28 - 1,40 (m, 6H, H^{11}), 1,50 - 1,58 (m, 6H, H^{10}), 1,46 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,15$ Hz, 6H, H^6), 4,48 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7,15$ Hz, 4H, H^5), 8,34 (s, 2H, H^2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 10,1 (3C, C^9), 13,7 (3C, C^{12}), 14,4 (2C, C^6), 27,4 (3C, C^{11}), 29,0 (3C, C^{10}), 62,3 (2C, C^5), 135,7 (2C, C^2), 146,7 (2C, C^3),

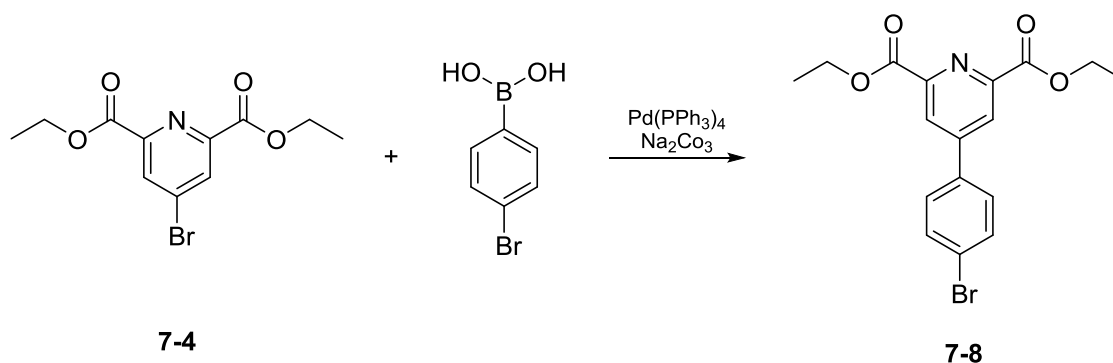
157,3 (1C, C^1), 165,6 (2C, C^4).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50,7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 306,1 (s, 1N, N^7).

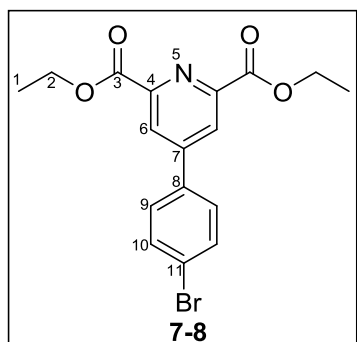
$^{119}\text{Sn-NMR}$ (186,5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -34,6 (s, 1Sn, Sn^8).

MS-ESI-pos (MeOH), m/z : 514,1983 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 536,1802 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1047,3740 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$.

Diethyl 4-(4-bromphenyl)Pyridin-2,6-Dicarboxylat, 7-8



Die Reaktion wird unter Schutzgasbedingungen durchgeführt. Diethyl 4-Brompyridin-2,6-Dicarboxylat (1 eq, 0,5 g, 1,6 mmol), (4-Bromphenyl)Boronsäure (1 eq, 0,32 g, 1,6 mmol) und der Katalysator $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,09 eq, 0,16 g, 0,14 mmol) werden vorgelegt. Trockenes wasserfreies THF (20 ml) und eine wässrige Natriumcarbonat-Lösung (2 M, 2,5 ml) werden hinzugefügt. Die Lösung wird für 2 Stunden refluxiert. Die entstandene Suspension wird filtriert. Das Filtrat wird einrotiert und der erhaltene Rückstand wird durch säulenchromatographische Trennung über Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (2:1) aufgereinigt. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: (0,03 g, 0,08 mmol), 5 %.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 1,39 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,15$ Hz, 6H, H^1), 4,44 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7,15$ Hz, 4H, H^2), 7,78 (m, 2H, H^{10}), 7,91(m, 2H, H^9), 8,49 (s, 2H, H^6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 14,6 (2C, C^1), 62,2 (2C, C^2), 124,4 (1C, C^{11}), 125,2 (2C, C^6), 129,9 (2C, C^9), 132,8 (2C, C^{10}), 135,3 (1C, C^8), 149,2 (1C, C^7), 149,5 (2C, C^4), 164,6 (2C, C^3).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50,7 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 310,0 (s, 1N, N^5).

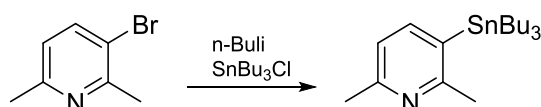
MS-ESI-pos (CH_3CN), m/z : 378,0338 [$\text{M}+\text{H}^+$] $^+$, 400,0159 [$\text{M}+\text{Na}^+$] $^+$.

EA: Berechnet für: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NBrO}_4$: C, 53,99; H, 4,26; N, 3,70.

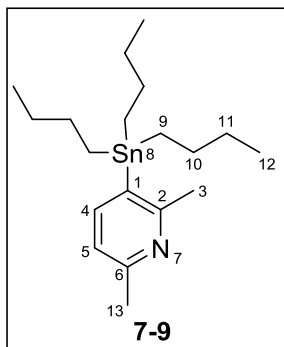
Gefunden: C, 55,63; H, 4,54; N, 3,50.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2970w, 2925w, 2852w, 1708s, 1602m, 1494w, 1471w, 1434w, 1402w, 1373w, 1344s, 1282w, 1251s, 1240s, 1189w, 1157m, 1139m, 1107m, 1066m, 1008s, 918w, 883m, 865m, 829s, 779s, 734m, 692m.

2,6-Dimethyl-3-(Tributylstannan)Pyridin, 7-9



Die Reaktion wird unter Schutzgasbedingungen durchgeführt. 3-Brom-2,6-Dimethylpyridin (1 eq, 0,7 ml, 5,4 mmol) wird in THF (20 ml) vorgelegt und auf -70°C abgekühlt. *n*-Buthyllithium (1,1 eq, 3,7 ml, 5,9 mmol) wird zugegeben und es wird eine Stunde bei -78°C gerührt. Tributylzinnchlorid (1,1 eq, 1,6 ml, 5,9 mmol) wird der Lösung beigemischt. Es entsteht eine hellgelbe Lösung, welche über Nacht bei RT gerührt wird. Ethylacetat (30 ml) wird zugegeben und es wird mit einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung gewaschen (3 x 20ml). Die organische Phase wird abgetrennt und einrotiert. Die Aufreinigung des Produktes erfolgt durch eine säulenchromatographische Trennung über Kieselgel mit Ethylacetat/Hexan (1:1). Das Produkt wird als gelbes Öl erhalten. Ausbeute: (1,7 g, 4,4 mmol), 81 %.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0,88 (t, ³J_{HH} = 7,3 Hz, 9H, H¹²), 1,04 - 1,12 (m, 6H, H⁹), 1,26 - 1,38 (m, 6H, H¹¹), 1,46 - 1,56 (m, 6H, H¹⁰), 2,49 (s, 3H, H¹³), 2,56 (s, 3H, H³), 6,91 (d, ³J_{HH} = 7,40 Hz, 1H, H⁵), 7,54 (d, ³J_{HH} = 7,40 Hz, 1H, H⁴).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10,0 (3C, C⁹), 13,7 (3C, C¹²), 24,5 (1C, C¹³), 27,5 (3C, C¹¹), 27,9 (1C, C³), 29,2 (3C, C¹⁰), 120,3 (1C, C⁵), 131,8 (1C, C¹), 145,0 (1C, C⁴), 157,3 (1C, C⁶), 163,2 (1C, C²).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 307,2 (s, 1N, N⁷).

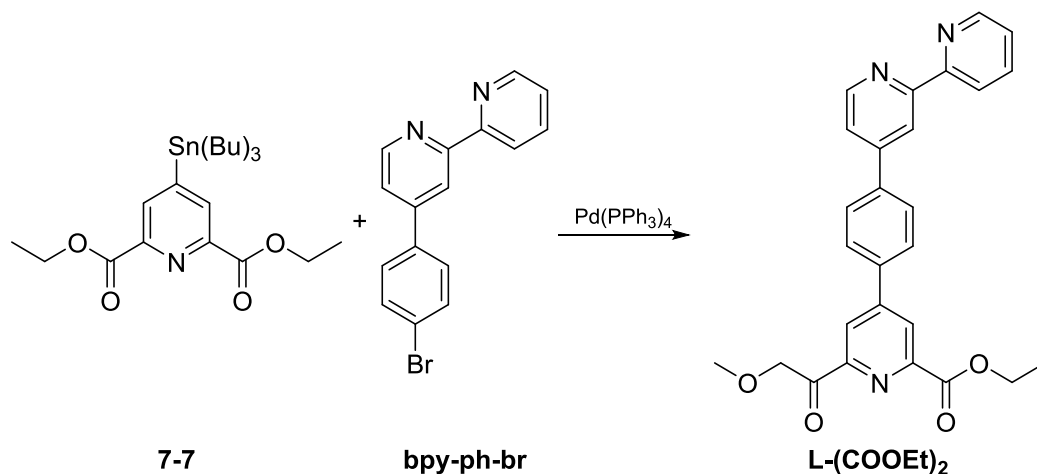
¹¹⁹Sn-NMR (186,5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -37,2 (s, 1Sn, Sn⁸).

MS-ESI-pos (CH₃CN), m/z: 398,1853 [M+H]⁺.

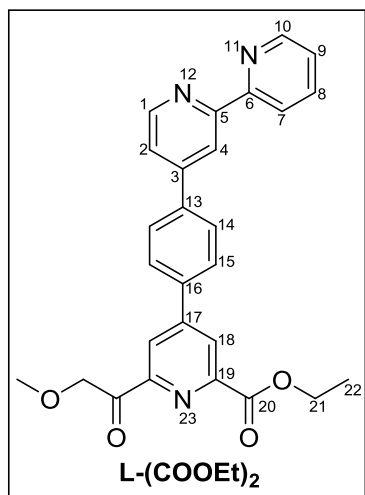
EA: Berechnet für: C₁₉H₃₅NSn: C, 57,60; H, 8,90; N, 3,54.

Gefunden: C, 57,76; H, 8,86; N, 3,70.

Ethyl 4-(4-([2,2'-Bipyridin]-4-yl)phenyl)-6-(2-Methoxyacetyl)Picolinat, L-(COOEt)₂



Die Reaktion wird unter Schutzgasbedingungen durchgeführt. bpy-ph-br (1 eq, 0,14 g, 0,45 mmol) und Diethyl-4-(Tributylstannan)Pyridin-2,6-Dicarboxylat (2 eq, 0,46 g, 0,90 mmol) werden in Toluol (15 ml) und DMF (1,5 ml) vorgelegt. Der Katalysator Pd(PPh₃)₄ (0,06 eq, 0,03 g, 0,027 mmol) wird dazugegeben und es wird 7 Tage unter Lichtausschluss refluxiert. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Filtrat wird vollständig einrotiert. Das Produkt wird durch säulenchromatographische Trennung über Kieselgel mit Ethylacetat/Hexan (1:1) aus dem Rückstand gewonnen. Ausbeute: (0,045 g, 0,01 mmol), 22 %.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1,50 (t, ³J_{HH} = 7,15 Hz, 6H, H²²), 4,54 (q, ³J_{HH} = 7,15 Hz, 4H, H²¹), 7,35 (ddd, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ³J_{HH} = 4,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,0 Hz, 1H, H⁹), 7,59 (dd, ³J_{HH} = 5,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,9 Hz, 1H, H²), 7,86 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, 1H, H⁸), 7,88 - 7,91 (m, 2H, H¹⁵), 7,93 - 7,96 (m, 2H, H¹⁴), 8,48 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, ⁵J_{HH} = 1,0 Hz, 1H, H⁷), 8,56 (s, 2H, H¹⁸), 8,73 (ddd, ³J_{HH} = 4,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, ⁵J_{HH} = 1,0 Hz, 1H, H¹⁰), 8,74 (dd, ⁴J_{HH} = 1,9 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 1H, H⁴), 8,77 (dd, ³J_{HH} = 5,0 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 1H, H¹).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14,4 (2C, C²²),

62,6 (2C, C²¹), 119,1 (1C, C⁴), 121,5 (1C, C⁷), 121,6 (1C, C²), 124,1 (1C, C⁹), 125,5 (2C, C¹⁸), 128,0 (2C, C¹⁵), 128,3 (2C, C¹⁴), 137,1 (1C, C¹⁶), 137,2 (1C, C⁸), 140,2 (1C, C¹³), 148,2 (1C, C³), 149,4 (1C, C¹⁰), 149,6 (2C, C¹⁹), 150,0 (1C, C¹), 150,3 (1C, C¹⁷), 156,1 (1C, C⁶), 157,1 (1C, C⁵), 165,0 (2C, C²⁰).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 301,8 (s, 1N, N¹²), 305,2 (s, 1N, N¹¹), 306,1 (s, 1N, N²³).

MS-ESI-pos (CH₃CN), m/z: 454,1767 [M+H]⁺.

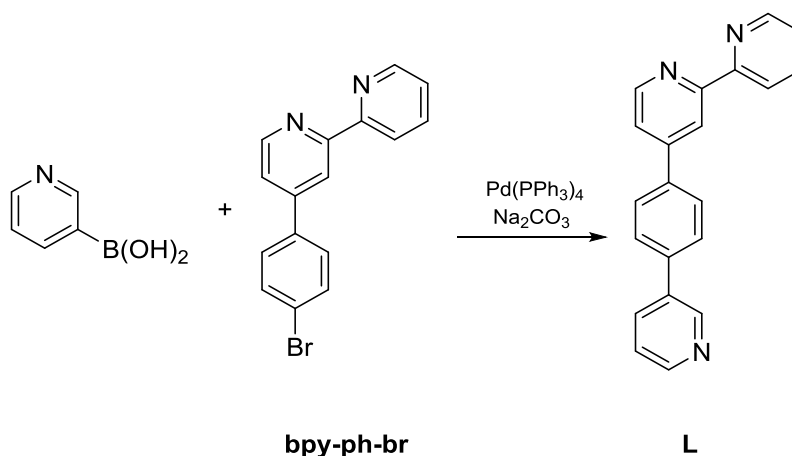
EA: Berechnet für: C₂₇H₂₃N₃O₄: C, 71,51; H, 5,11; N, 9,27.

Gefunden: C, 71,63; H, 5,60; N, 8,69.

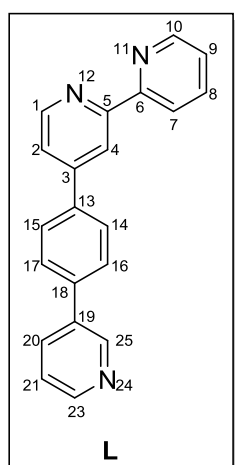
IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2977w, 2923w, 2852w, 2360w, 2341w, 1735s, 1712s, 1598m, 1583m, 1552w, 1517w, 1459m, 1440w, 1384m, 1344w, 1242s, 1170m, 1130m, 1110m, 1078w, 1026m, 991m, 908w, 864w, 837m, 794m, 779s, 738m, 721s, 705m, 661w, 632w, 617w.

13.8 Darstellung von Iridium-Cobalt-EKS

13.8.1 Synthese von L



Die Reaktion wird unter Schutzgasbedingungen durchgeführt. 4-(4-Bromphenyl)-2,2'-Bipyridin bpy-ph-br (1 eq, 0,24 g, 0,78 mmol), Pyridin-3-Boronsäure (1,1 eq, 0,12 g, 0,85 mmol), Natriumcarbonat (3 eq, 0,25 g, 2,3 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (0,05 eq, 0,05 g, 0,04 mmol) werden in THF (20 ml) und Wasser (10 ml) 4 Tage unter Lichtausschluss refluxiert. Das Reaktionsgemisch wird auf RT abgekühlt, die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden auf Kieselgel einrotiert. Durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit Ethylacetat / Hexan (3:1) wird das Produkt sauber isoliert. Ausbeute: (0,12 g, 0,38 mmol), 49 %.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₂): δ (ppm) = 7,35 (ddd, ³J_{HH} = 7,5 Hz, ³J_{HH} = 4,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,1 Hz, 1H, H⁹), 7,40 (ddd, ³J_{HH} = 7,9 Hz, ³J_{HH} = 4,8 Hz, ⁵J_{HH} = 0,8 Hz, 1H, H²¹), 7,60 (dd, ³J_{HH} = 5,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, 1H, H²), 7,74 - 7,78 (m, 2H, H¹⁶, H¹⁷), 7,85 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ³J_{HH} = 7,5 Hz, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, 1H, H⁸), 7,89 - 7,93 (m, 2H, H¹⁴, H¹⁵), 7,95 (ddd, ³J_{HH} = 7,9 Hz, ⁴J_{HH} = 2,3 Hz, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, 1H, H²⁰), 8,50 (ddd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,1 Hz, ⁵J_{HH} = 0,9 Hz, 1H, H⁷), 8,60 (dd, ³J_{HH} = 4,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, 1H, H²³), 8,70 (ddd, ³J_{HH} = 4,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, ⁵J_{HH} = 0,9 Hz, 1H, H¹⁰), 8,73 (dd, ³J_{HH} = 5,0 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 1H, H¹), 8,78 (dd, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 1H, H⁴), 8,92 (dd, ⁴J_{HH} = 2,3 Hz, ⁵J_{HH} = 0,8 Hz, 1H, H²⁵).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₂): δ (ppm) = 118,9 (1C, C⁴), 121,4 (1C, C⁷), 121,7 (1C, C²), 123,9 (1C, C²¹), 124,2 (1C, C⁹), 128,1 (2C, C¹⁶, C¹⁷), 128,1 (2C, C¹⁴, C¹⁵), 134,5 (1C, C²⁰), 136,0 (1C, C¹⁹), 137,2 (1C, C⁸), 138,0 (1C, C¹³), 139,0 (1C, C¹⁸), 148,6 (1C, C²⁵),

148,7 (1C, C³), 149,2 (1C, C²³), 149,5 (1C, C¹⁰), 150,1 (1C, C¹), 156,4 (1C, C⁶), 157,1 (1C, C⁵).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CDCl₂): δ (ppm) = 302,7 (s, 1N, N¹²), 307,1 (s, 1N, N¹¹), 315,5 (s, 1N, N²⁴).

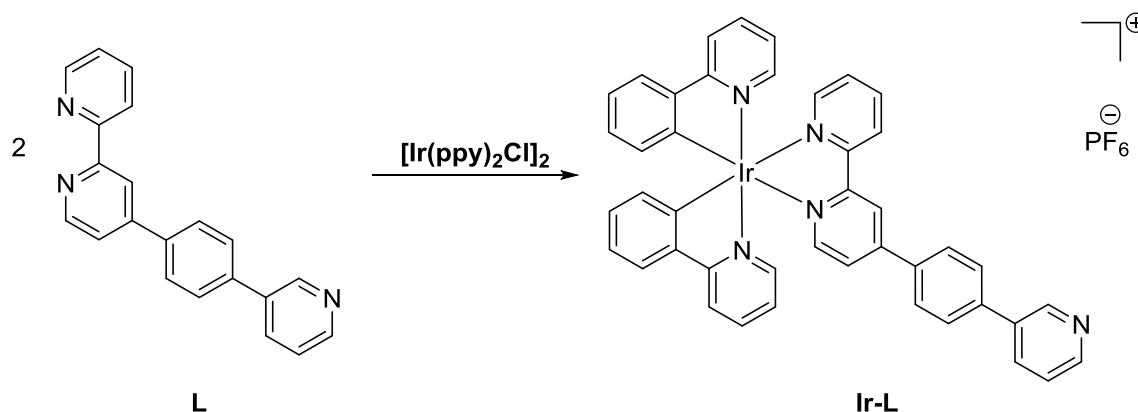
EA: Berechnet für: C₂₁H₁₅N₃: C, 81,53; H, 4,89; N, 13,58.

Gefunden: C, 81,71; H, 5,42; N, 12,95.

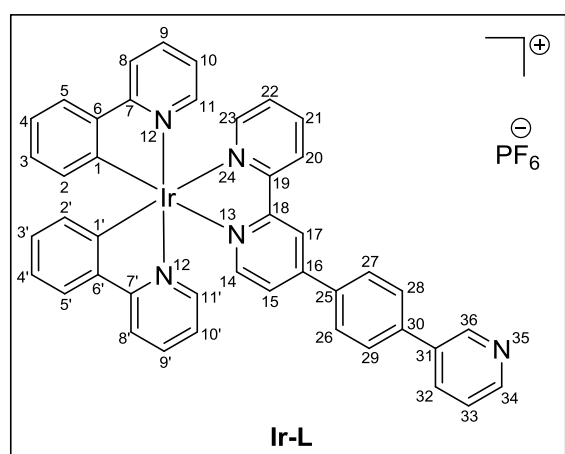
MS-ESI-pos (MeOH, H₂O), m/z: 310,1361 [M+H]⁺.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3053w, 3029w, 3000w, 2921m, 2852m, 2362w, 2337w, 1710w, 1598m, 1583s, 1562w, 1539w, 1456s, 1425w, 1382m, 1257w, 1186w, 1108m, 1093m, 1070m, 1039m, 1024m, 1000m, 912w, 896w, 835m, 790s, 742m, 709s, 661w, 617w.

13.8.2 Synthese von Ir-L



Der Komplex wird nach der unter **Kap. 13.4.1** beschriebenen allgemeinen Vorschrift synthetisiert. Ausbeute: 27%.



¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 6,34 – 6,38 (m, 2H, H², H^{2'}), 6,94 – 6,99 (m, 2H, H³, H^{3'}), 7,00 – 7,06 (m, 2H, H¹⁰, H^{10'}), 7,07 – 7,12 (m, 2H, H⁴, H^{4'}), 7,44 (dd, ³J_{HH} = 7,8 Hz, ³J_{HH} = 4,6 Hz, 1H, H³³), 7,49 (ddd, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ³J_{HH} = 5,5 Hz, ⁴J_{HH} = 1,1 Hz, 1H, H²²), 7,56 und 7,64 (ddd, ³J_{HH} = 5,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,4 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 2H, H¹¹, H^{11'}), 7,70 (dd, ³J_{HH} = 5,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,9 Hz, 1H, H¹⁵), 7,76

(ddd, ³J_{HH} = 7,8 Hz, ⁴J_{HH} = 3,2 Hz, ⁵J_{HH} = 1,1 Hz, 2H, H⁵, H^{5'}), 7,78 – 7,83 (m, 2H, H⁹, H^{9'}), 7,83 – 7,86 (m, 2H, H²⁸, H²⁹), 7,94 – 8,02 (m, 5H, H⁸, H^{8'}, H²⁶, H²⁷, H³²), 8,04 – 8,07

(m, 2H, H¹⁴, H²³), 8,18 (ddd, ³J_{HH} = 8,3 Hz, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ⁴J_{HH} = 1,6 Hz, 1H, H²¹), 8,62 (d, ³J_{HH} = 4,6 Hz, 1H, H³⁴), 8,70 (d, ³J_{HH} = 8,3 Hz, 1H, H²⁰), 8,73 (d, ⁴J_{HH} = 1,9 Hz, 1H, H¹⁷), 8,91 (s, 1H, H³⁶).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 120,2, (2C, C⁸, C^{8'}), 122,4 (1C, C¹⁷), 123,1 (2C, C⁴, C^{4'}), 123,7 (2C, C¹⁰, C^{10'}), 124,2 (1C, C³³), 125,2 (1C, C²⁰), 125,3 (2C, C⁵, C^{5'}), 125,9 (1C, C¹⁵), 128,5, 128,6 (4C, C²⁶, C²⁷, C²⁸, C²⁹), 128,8 (1C, C²²), 131,1 (2C, C³, C^{3'}), 132,1 (2C, C², C^{2'}), 134,9 (1C, C³²), 135,5 (1C, C²⁵), 135,7 (1C, C³¹), 138,6 (2C, C⁹, C^{9'}), 139,9 (1C, C²¹), 140,6 (1C, C³⁰), 144,1 (2C, C⁶, C^{6'}), 148,4 (1C, C³⁶), 149,0 (2C, C¹¹, C^{11'}), 149,4 (1C, C³⁴), 150,3, 150,6 (2C, C¹, C^{1'}), 151,2 (1C, C¹⁶), 151,2 (2C, C¹⁴, C²³), 156,1 (1C, C¹⁹), 156,7 (1C, C¹⁸), 168,2 (2C, C⁷, C^{7'}).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 209,1 (s, 2N, N¹²), 241,1 (s, 1N, N¹³), 247,0 (s, 1N, N²⁴), 315,2 (s, 1N, N³⁵).

MS-ESI-pos (CH₃CN), m/z: 405,6148 [M-PF₆+H⁺]²⁺, 810,2198 [M-PF₆]⁺.

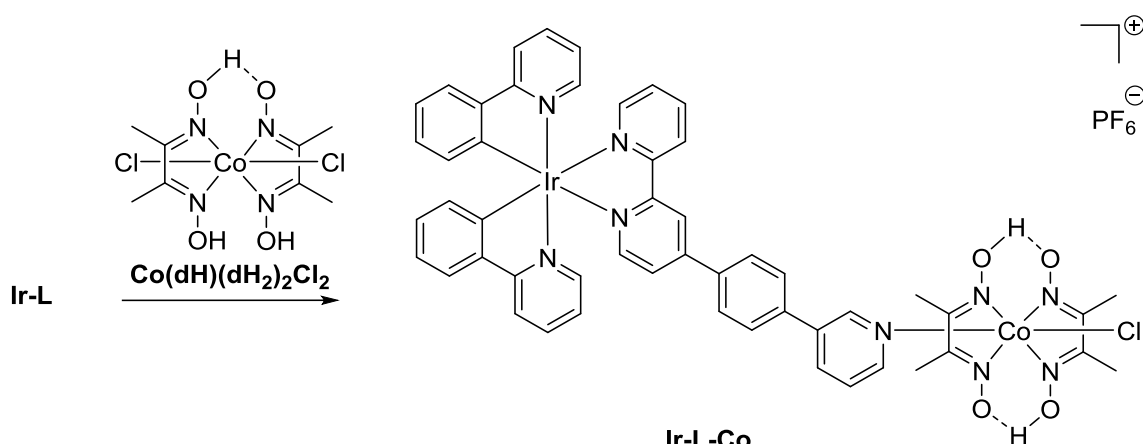
EA: Berechnet für: C₄₃H₃₁N₅IrPF₆: C, 54,08; H, 3,27; N, 7,33.

Gefunden: C, 53,05; H, 3,69; N, 7,20.

UV/Vis (CH₃CN, λ_{abs} [nm] (ε_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 195 (95817), 256 (45206) sh, 270 (48313), 297 (41514) sh, 356 (13486) sh, 381 (8984) sh, 468 (958) sh.

IR (ATR, ν̄ [cm⁻¹): 2921w, 2850w, 2358w, 2335w, 1664w, 1606m, 1583w, 1477m, 1438w, 1417w, 1384w, 1311w, 1267w, 1228w, 1164w, 1091w, 1062w, 1031w, 999w, 829s, 756m, 730m, 659w, 626w.

13.8.3 Synthese von Ir-L-Co



Der Cobalt(III)-Komplex Co(dH)(dH₂)Cl₂ (1 eq, 14,2 mg, 0,039 mmol) wird in Methanol (6 ml) suspendiert. Unter Zugabe von Triethylamin (1 eq, 5,4 µl, 0,039 mmol) entsteht eine braune Lösung, welche fünf Minuten gerührt wird. Der Iridium(III)-Komplex Ir-L (1 eq, 37,6 mg, 0,039 mmol) wird in DCM (6 ml) gelöst und langsam zu der

Reaktionslösung getropft. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden bei RT gerührt. Ein Luftstrom wird 30 Minuten durch die Lösung geleitet. Das Reaktionsgemisch wird auf Diethylether (200 ml) gegeben, wodurch das Produkt ausgefällt wird. Dieses wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Der heterodinukleare Komplex wird als gelber Feststoffe erhalten. Ausbeute: (34,7 mg, 0,27 mmol), 69 %.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 2,37 (s, 12 H, H³⁷), 6,33 – 6,38 (m, 2H, H², H²), 6,94 – 7,00 (m, 2H, H³, H³), 7,00 – 7,06 (m, 2H, H¹⁰, H¹⁰), 7,07 – 7,13 (m, 2H, H⁴, H⁴), 7,34 (dd, ³J_{HH} = 7,9 Hz, ³J_{HH} = 5,9 Hz, 1H, H³³), 7,48 (ddd, ³J_{HH} = 7,3 Hz, ³J_{HH} = 5,6 Hz, 1H, H²²), 7,55 und 7,64 (ddd, ³J_{HH} = 5,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,4 Hz, ⁵J_{HH} = 0,6 Hz, 2H, H¹¹, H¹¹), 7,67 – 7,72 (m, 3H, H¹⁵, H²⁸, H²⁹), 7,75 – 7,83 (m, 4H, H⁵, H⁵, H⁹, H⁹), 7,96 – 8,00 (m, 4H, H⁸, H⁸, H²⁶, H²⁷), 8,02 (ddd, ³J_{HH} = 7,9 Hz, ⁴J_{HH} = 2,3 Hz, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, 1H, H³²), 8,05 (ddd, ³J_{HH} = 5,6 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, 1H, H²³), 8,07 (d, ³J_{HH} = 5,8 Hz, 1H, H¹⁴), 8,18 (ddd, ³J_{HH} = 8,4 Hz, ³J_{HH} = 7,3 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, 1H, H²¹), 8,21 (d, ³J_{HH} = 5,9 Hz, 1H, H³⁴), 8,54 (d, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, 1H, H³⁶), 8,72 (d, ³J_{HH} = 8,4 Hz, 1H, H²⁰), 8,74 (d, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 1H, H¹⁷).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 13,2 (4C, C³⁷), 120,3 (2C, C⁸, C⁸), 122,7 (1C, C¹⁷), 123,2 (2C, C⁴, C⁴), 123,7 (2C, C¹⁰, C¹⁰), 125,3 (2C, C⁵, C⁵), 125,5 (1C, C³³), 126,0, 126,1 (2C, C¹⁵, C²⁰), 128,6, (2C, C²⁸, C²⁹), 128,8 (1C, C²²), 129,1 (2C, C²⁶, C²⁷), 131,1, 131,2 (2C, C³, C³), 132,1 (2C, C², C²), 136,7 (1C, C²⁵), 137,6 (1C, C³²), 137,8, 138,0 (2C, C³⁰, C³¹), 138,6 (2C, C⁹, C⁹), 140,0 (1C, C²¹), 144,1 (2C, C⁶, C⁶), 149,0, 149,1 (2C, C¹¹, C¹¹), 149,5 (1C, C³⁶), 150,2 (1C, C³⁴), 150,3, (2C, C¹, C¹), 150,5 (1C, C¹⁶), 151,1, 151,3 (2C, C¹⁴, C²³), 153,2 (1C, C³⁸), 156,1 (1C, C¹⁹), 156,8 (1C, C¹⁸), 168,2 (2C, C⁷, C⁷).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 208,8 (s, 2N, N¹²), 212,4 (s, 1N, N³⁵), 241,6 (s, 1N, N¹³), 246,7 (s, 1N, N²⁴), 315,7 (s, 4N, N³⁹).

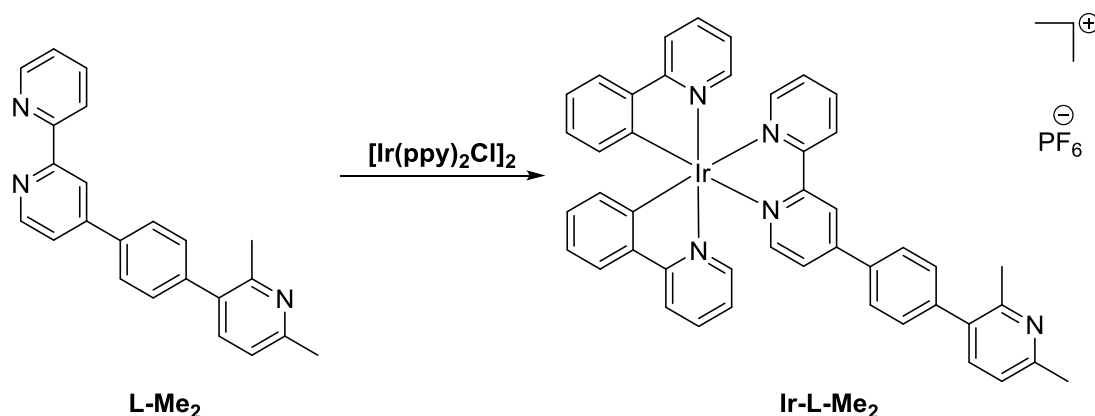
MS-ESI-pos (CH₃CN), m/z: 405,6169 [Ir-L+H⁺]²⁺, 810,2250 [Ir-L]⁺, 1134,2295 [M-PF₆]⁺.

EA: Berechnet für: C₅₁H₄₅N₉ClCoIrO₄PF₆: C, 47,87; H, 3,55; N, 9,85.

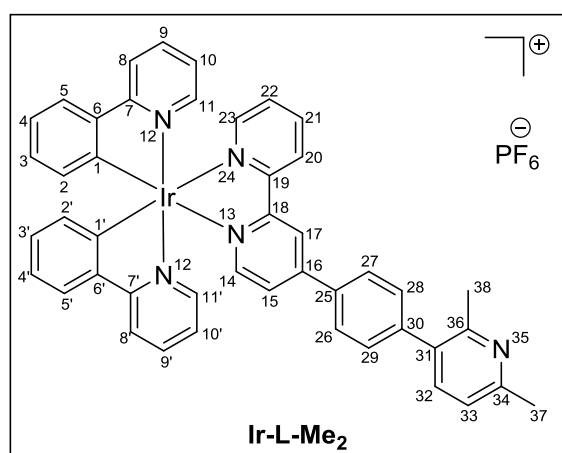
Gefunden: C, 46,29; H, 4,05; N, 9,77.

UV/Vis (CH₃CN, λ_{abs} [nm] (ε_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]): 195 (11723), 257 (71406), 301 (50277) sh, 355 (16234) sh, 381 (10957) sh, 476 (943) sh.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2362w, 2339w, 1606w, 1583w, 1562w, 1477m, 1438w, 1419w, 1261w, 1240w, 1093w, 1062w, 1029w, 1010w, 838s, 759m, 736m.

13.8.4 Synthese von Ir-L-Me₂

Der Komplex wird nach der unter **Kap. 13.4.1** beschriebenen allgemeinen Vorschrift synthetisiert. Ausbeute: 84 %.



¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 2,45 (s, 3H, H³⁸), 2,52 (s, 3H, H³⁷), 6,31 – 6,33 (m, 2H, H²), 6,92 – 6,96 (m, 2H, H³), 7,02 – 7,09 (m, 4H, H⁴, H¹⁰), 7,16 (d, ³J_{HH} = 7,8 Hz, 1H, H³³), 7,51 – 7,55 (m, 2H, H²², H³²), 7,57 – 7,61 (m, 2H, H²⁸, H²⁹), 7,65 – 7,69 (m, 2H, H¹¹), 7,79 – 7,89 (m, 5H, H⁵, H⁹, H¹⁵), 7,95 – 7,98 (m, 2H, H²⁶, H²⁷), 7,99 (dd, ³J_{HH} = 5,8 Hz, ⁵J_{HH} = 0,5 Hz, 1H, H¹⁴), 8,03 (ddd,

³J_{HH} = 5,5 Hz, ⁴J_{HH} = 1,6 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 1H, H²³), 8,06 – 8,10 (m, 2H, H⁸), 8,16 (ddd, ³J_{HH} = 8,2 Hz, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,6 Hz, 1H, H²¹), 8,73 (ddd, ³J_{HH} = 8,2 Hz, ⁴J_{HH} = 1,4 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 1H, H²⁰), 8,80 (d, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, 1H, H¹⁷).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 22,6 (1C, C³⁸), 23,2 (1C, C³⁷), 119,9 (2C, C⁸), 120,6 (1C, C³³), 122,3 (1C, C¹⁷), 122,6, 123,5 (4C, C⁴, C¹⁰), 124,87, 124,9, 125,7 (4C, C⁵, C¹⁵, C²⁰), 127,5 (2C, C²⁶, C²⁷), 128,5 (1C, C³²), 130,2 (2C, C²⁸, C²⁹), 130,4 (2C, C³), 131,6 (2C, C²), 132,7 (1C, C³¹), 134,7 (1C, C²⁵), 137,6 (1C, C³²), 138,6 (2C, C⁹), 139,2 (1C, C²¹), 142,6 (1C, C³⁰), 144,1 (2C, C⁶), 149,2 (2C, C¹¹), 150,4 (2C, C¹), 150,6 (1C, C¹⁶ oder C¹⁸ oder C¹⁹), 150,6, 150,7 (2C, C¹⁴, C²³), 154,5 (1C, C³⁶), 155,9, 156,4 (2C, C¹⁶ oder C¹⁸ oder C¹⁹), 157,1 (1C, C³⁴), 167,5 (2C, C⁷).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 209,2 (s, 2N, N¹²), 240,9 (s, 1N, N¹³), 246,8 (s, 1N, N²⁴), 310,0 (s, 1N, N³⁵).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 2,50 (s, 3H, H³⁸), 2,56 (s, 3H, H³⁷), 6,33 – 6,38 (m, 2H, H², H²), 6,94 – 6,99 (m, 2H, H³, H³), 7,00 – 7,05 (m, 2H, H¹⁰, H¹⁰), 7,07 – 7,14

(m, 3H, H⁴, H^{4'}, H³³), 7,48 – 7,53 (m, 2H, H²², H³²), 7,54 – 7,57 (m, 3H, H²⁸, H²⁹, H¹¹ oder H^{11'}), 7,63 (ddd, ³J_{HH} = 5,9 Hz, ⁴J_{HH} = 1,6 Hz, ⁵J_{HH} = 0,7 Hz, 1H, H¹¹ oder H^{11'}), 7,70 (dd, ³J_{HH} = 5,8 Hz, ⁴J_{HH} = 1,9 Hz, 1H, H¹⁵), 7,75 – 7,78 (m, 2H, H⁵, H^{5'}), 7,78 – 7,83 (m, 2H, H⁹, H^{9'}), 7,87 – 7,90 (m, 2H, H²⁶, H²⁷), 7,96 – 8,00 (m, 2H, H⁸, H^{8'}), 8,04 – 8,08 (m, 2H, H¹⁴, H²³), 8,18 (ddd, ³J_{HH} = 8,2 Hz, ³J_{HH} = 7,9 Hz, ⁴J_{HH} = 1,6 Hz, 1H, H²¹), 8,67 (ddd, ³J_{HH} = 8,2 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, ⁵J_{HH} = 0,9 Hz, 1H, H²⁰), 8,70 (d, ⁴J_{HH} = 1,9 Hz, 1H, H¹⁷).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 23,3 (1C, C³⁸), 24,1 (1C, C³⁷), 120,2, 120,3 (2C, C⁸, C^{8'}), 121,1 (1C, C³³), 122,4 (1C, C¹⁷), 123,1 (2C, C⁴, C^{4'}), 123,7 (2C, C¹⁰, C^{10'}), 125,1 (1C, C²⁰), 125,3 (2C, C⁵, C^{5'}), 126,0, (1C, C¹⁵), 127,8 (2C, C²⁶, C²⁷), 128,8 (1C, C³²), 130,8 (2C, C²⁸, C²⁹), 131,1 (2C, C³, C^{3'}), 132,1 (2C, C², C^{2'}), 133,2 (1C, C³¹), 134,8 (1C, C²⁵), 138,2 (1C, C²²), 138,6 (2C, C⁹, C^{9'}), 139,9 (1C, C²¹), 143,2 (1C, C³⁰), 144,1 (2C, C⁶, C^{6'}), 149,0 (2C, C¹¹, C^{11'}), 150,3, 150,5 (2C, C¹, C^{1'}), 151,2 (2C, C¹⁴ und C²³), 151,4 (1C, C¹⁶), 154,9 (1C, C³⁶), 156,1 (1C, C¹⁹), 156,6 (1C, C¹⁸), 157,4 (1C, C³⁴), 168,2 (2C, C⁷, C^{7'}).

¹⁵N-NMR (50,7 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 209,3 (s, 2N, N¹²), 241,0 (s, 1N, N¹³), 247,1 (s, 1N, N²⁴), 308,6 (s, 1N, N³⁵).

MS-ESI-pos (CH₃CN), m/z: 838,2515 [M-PF₆]⁺, 501,0939 [Ir(ppy)₂]⁺, 338,1654 [M-PF₆-(Ir(ppy)₂)]⁺.

EA: Berechnet für: C₄₅H₃₅N₅F₆IrP: C, 54,98; H, 3,59; N, 7,12.

Gefunden: C, 53,15; H, 3,85; N, 7,00.

UV/Vis (CH₃CN, λ_{abs} [nm] (ε_{max} [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 257 (51791), 270 (54092), 297 (42778) sh, 320 (31439) sh, 356 (13908) sh, 379 (9636) sh, 415 (3357) sh, 470 (945) sh.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 1606w, 1583w, 1475m, 1436w, 1419w, 1313w, 1267w, 1226w, 1162w, 1064w, 1029w, 1004w, 831s, 786m, 754m, 729m, 628w.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Q. Schiermeier, J. Tollefson, T. Scully, A. Witze, O. Morton, *Nature* **2008**, *454*, 816–823.
- [2] U. Lucia, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *30*, 164-169.
- [3] D. Das, *Int. J. Hydrog. Energy* **2001**, *26*, 13-28.
- [4] R. Ramachandran, R. K. Menon, *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, *23*, 593-598.
- [5] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 15729-15735.
- [6] M. Pohlmann, *Kyoto Protokoll: Erwerb von Emissionsrechten durch Projekte in Entwicklungsländern*, Band 136, Duncker & Humblot, Berlin, **2004**.
- [7] N. Z. Muradov, T. N. Veziroglu, *Int. J. Hydrog. Energy* **2008**, *33*, 6804-6839.
- [8] J. Verne, *Die geheimnisvolle Insel*, Fischer Taschenbuch Verlag GmbH, Frankfurt am Main, **1980**.
- [9] K. Heinloth, *Die Energiefrage*, 2 Auflage, Vieweg Verlag, Wiesbaden, **2003**.
- [10] H. Buchner, *Energiespeicherung in Metallhydriden*, Springer-Verlag, Wien, **1982**.
- [11] M. Peukert, Diercks, F. O. R. Fischer, T. Rappuhn, J. Stachel, B. Albert, G. Romanowski, *Von Kohlehalden und Wasserstoff*, Deutsche Bunsengesellschaft für physikalische Chemie e. V., Frankfurt am Main, **2013**.
- [12] V. Quaschnig, *Erneuerbare Energien und Klimaschutz*, 2 Auflage, Carl Hanser Verlag, München, **2010**.
- [13] R. Meldola, *Nature* **1900**, *62*, 97-99.
- [14] C.-J. Winter, J. Nitsch, *Wasserstoff als Energieträger*, 2 Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1989**.
- [15] H. Wendt, V. Plzak, *Brennstoffzellen*, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, **1990**.
- [16] N. Armaroli, V. Balzani, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 21-36.
- [17] V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7376-7405.

- [18] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26-58.
- [19] A. J. Esswein, D. G. Nocera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4022-2047.
- [20] F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 35-54.
- [21] D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10001-10017.
- [22] C. Philibert, *Solar Energy Perspectives*, OECD/IEA, Paris, **2011**.
- [23] C. W. Hoganson, G. T. Babcock, *Science* **1977**, *277*, 1953-1956.
- [24] C. Tommos, G. T. Babcock, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 18-25.
- [25] C. Tommos, G. T. Babcock, *Biochimica et Biophysica Acta* **2000**, *1458*, 199-219.
- [26] L. L. Tinker, N. D. McDaniel, S. Bernhard, *J. Mater.Chem.* **2009**, *19*, 3328-3337.
- [27] E. Amouyal, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.* **1995**, *38*, 249-276.
- [28] F. Gärtner, B. Sundararaju, A.-E. Surkus, A. Boddien, B. Loges, H. Junge, P. H. Dixneuf, M. Beller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10147-10150.
- [29] M. Schwalbe, M. Schmitt, J. Popp, S. Rau *Nachrichten aus der Chemie*, **2007**, *55*, 970-974.
- [30] A. Fukujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37-38.
- [31] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, *Nature* **2001**, *414*, 625-627.
- [32] M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 376-384.
- [33] K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature* **2006**, *440*, 295-295.
- [34] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253-278.
- [35] K. Yamaguti, S. Sato, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1985**, *81*, 1237-1246.
- [36] A. Iwase, H. Kato, A. Kudo, *Catal. Lett.* **2006**, *108*, 7-10.
- [37] K. Domen, S. Naito, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru *J.C.S. Chem. Comm.* **1980**, 543-544.
- [38] K. Maeda, K. Teramura, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *J. Catal.* **2006**, *243*, 303-308.
- [39] J. Zhang, X. Wang, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7336-7338.
- [40] a) S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Görls, W. Henry, J. G. Vos, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6361-6364. b) S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Görls, W. Henry, J. G. Vos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6215-6218.
- [41] M. Kirch, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1345-1384.
- [42] J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1982**, *79*, 701-704.

- [43] K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2720-2730.
- [44] G. M. Brown, B. S. Brunshwig, C. Creutz, J. F. Endicott, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1298-1300.
- [45] C. V. Krishnan, B. S. Brunshwig, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2005-2015.
- [46] S. I. Bokarev, O. S. Bokareva, O. Kühn, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *304-305*, 133-145.
- [47] A. Neubauer, G. Grell, A. Friedrich, S. I. Bokarev, P. Schwarzbach, F. Gärtner, A.-E. Surkus, H. Junge, M. Beller, O. Kühn, S. Lochbrunner, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1355-1360.
- [48] A. Inagaki, H. Nakagawa, M. Akita, K. Inoue, M. Sakai, M. Fujii, *Dalton Trans.* **2008**, 6709-6723.
- [49] H. Ozawa, K. Sakai, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2227-2242.
- [50] J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7502-7510.
- [51] M. S. Lowry, J. I. Goldsmith, J. D. Slinker, R. Rohl, R. A. Pascal, Jr. G. G. Malliaras, S. Bernhard, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5712-5719.
- [52] M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7970-7977.
- [53] L. L. Tinker, N. D. McDaniel, P. N. Curtin, C. K. Smith, M. J. Ireland, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8726-8732.
- [54] E. D. Cline, S. E. Adamson, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10378-10388.
- [55] L. L. Tinker, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10507-10511.
- [56] P. N. Curtin, L. L. Tinker, C. M. Burgess, E. D. Cline, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10498-10506.
- [57] S. Metz, S. Bernhard, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7551-7553.
- [58] B. F. DiSalle, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11819-11821.
- [59] I. N. Mills, H. N. Kagalwala, D. N. Chirdon, A. C. Brooks, S. Bernhard, *Polyhedron* **2014**, *82*, 104-108.
- [60] H. N. Kagalwala, E. Gottlieb, G. Li, T. Li, R. Jin, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9094-9101.
- [61] S. Hansen, M.-M. Pohl, M. Klahn, A. Spannenberg, T. Beweries, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 92-101.
- [62] M. Karnahl, C. Kuhnt, F. W. Heinemann, M. Schmitt, S. Rau, J. Popp, B. Dietzek, *Chemical Physics* **2012**, *393*, 65-73.

- [63] M. Vennampalli, G. Liang, L. Katta, C. E. Webster, X. Zhao, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10094-10100.
- [64] P. Du, J. Schneider, P. Jarosz, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7726-7727.
- [65] H. Ozawa, M. Haga, K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4926-4927.
- [66] D. Streich, Y. Astuti, M. Orlandi, L. Schwartz, R. Lomoth, L. Hammarström, S. Ott, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 60-63.
- [67] S. M. Molnar, G. Nallas, J. S. Bridgewater, K. J. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5206-5210.
- [68] S. Jasimuddin, T. Yamada, K. Fukuju, J. Otsuki, K. Sakai, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8466-8468.
- [69] S. Rau, D. Walther, J. G. Vos, *Dalton Trans.* **2007**, 915-919.
- [70] S. Larsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4034-4040.
- [71] D. E. Richardson, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 51-55.
- [72] A. Fihri, V. Artero, M. Razavet, C. Baffert, W. Leibl, M. Fontecave, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 574-577.
- [73] A. Fihri, V. Artero, A. Pereira, M. Fontecave, *Dalton Trans.* **2008**, 5567-5569.
- [74] J. Ekström, M. Abrahamsson, C. Olson, J. Bergquist, F. B. Kaynak, L. Ericsson, L. Sun, H.-C. Becker, B. Åkermark, L. Hammarström, S. Ott, *Dalton Trans.* **2006**, 4599-4606.
- [75] P. Lei, M. Hedlund, R. Lomoth, H. Rensmo, O. Johansson, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 26-27.
- [76] M. Schwalbe, M. Karnahl, H. Görls, D. Chartrand, F. Laverdiere, G. S. Hanan, S. Tschierlei, B. Dietzek, M. Schmitt, J. Popp, J. G. Vos, S. Rau, *Dalton Trans.* **2009**, 4012-4022.
- [77] S. Tschierlei, M. Presselt, C. Kuhnt, A. Yartsev, T. Pascher, V. Sundström, M. Karnahl, M. Schwalbe, B. Schäfer, S. Rau, M. Schmitt, B. Dietzek, J. Popp, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7678-7688,
- [78] S. Tschierlei, M. Karnahl, M. Presselt, B. Dietzek, J. Guthmüller, L. Gonzalez, M. Schmitt, S. Rau, J. Popp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3981-3984.
- [79] M. G. Pfeffer, C. Pehlken, R. Staehle, D. Sorsche, C. Streb, S. Rau, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13307-13315.
- [80] S. I. Bokarev, D. Hollmann, A. Pazidis, A. Neubauer, J. Radnik, O. Kühn, S. Lochbrunner, H. Junge, M. Beller, A. Brückner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4789-4796.

- [81] a) D. Hollmann, F. Gärtner, R. Ludwig, E. Barsch, H. Junge, M. Blug, S. Hoch, M. Beller, A. Brückner, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10429-10433. b) D. Hollmann, F. Gärtner, R. Ludwig, E. Barsch, H. Junge, M. Blug, S. Hoch, M. Beller, A. Brückner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10246-10250.
- [82] D. Streich, Y. Astuti, M. Orlandi, L. Schwartz, R. Lomoth, L. Hammarström, S. Ott, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 60-63
- [83] S. Fischer, O. S. Bokareva, E. Barsch, S. I. Bokarev, O. Kühn, R. Ludwig, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 404-411.
- [84] H. Junge, N. Rockstroh, S. Fischer, A. Brückner, R. Ludwig, S. Lochbrunner, O. Kühn, M. Beller, *Inorganics* **2017**, *5*, 14-35.
- [85] a) V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7376-7405. b) V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7238-7266.
- [86] C. Kuhnt, M. Karnahl, S. Rau, M. Schmitt, B. Dietzek, J. Popp, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *516*, 45-50.
- [87] J. Zhang, P. Du, J. Schneider, P. Jarosz, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7726-7727.
- [88] P. Du, J. Schneider, P. Jarosz, J. Zhang, W. W. Brennessel, R. Eisenberg, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6887-6894.
- [89] P. Du, J. Schneider, F. Li, W. Zhao, U. Patel, F. N. Castellano, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5056-5058.
- [90] P. Du, K. Knowles, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12576-12577.
- [91] J. Torres, M. C. Carrion, J. Leal, F. A. Jalon, J. V. Cuevas, A. M. Rodriguez, G. Castaneda, B. R. Manzano, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 970-984.
- [92] M. S. Lowry, W. R. Hudson, R. A. Pascal, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14129-14135.
- [93] D. N. Chirdon, W. J. Transue, H. N. Kagalwala, A. Kaur, A. B. Maurer, T. Pintauer, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1487-1499.
- [94] G. S. Bindra, M. Schulz, A. Paul, S. Soman, R. Groarke, J. Inglis, M. T. Pryce, W. R. Browne, S. Rau, B. J. Maclean, J. G. Vos, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10812-10814.
- [95] G. S. Bindra, M. Schulz, A. Paul, R. Groarke, S. Soman, J. L. Inglis, W. R. Browne, M. G. Pfeffer, S. Rau, B. J. MacLean, M. T. Pryce, J. G. Vos, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13050-13059.

- [96] J. Xie, C. Li, Q. Zhou, W. Wang, Y. Hou, B. Zhang, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6376-6384.
- [97] N. Kaeffer, M. Chavarot-Kerlidou, V. Artero, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1286-1295.
- [98] S. Losse, J. G. Vos, S. Rau, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2492-2504.
- [99] T. Lazarides, T. McCormick, P. Du, G. Luo, B. Lindley, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9192-9194.
- [100] P. Du, J. Schneider, G. Luo, W. W. Brennessel, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4952-4962.
- [101] T. M. McCormick, B. D. Calitree, A. Orchard, N. D. Kraut, F. V. Bright, M. R. Detty, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15480-15483.
- [102] J. P. Bigi, T. E. Hanna, W. H. Harman, A. Chang, C. J. Chang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 958-960.
- [103] Y. Na, M. Wang, J. Pan, P. Zhang, B. Åkermark, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2805-2810.
- [104] F. Gärtner, A. Boddien, E. Barsch, K. Fumino, S. Losse, H. Junge, D. Hollmann, A. Brückner, R. Ludwig, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6425-6436.
- [105] F. Gärtner, D. Cozzula, S. Losse, A. Boddien, G. Anilkumar, H. Junge, T. Schulz, N. Marquet, A. Spannenberg, S. Gladiali, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6998-7006.
- [106] E. Mejia, S.-P. Luo, M. Karnahl, A. Friedrich, S. Tschierlei, A.-E. Surkus, H. Junge, S. Gladiali, S. Lochbrunner, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15972-15978.
- [107] Y.-Y. Sun, H. Wang, N.-Y. Chen, A. J.J. Lennox, A. Friedrich, L.-M. Xia, S. Lochbrunner, H. Junge, M. Beller, S. Zhou, S.-P. Luo, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2340-2344.
- [108] P. Lei, M. Hedlund, R. Lomoth, H. Rensmo, O. Johansson, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 26-27.
- [109] M. Elvington, J. Brown, S. M. Arachchige, K. J. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10644-10645.
- [110] S. M. Arachchige, J. Brown, K. J. Brewer, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2008**, *197*, 13-17.
- [111] S. M. Arachchige, J. Brown, E. Chang, A. Jain, D. F. Zigler, K. Rangan, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1989-2000.
- [112] T. A. White, S. L. H. Higgins, S. M. Arachchige, K. J. Brewer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12417-12421.

- [113] A. Jacques, O. Schott, K. Robeyns, G. S. Hanan, B. Elias, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1779-1783.
- [114] C. Lentz, O. Schott, T. Auvray, G. Hanan, B. Elias, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 10875-10881.
- [115] H. Wolpher, M. Borgström, L. Hammarström, J. Bergquist, V. Sundström, S. Styring, L. Sun, B. Åkermark, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 989-991.
- [116] S. Ott, M. Borgström, M. Kritikos, R. Lomoth, J. Bergquist, B. Åkermark, L. Hammarström, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4683-4692.
- [117] L.-C. Song, M.-Y. Tang, S.-Z. Mei, J.-H. Huang, Q.-M. Hu, *Organometallics*, **2007**, *26*, 1575-1577.
- [118] A. M. Kluwer, R. Kapre, F. Hartl, M. Lutz, A. L. Spek, A. M. Brouwer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106*, 10460-10465.
- [119] X. Li, M. Wang, S. Zhang, J. Pan, Y. Na, J. Liu, B. Åkermark, L. Sun, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 8198-8202.
- [120] W.-G. Wang, F. Wang, H.-Y. Wang, G. Si, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1796-1803.
- [121] a) M. G. Pfeffer, B. Schäfer, G. Smolentsev, J. Uhlig, E. Nazarenko, J. Guthmuller, C. Kuhnt, M. Wächtler, B. Dietzek, V. Sundström, S. Rau, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5132-5136. b) M. G. Pfeffer, B. Schäfer, G. Smolentsev, J. Uhlig, E. Nazarenko, J. Guthmuller, C. Kuhnt, M. Wächtler, B. Dietzek, V. Sundström, S. Rau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5044-5048.
- [122] M. G. Pfeffer, T. Kowacs, M. Wächtler, J. Guthmuller, B. Dietzek, J. G. Vos, S. Rau, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6727-6731.
- [123] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759-833.
- [124] C. R. Bock, J. A. Connor, A. R. Gutierrez, T. J. Meyer, D. G. Whitten, B. P. Sullivan, J. K. Nagle, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4815-4824.
- [125] J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1617-1622.
- [126] E. Jakubikova, D. N. Bowman, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1441-1449.
- [127] T. J. Meyer, *Pure & Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1193-1206.
- [128] G. Lemercier, A. Bonne, M. Four, L. M. Lawson-Daku, *Chimie*, **2008**, *11*, 709-715.
- [129] V. Balzani, S. Campagna, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, Springer-Verlag, Heidelberg, **2007**.

- [130] A. Juris, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.
- [131] J. Lopez-Ogalla, G. Saiz, F. E. Palomo, *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17*, 120-126.
- [132] A. Delgadillo, P. Romo, A. M. Leiva, B. Loeb, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 2110-2120.
- [133] G. Che, W. Li, Z. Kong, Z. Su, B. Chu, B. Li, Z. Zhang, Z. Hu, H. Chi, *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 2519-2524.
- [134] N. J. Lundin, P. J. Walsh, S. L. Howell, J. J. McGarvey, A. G. Blackman, K. C. Gordon, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3551-3560.
- [135] B. Schäfer, H. Görls, M. Presselt, M. Schmitt, J. Popp, W. Henry, J. G. Vos, S. Rau, *Dalton Trans.* **2006**, 2225-2231.
- [136] S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6647-6653.
- [137] E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, P. Harveson, L. Macko, M. Zehnder, *Chem. Eur. J.* **1995**, *6*, 360-367.
- [138] A. Börje, O. Köthe, A. Juris, *Dalton Trans.* **2002**, 843-848.
- [139] A. Börje, O. Köthe, A. Juris, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 191-193.
- [140] E. C. Constable, P. Harveson, C. E. Housecroft, E. Nordlander, J. Olsson, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 437-458.
- [141] Z. Jiang, *Bachelorarbeit*, Paderborn, **2015**.
- [142] R. D. Costa, E. Orti, H. J. Bolink, S. Graber, S. Schaffner, M. Neuburger, C. E. Housecroft, E. C. Constable, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3456-3463.
- [143] S.-J. Liu, Q. Zhao, Q.-L. Fan, W. Huang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2177-2185.
- [144] K. Kam-Wing Lo, C.-K. Chung, N. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1500-1512.
- [145] W. Chen, C. Turro, L. A. Friedmann, J. K. Barton, N. J. Turro, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 6995-7000
- [146] K. Butsch, R. Gust, A. Klein, I. Ott, M. Romanski, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4331-4340.
- [147] J. Sun, W. Wu, H. Guo, J. Zhao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3165-3173.
- [148] K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, D. Berner, S. Rivier, L. Zuppiroli, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8790-8797.
- [149] R. A. Smith, E. C. Stokes, E. E. Langdon-Jones, J. A. Platts, B. M. Kariuki, A. J. Hallett, S. J. A. Pope, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10347-10357.

- [150] S. Stimpson, D. R. Jenkinson, A. Sadler, M. Latham, A. Wragg, A. J. H. M. Meijer, J. A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3000-3003.
- [151] H. van der Salm, M. G. Fraser, R. Horvath, S. A. Cameron, J. E. Barnsley, X.-Z. Sun, M. W. George, K. C. Gordon, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3126-3140.
- [152] P. J. Hay, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1634-1641.
- [153] S. Kesarkar, W. Mróz, M. Penconi, M. Pasini, S. Destri, M. Cazzaniga, D. Ceresoli, P. R. Mussini, C. Baldoli, U. Giovanella, A. Bossi, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 2764–2768.
- [154] C. Kuhnt, M. Karnahl, S. Tschierlei, K. Griebenow, M. Schmitt, B. Schäfer, S. Kriek, H. Görls, S. Rau, B. Dietzek, J. Popp, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1357-1368.
- [155] E. A. Plummer, J. W. Hofstraat, L. De Cola, *Dalton Trans.* **2003**, 2080-2084.
- [156] J.-G. Cai, Z.-T. Yu, Y.-J. Yuan, F. Li, Z.-G. Zou, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1953-1963.
- [157] F.-M. Hwang, H.-Y. Chen, P.-S. Chen, C.-S. Liu, Y. Chin, C.-F. Shu, F. Wu, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Inorganic Chemistry*, **2005**, *44*, 1344-1353.
- [158] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97-102.
- [159] F. Neve, M. La Deda, A. Crispini, A. Bellusci, F. Puntoriero, S. Campagna, *Organometallics*, **2004**, *23*, 5856-5863.
- [160] K. Hasan, A. K. Bansal, I. D. W. Samuel, C. Roldan-Carmona, H. J. Bolink, E. Zysman-Colman, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 12325-12341.
- [161] P. M. Griffiths, F. Loiseau, F. Puntoriero, S. Serroni, S. Campagna, *Chem. Commun.* **2000**, 2297-2298.
- [162] M. Frey, *ChemBioChem* **2002**, *3*, 153-160.
- [163] W. Lubitz, E. J. Reijerse, J. Messinger, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 15-31.
- [164] A. P. S. Samuel, D. T. Co, C. L. Stern, M. R. Wasielewski, *J. Am. Soc.* **2010**, *132*, 8813-8815.
- [165] G. Müller, M. Klinga, M. Leskelä, B. Rieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2839-2846.
- [166] T. Zell, P. Milko, K. L. Fillman, Y. Diskin-Polsner, T. Bendikov, M. A. Iron, G. Leitun, Y. Ben-David, M. L. Neidig, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4403-4413.

- [167] E. M. Pelczar, T. J. Emge, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *Organometallics* **2008**, *27*, 5759-5767.
- [168] R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7252-7260.
- [169] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [170] S. C. Bart, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13794-13807.
- [171] D. Allison, J. Claedy, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2804-2809.
- [172] J. A. S. Howell, M. G. Palin, P. McArdle, D. Cunningham, Z. Goldschmidt, H. E. Gottlieb, D. Hezroni-Langerman, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3493-3500.
- [173] C. P. Casey, G. T. Whiteker, C. F. Campana, D. R. Powell, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3376-3381.
- [174] W. C. Trogler, R. C. Stewart, L. A. Epps, L. G. Marzilli, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1564-1570.
- [175] W. Y. Fan, Z. B. Tan, J. I. Koh, *Polyhedron*, **2015**, *96*, 38-43.
- [176] S. Meghdadi, K. Mereiter, M. Amirnasr, F. Karimi, A. Amiri, *Polyhedron*, **2014**, *68*, 60-69.
- [177] S. Kumar, *Inorg. Chem.* **2013**, *37*, 43-48.
- [178] N. Miyaoura, N. Suzuki, A. Yanagi, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513-519.
- [179] M. W. Hosseini, T. Mole, *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92*, 2497-2506.
- [180] T. J. Donohoe, C. R. Jones, A. F. Kornahrens, L. A. A. Barbosa, L. J. Walport, M. R. Tatton, M. O'Hagan, A. H. Rathi, D. B. Baker, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 12338-12350.
- [181] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6643-6651.
- [182] M. Hirahara, S. Masaoka, K. Sakai, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3967-3978.
- [183] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1456-1459.
- [184] B. S. Blumenröder, *Dissertation*, Erlangen-Nürnberg, **2012**.
- [185] I. Parrot, Y. Rival, C. G. Wermuth, *Synthesis* **1999**, *7*, 1163-1168.
- [186] Y. Kiso, Keiji, Yamamoto, K. Tamao, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374-4376.
- [187] T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi, K. Hirotsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 158-163.
- [188] J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508-524.
- [189] A. S. Bell, D. A. Roberts, K. S. Ruddock, *Synthesis* **1987**, 843-844.

- [190] P. Liu, Y. Chen, J. Deng, Y. Tu, *Synthesis* **2001**, *14*, 2078-2080.
- [191] R. Thapa, J. Brown, T. Balestri, R. T. Taylor, *Tetrahedron Letters* **2014**, *55*, 6743-6746.
- [192] J. A. Drewry, S. Fletcher, H. Hassan, P. T. Gunning, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 5074-5077.
- [193] T. Darbre, C. Dubs, E. Rasanov, H. Stoeckli-Evans, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3284-3291.
- [194] A. Panagiotopoulos, K. Ladomenou, D. Sun, V. Artero, A. G. Coutsolelos, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6732-6738.
- [195] M. Razavet, V. Artero, M. Fontecave, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4786-4795.
- [196] S. Fan, X. Zong, P. E. Shaw, X. Wang, Y. Geng, A. R. G. Smith, P. L. Burn, L. Wang, S.-C. Lo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 21577-21585.
- [197] D. A. Olley, E. J. Wren, G. Vamvounis, M. J. Fernee, X. Wang, P. L. Burn, P. Meredith, P. E. Shaw, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 789-794.
- [198] P. Atkins, J. de Paula, *Physical chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2006**.
- [199] G. E. Martin, C. E. Hadden, *J. Nat. Prod.* **2000**, *63*, 543-583.
- [200] Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2002**. SMART (Version 5,63), SAINT (Version 6,02), SHELXTL (Version 6,10), and SADABS (Version 2,03).
- [201] (a) A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Universität Utrecht, Niederlande, **2005**. (b) A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13.
- [202] F. Neese, *Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 73-78.
- [203] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.
- [204] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.
- [205] a) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222, b) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261.
- [206] a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104(1)-154104(19), b) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.
- [207] D. A. Pantazis, X.-Y. Chen, C. R. Landis, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 908-919.
- [208] C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 392-399.

- [209] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chemical Physics* **2009**, 356, 98-109.
- [210] R. Ramakrishnan, A. R. Malli, M. A. Niyas, R. Sethy, M. Hariharan, *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16, 6327-6336.
- [211] A. E. Wendlandt, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 506-512.
- [212] J. Kim, B. Shin, H. Kim, J. Lee, J. Kang, S. Yanagisawa, T. Ogura, H. Masuda, T. Ozawa, J. Cho, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 6176-6183.
- [213] H. Su, C. Wu, J. Zhu, T. Miao, D. Wang, C. Xia, X. Zhao, Q. Gong, B. Song, H. Ai, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 14480-14483.
- [214] M. Zalas, B. Gierczyk, M. Ceglowski, G. Schroeder, *Chem. Pap.* **2012**, 66, 733-740.
- [215] K. Kodama, A. Kobayashi, T. Hirose, *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 5514-5517.
- [216] X.-M. Gan, R. T. Paine, E. N. Duesler, H. Nöth, *Dalton Trans.* **2013**, 153-159.
- [217] J. Peuralahti, J. Hovinen, J. Ketola, L. Jaakkola, V.-M. Mikkala, P. Liitti, *PCT Int. Appl.* **2009**, WO 2009030819.
- [218] Y. Hamada, K. Suzuki, T. Nakanishi, D. Sarma, H. Ohta, R. Yamaguchi, M. Yamasaki, K. Hidaka, S. Ishiura, Y. Kiso, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, 24, 618-623.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1.1: Schematische Funktionsweise einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle. ...	3
Abb. 1.2: Prinzip der Wasserspaltung durch einen Halbleiter.	7
Abb. 1.3: Schematische Darstellung des Elektronentransfers im EKS und MKS.	8
Abb. 1.4: Mechanismen der Protonenreduktion über reduktives und oxidatives Quenchen.	10
Abb. 1.5: Publierte Platin-Photosensibilisatoren von EISENBERG et al.	11
Abb. 1.6: Publierte aktive Iridium(III)-PS zur Protonenreduktion.	12
Abb. 1.7: Publiziertes Ir-Rh-MKS von BERNHARD et al.	13
Abb. 1.8: Publierte Co-WRK von EISENBERG et al.	13
Abb. 1.9: Publiziertes Ru-Fe-MKS von SUN et al. im Jahr 2008.	14
Abb. 1.10: Iridium-Eisen-MKS zur Protonenreduktion von BELLER et al.	15
Abb. 1.11: Erste publizierte EKS von SAKAI et al. und RAU et al.	16
Abb. 1.12: Erste publizierte EKS mit einem unedlen Cobalt-Katalysezentrum.	17
Abb. 1.13: Von Sakai et al. publiziertes Ir/Co-EKS und MKS zur Protonenreduktion aus Wasser.	18
Abb. 1.14: Biomimetisches heterodinukleares System zur Protonenreduktion von ÅKERMARK et al.	18
Abb. 1.15: Photoinduzierte intramolekulare Dynamiken in einem Ru/Pt-EKS.	19
Abb. 1.16: Photoinduzierte Elektronentransferprozesse eines Photosensibilisators.	20
Abb. 2.1: Geplante zu synthetisierende Iridium(III)-Photosensibilisatoren. Iridium-Komplexe mit substituierten 2,2'-Bipyridin-Liganden (oben links), 1,10-Phenanthrolin-Liganden (oben rechts) und homodinukleare Iridium(III)-Komplexe (unten).	23
Abb. 2.2: Geplante zu synthetisierende heterodinukleare Ir/Fe-Verbindung.	24
Abb. 2.3: Geplante zu synthetisierende heterodinukleare Ir/Co-Verbindung.	24
Abb. 3.1: Mehr- und Einkomponentensysteme schematisch dargestellt.	27
Abb. 4.1: Synthetisierte mononukleare Iridium(III)-Komplexe.	30
Abb. 4.2: Synthese der Liganden bpy-br , bpy-OH , bpy-ph und bpy-ph-br ausgehend von 2,2-Bipyridin bpy	31
Abb. 4.3: Synthese der Liganden dpq und dppz ausgehend von 1,10-Phenanthrolin.	32
Abb. 4.4: Synthese der Liganden dppz-br , dppz-br , dppz-br₂ und dppz-br₂ ausgehend von 1,10-Phenanthrolin-5,6-Dion phd	33
Abb. 4.5: Allgemeine Synthesvorschrift zur Darstellung der Ir(III)-Komplexe.	33
Abb. 4.6: Syntheseweg zur Darstellung des Liganden bphb	34
Abb. 4.7: Syntheseweg zur Darstellung der Verbindung Ir-bOb	35

Abb. 4.8: Synthese der homobinuklearen Iridium(III)-Komplexe.....	35
Abb. 4.9: Fotoaufnahmen von einigen erhaltenen Kristallen.	36
Abb. 4.10: Molekülstrukturen der Liganden bpy-ph-br , dppz-br und dppz-br₂ im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	37
Abb. 4.11: Molekülstruktur des Liganden dppz-ph₂ im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	38
Abb. 4.12: Molekülstrukturen der Iridium-Komplex-Kationen von Ir-bpy , Ir-bpy-br und Ir-bpy-ph-br im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	39
Abb. 4.13: Molekülstruktur des Iridium-Komplex-Kations von Ir-dpq im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	41
Abb. 4.14: Molekülstrukturen der Iridium-Komplex-Kationen von Ir-dppz-br und Ir-dppz-br₂ im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	42
Abb. 4.15: Molekülstrukturen der Iridium-Komplex-Kationen von Ir-dppz-ph und Ir-dppz-ph₂ im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	43
Abb. 4.16: Molekülstruktur eines Iridium-Komplex-Kations von Ir-dppz im Festkörper.	45
Abb. 4.17: UV/Vis-Spektren der synthetisierten Liganden in Dichlormethan.	46
Abb. 4.18: UV/Vis-Spektren der mononuklearen Ir(III)-Komplexe in Acetonitril.	48
Abb. 4.19: UV/Vis-Spektren der dinuklearen Iridium-Komplexe in Acetonitril.	50
Abb. 4.20: Fluoreszenz Spektren der mononuklearen Iridium-Komplexe in Acetonitril (Anregung bei $\lambda_{Ex} = 378$ nm).....	51
Abb. 4.21: Fluoreszenz Spektren der dinuklearen Iridium-Komplexe in Acetonitril (Anregung bei $\lambda_{Ex} = 378$ nm).....	52
Abb. 4.22: Cyclovoltammogramme der Ir-bpy-Komplexe in Acetonitril.	55
Abb. 4.23: Cyclovoltammogramme der Ir-dppz-Komplexe in Acetonitril.	56
Abb. 4.24: Cyclovoltammogramm von Ir-dpq in Acetonitril.	56
Abb. 4.25: Cyclo- und Square-Wave-Voltammogramme der dinuklearen Iridium-Komplexe in Acetonitril.	58
Abb. 5.1: Synthese des PNP -Liganden.....	60
Abb. 5.2: Synthese von Fe(0)-PNP	60
Abb. 5.3: ³¹ P{1H}-NMR-Spektren von PNP und Fe(0)-PNP in DMSO-d ₆	62
Abb. 5.4: ¹³ C-NMR-Spektrum von PNP	63
Abb. 5.5: ¹³ C-NMR-Spektrum von Fe(0)-PNP	63
Abb. 6.1: Syntheseweg zur Darstellung von Co-Py	69
Abb. 6.2: Molekülstruktur von [Co(dH)₂Cl₂](^{Me2}PyH) . (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	70
Abb. 6.3: ¹⁵ N-HMBC-Spektrum von Co-Py in DCM.....	72

Abb. 7.1: Einkomponentensystem bestehend aus einem Ir-Photozentrum und einem Eisen-Katalysezentrum, welche über eine Linkereinheit miteinander verknüpft sind.	73
Abb. 7.2: Entwickeltes Ir/Fe-EKS zur photokatalytischen Wasserspaltung.....	74
Abb. 7.3: Aufgestellter Syntheseweg zur Darstellung des verbrückenden Liganden in einem Ir/Fe-EKS	75
Abb. 7.4: Aufgestellter Syntheseweg zur Darstellung des Ir/Fe-EKS.	76
Abb. 7.5: Verknüpfung von 7-4 und 7-5 mit bpy-B(OH)₂ durch eine C-C Bindung.	77
Abb. 7.6: Stattgefundene Arylaminierung	78
Abb. 7.7: Postulierter Mechanismus zur Palladium-katalysierten Aminierung.	79
Abb. 7.8: Substitution von Brom durch Iod mit wässriger Iodwasserstoffsäure.	79
Abb. 7.9: ¹³ C-NMR-Spektren der Verbindungen 7-4 und 7-6 gemessen in deuteriertem DMSO.....	80
Abb. 7.10: Versuchte Verknüpfung von 7-6 mit bpy-B(OH)₂ durch eine Palladium katalysierte Suzuki Kupplung.	81
Abb. 7.11: Durchgeführte Kumada- und Stille-Reaktionen zur Darstellung der organischen Linkereinheit.	82
Abb. 7.12: Synthese der Verbindung 7-8 über eine Suzuki-Kupplung.....	82
Abb. 7.13: Synthese der Verbindung 4-(4-Bromphenyl)-2,2'-Bipyridin durch eine Suzuki-Kupplung.....	83
Abb. 7.14: Durchgeführte Kreuzkupplungsreaktionen ausgehend von bpy-ph-br zur Generierung des Grundgerüsts L-Me₂	84
Abb. 7.15: Molekülstruktur von (bpy-ph)₂ im Festkörper.....	86
Abb. 7.16: Molekülstruktur von L-(COOEt)₂ und L-Me₂ im Festkörper.....	87
Abb. 7.17: Entwickelte Syntheseroute zur Darstellung des Ir/Fe-EKS ausgehend vom synthetisierten Grundgerüst L-Me₂	89
Abb. 7.18: Massenspektrum von L-Br₂ als Rohprodukt und aufgereinigt.	90
Abb. 7.19: ¹ H-NMR-Spektren der Verbindungen L-Me₂ und L-Br₂ in CDCl ₃	91
Abb. 7.20: Massenspektrum von Ir-L-Cl₂	93
Abb. 7.21: Massenspektrum von Ir-L-(PPh₂)₂ gemessen und theoretisch.....	93
Abb. 7.22: ³¹ P{ ¹ H}- NMR-Spektren von Ir-L-(PPh₂)₂ in ACN und PNP in DMSO-d ₆	94
Abb. 7.23: Massenspektrum von Ir(III)-Fe(0) gemessen und theoretisch	95
Abb. 7.24: ³¹ P{ ¹ H}- NMR-Spektren von Ir(III)-Fe(0) in ACN und Fe(0)-PNP in DMSO-d ₆	95
Abb. 7.25: Cyclovoltammogramm von Ir(III)-Fe(0) in Acetonitril (v _s = 100 mV s ⁻¹).....	96
Abb. 7.26: Erfolgreicher Syntheseweg zur Realisierung von Ir(III)-Fe(0)	98
Abb. 8.1: Syntheseweg zur Darstellung der verbrückenden Linkereinheit L	99
Abb. 8.2: Synthese des Iridium-Cobalt-Komplexes Ir-L-Co	100

Abb. 8.3: Synthese des Iridium-Komplexes Ir-L-Me₂	101
Abb. 8.4: ¹ H-NMR-Spektren des mononuklearen Iridium-Komplexes Ir-L (oben) und des binuklearen Iridium-Cobalt-Komplexes Ir-L-Co (unten) in Acetonitril.	102
Abb. 8.5: ¹⁵ N-HMBC-Spektrum des binuklearen Iridium-Cobalt-Komplexes Ir-L-Co . .	103
Abb. 8.6: Massenspektrum von Ir-L-Co gemessen (unten) und theoretisch (oben)....	103
Abb. 8.7: UV/Vis Spektren von, Co-Py , Ir-L und Ir-L-Co in Acetonitril.	105
Abb. 8.8: Fluoreszenz Spektren der Komplexe, Co-Py , Ir-L und Ir-L-Co (oben) und normierte Spektren von Ir-L und Ir-L-Co (unten) in Acetonitril.....	106
Abb. 8.9: Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und Square-Wave-Voltammogramm von Co-Py in Acetonitril.	107
Abb. 8.10: Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und Square-Wave-Voltammogramm von Ir-L in Acetonitril.....	108
Abb. 8.11: Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und Square-Wave-Voltammogramm von Ir-L-Co in Acetonitril.....	109
Abb. 8.12: Cyclovoltammogramme von Co-Py , Ir-L und Ir-L-Co in Acetonitril.....	109
Abb. 9.1: Schematische Darstellung der Wasserspaltungsexperimente mit einem Iridium-PS, K ₂ PtCl ₄ als WRK und Triethylamin als Opferreduktans.....	111
Abb. 9.2: Zeitabhängige Wasserstoffproduktion durch die katalytischen Iridium-Platin-MKS.....	113
Abb. 9.3: Gemessene Volumenentwicklung mit Iridium/Platin-MKS.....	114
Abb. 9.4: Zeitabhängige Umsatzzahl des Photosensibilisators in Iridium-Platin-MKS	116
Abb. 9.5: Chromatogramme des entstandenen Volumens bei den Wasserreduktionsversuchen mit Iridium-Platin-MKS.....	117
Abb. 9.6: Zeitabhängige Wasserstoffproduktion durch das MKS.....	118
Abb. 9.7: Emissionsspektren von Ir-bpy-ph-br bei unterschiedlicher Triethylamin-Konzentration.....	122
Abb. 9.8: Stern-Volmer-Graphen des Fluoreszenzquechings der Ir-bpy-Komplexe und Ir-dpq mit Triethylamin.....	123
Abb. 9.9: Stern-Volmer-Graphen des Fluoreszenzquechings der Ir-dppz-Komplexe mit Triethylamin.....	123
Abb. 9.10: UV/Vis-Spektren der NN-Liganden und der korrespondierenden Ir(III)-Komplexe.....	125
Abb. 9.11: Gegenüberstellung von den experimentell ermittelten (exp.) und den berechneten (ber.) UV/Vis-Spektren der Iridium-Komplexe.....	126
Abb. 9.12: Langreichweitig korrigierte Spektren (LC-BLYP-Funktional) der Komplexe Ir-dppz-ph und Ir-dppz-ph ₂	127

Abb. 9.13: Donor- (links) und Akzeptororbital (rechts) eines MLCT-Übergangs der Komplekationen von Ir-bpy , Ir-bpy-OH , Ir-bpy-br und Ir-bpy-ph-br (von oben nach unten).....	128
Abb. 9.14: Donor- (links) und Akzeptororbital (rechts) eines ligandenzentrierten (oben) und eines MLCT-Übergangs (unten) der Komplekationen von Ir-dppz-ph , Ir-dppz-ph₂ . (Berechnet für $\lambda = 384,5$ nm).....	130
Abb. 9.15: Donor- (links) und Akzeptororbital (rechts) eines MLCT-Übergangs der Komplekationen von Ir-dppz , Ir-dppz-br und Ir-dppz-br₂ (von oben nach unten).....	131
Abb. 9.16: Donor- (links) und Akzeptororbital (rechts) eines MLCT-Übergangs des Komplekations von Ir-dpq	132
Abb. 10.1: In der Wasserreduktion getestetes Iridium(III)-Eisen(0)-Mehrkomponentensystem und das äquivalente Einkomponentensystem.....	133
Abb. 10.2: Zeitabhängige Volumenentwicklung durch die katalytischen Iridium-Eisen-MKS.....	135
Abb. 10.3: Zeitabhängige Umsatzzahl für den PS und den WRK der katalytischen Iridium-Eisen-MKS.....	136
Abb. 10.4: Zeitabhängige Volumenentwicklung von drei Wasserreduktionen mit dem Iridium-Eisen-EKS.....	137
Abb. 10.5: Zeitabhängige Umsatzzahl für den WRK des katalytischen Iridium-Eisen-MKS bei unterschiedlichen Konzentrationen.....	138
Abb. 10.6: Zeitabhängige Umsatzzahl für den PS und den WRK der katalytischen Iridium-Eisen-MKS.....	139
Abb. 10.7: Chromatogramm des entstandenen Volumens der Wasserreduktion mit einem Iridium-Eisen-MKS: Ir-bpy-ph , Fe(0)-PNP , OR: NEt₃ : 0,5 M in einem Acetonitril/Wasser (4:1).....	139
Abb. 11.1: Synthetisiertes Ir/Co-MKS (oben) und äquivalentes EKS (unten).....	143
Abb. 11.2: Zeitabhängige Volumenentwicklung mit dem Iridium-Cobalt-MKS.....	145
Abb. 11.3: Zeitabhängige Volumenentwicklung mit dem Iridium-Cobalt-EKS.....	146
Abb. 11.4: Berechnete Umsatzzahlen in Abhängigkeit von der Konzentration des katalytischen Systems für das Ir-Co-EKS und MKS.....	147
Abb. 11.5: Umsatzzahl von Ir-PS und Co-WRK in Abhängigkeit von der Konzentration des jeweiligen Ir-Co-Systems.....	148
Abb. 11.6: Aktivität der Ir-Co-Systeme: Ir-bpy-ph/Co(dH)(dH₂)Cl₂ (grün), Ir-L/Co(dH)(dH₂)Cl₂ (gelb), Ir-L-Co (rot). (Ir-PS = Co-WRK: 0,25 mM; TEOA: 0,5 M, HBF ₄ : 0,05 M in Acetonitril).....	149
Abb. 11.7: Wasserstoffentwicklung mit dem Ir-Co-MKS unter Verwendung von Wasser als Protonenquelle.....	150

Abb. 11.8: Wasserstoffentwicklung mit dem Ir-Co-MKS und Addition von Co-Py nach Beenden der Katalyse.....	151
Abb. 11.9: Wasserstoffentwicklung mit dem Ir-Co-EKS und Addition von Co-Py nach Beenden der Katalyse.....	151
Abb. 11.10: ¹ H-NMR Spektren der Bestrahlungsexperimente von Ir-L-Co in deuteriertem Acetonitril. (Bestrahlung: 4h, 60h mit einer 300 W Xenonlampe.).....	152
Abb. 11.11: ⁵ N-NMR Spektren der Bestrahlungsexperimente von Ir-L-Co in deuteriertem Acetonitril. (Bestrahlung: 4h, 60h mit einer 300 W Xenonlampe).....	153
Abb. 11.12: Verleich der zeitabhängigen Wasserstoffproduktion durch das MKS	154
Abb. 12.1: Synthetisierte Iridium(III)-Photosensibilisatoren.	158
Abb. 12.2: UV/Vis-Spektren der NN-Liganden und der korrespondierenden Ir(III)-Komplexe.	159
Abb. 12.3: Synthetisiertes und in der Wasserreduktion getestetetes Iridium-Eisen- Mehr- (links) und Einkomponentensystem (rechts).....	161
Abb. 12.4: Umsatzzahl des Eisen-Katalysators in einem Ir/Fe-MKS.	162
Abb. 12.5: Synthetisiertes und in der Wasserreduktion getestetetes Iridium-Cobalt- Mehr- (links) und Einkomponentensystem Ir-L-Co (rechts).	163
Abb. 12.6: Aktivität der Ir/Co-Systeme als Photokatalysator zur Protonenreduktion...	164
Abb. 13.1: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Durchführung der Wasserspaltungsexperimente.	165
Abb. 13.2: Verwendeter Photoreaktor.....	166
Abb. 13.3: Temperaturkorrektur des gemessenen Volumens einer Messung.	168

TABELLENVERZEICHNIS

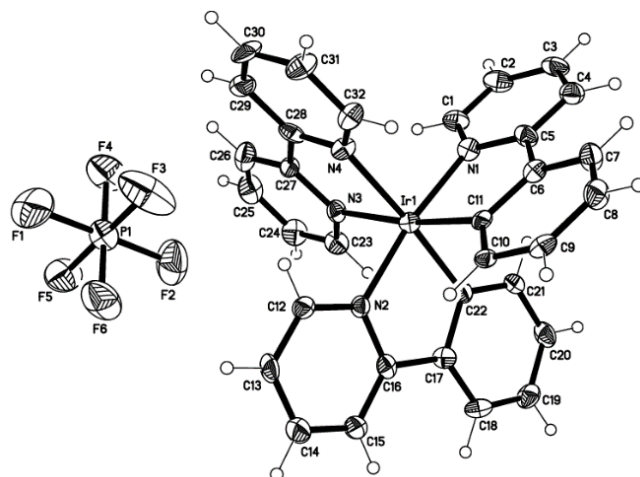
Tab. 1.1: Energiedichte konventioneller Energiequellen	2
Tab. 1.2: Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff.....	4
Tab. 3.1: Gliederung der Diskussion.....	28
Tab. 4.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der, in Abb. 4.11 gezeigten, Iridium-Komplex-Kationen.....	40
Tab. 4.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Iridium-Komplex-Kationen von den Komplexen Ir-dpq , Ir-dppz-br , Ir-dppz-br₂ , Ir-dppz-ph und Ir-dppz-ph₂	44
Tab. 4.3: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Iridium-Komplex-Kations der Verbindung Ir-dppz	45
Tab. 4.4: Spektroskopische Daten der synthetisierten Liganden in Dichlormethan.	47
Tab. 4.5: Spektroskopische Daten der synthetisierten mononuklearen Iridium-Komplexe.	49
Tab. 4.6: Spektroskopische Daten der synthetisierten dinuklearen Iridium-Komplexe...50	
Tab. 4.7: Emissionsmaxima der mononuklearen Iridium-Komplexe in Acetonitril.....	52
Tab. 4.8: Ermittelte Lebenszeiten des angeregten Zustands der Iridium-Komplexe.....	53
Tab. 4.9: Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen der mono- und dinuklearen Iridium-Komplexe in Acetonitril.....	57
Tab. 5.1: Ausgewählte Bindungslängen von PNP und der literaturbekannten Verbindung ^{Me} PNP im Festkörper.....	65
Tab. 5.2: Spektroskopische Daten von dem Liganden PNP und der Komplexverbindung Fe(0)-PNP in Acetonitril.....	66
Tab. 6.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [Co(dH)₂Cl₂](^{Me2}PyH) im Festkörper.....	71
Tab. 7.1: Übersicht der durchgeführten Suzuki-Kupplungen mit den Verbindungen 7-4 , 7-5 und bpy-B(OH)₂	77
Tab. 7.2: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von (bpy-ph)₂	86
Tab. 7.3: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in von L-(COOEt)₂ und L-Me₂	88
Tab. 7.4: Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen von Ir(III)-Fe(0) im Vergleich mit Fe(0)-PNP in Acetonitril.	97
Tab. 8.1: Spektroskopische Daten der der Komplexe, Co-Py , Ir-L und Ir-L-Co in Acetonitril.	106
Tab. 8.2: Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen von Co-Py , Ir-L und Ir-L-Co in Acetonitril ($v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$).....	110

Tab. 9.1: <i>Katalysebedingungen bei den Wasserreduktionsexperimenten der Iridium/Platin-Systeme.</i>	112
Tab. 9.2: <i>Ergebnisse der katalytischen Aktivität der Iridium-Platin-MKS.</i>	115
Tab. 9.3: <i>Ergebnisse der katalytischen Aktivität der Iridium-Platin-Mehrkomponentensysteme:</i>	116
Tab. 9.4: <i>Vergleich der Ergebnisse des MRK, PS: Ir-bpy, WRK: K₂PtCl₄, mit literaturbekannten Werten.</i>	119
Tab. 9.5: <i>Photophysikalische, elektrochemische und katalytische Ergebnisse der synthetisierten Iridium(III)-Photosensibilisatoren.</i>	120
Tab. 9.6: <i>Stern-Volmer-Konstanten des Fluoreszenzquenching mit Triethylamin der Iridium(III)-Photosensibilisatoren.</i>	124
Tab. 9.7: <i>Orbitalzusammensetzung für das Donor- und das Akzeptororbital eines MLCT-Übergangs für die Iridium-Komplekationen der Ir-bpy-Derivate.</i>	129
Tab. 10.1: <i>Katalysebedingungen bei den Wasserreduktionsexperimenten der Iridium/Eisen-Systeme.</i>	134
Tab. 10.2: <i>Ergebnisse der Wasserreduktion mit Iridium-Eisen-MKS und EKS.</i>	138
Tab. 10.3: <i>Katalytische Aktivität von literaturbekannten Eisen-basierten MKS zur Protonenreduktion.</i>	141
Tab. 11.1: <i>Katalysebedingungen bei den Wasserreduktionsexperimenten der Iridium/Cobalt-Systeme.</i>	144
Tab. 11.2: <i>Katalytische Aktivität des Iridium-Cobalt-MKS und EKS in der Protonenreduktion. TEOA (0,5 M), HBF₄ (0,05 M) in Acetonitril. (Laufzeit: 2 h).</i>	147
Tab. 11.3: <i>Katalytische Aktivität von literaturbekannten Iridium-Cobalt-EKS in der Wasserreduktion.</i>	155

ANHANG

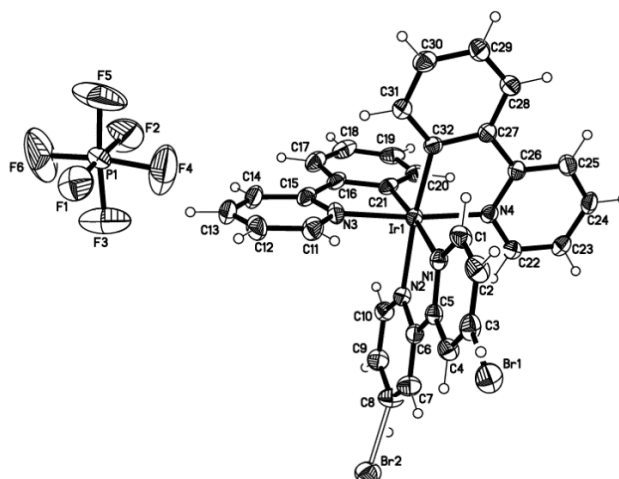
Tab. A.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Ir-bpy.

Ir-bpy	
Strukturkennzeichen	d2443
Summenformel	C ₃₂ H ₂₄ F ₆ Ir N ₄ P
Molmasse [g mol ⁻¹]	801,72
Messtemperatur [K]	130(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 10,8913(10) α = 90 b = 15,8063(15) β = 90 c = 33,436(3) γ = 90
Volumen [Å ³]	5756,0(9)
Formeleinheit pro Elementarzelle	8
Dichte (berechnet) [Mg m ⁻³]	1,850
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4,764
F(000)	3120
Kristallgröße [mm ³]	0,49 x 0,02 x 0,01
Θ-Messbereich [°]	2,23 – 27,88
Indexbereich	-14<=h<=14, -20<=k<=20, -43<=l<=43
Zahl der gemessenen Reflexe	51554
Zahl der unabhängigen Reflexe	6876 [R(int) = 0,1167]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min)	0,9539 und 0,2035
Vollständigkeit zu θ = 27,88°	100,0 %
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/ Restraints/ Variable	6876 / 0 / 397
Goodness-of-fit on F ²	0,717
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0,0340, wR2 = 0,0410
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,1084, wR2 = 0,0504
Restelektronendichte (Max./Min)	1,206 und -1,266 e.Å ⁻³



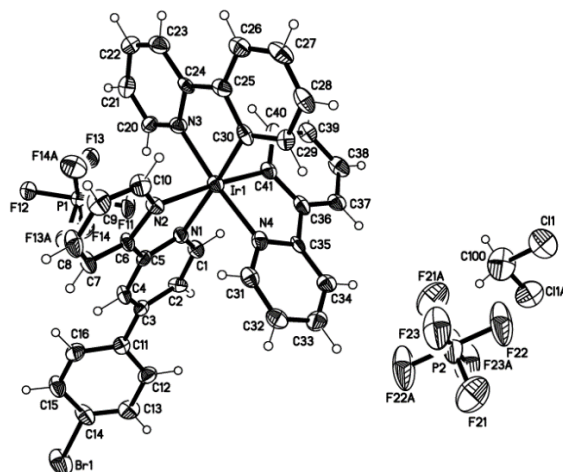
Tab. A.2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von *Ir-bpy-br*.

Ir-bpy-br	
Strukturkennzeichen	d2496
Summenformel	C ₃₆ H ₃₃ F ₆ Ir N ₄ PBrO
Molmasse [g mol ⁻¹]	954,74
Messtemperatur [K]	130(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 15,5811(19) α = 90 b = 13,5419(16) β = 101,913(2) c = 17,103(2) γ = 90
Volumen [Å ³]	3531,1(7)
Formeleinheit pro Elementarzelle	4
Dichte (berechnet) [Mg m ⁻³]	1,796
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5,026
F(000)	1864
Kristallgröße [mm ³]	0,32 x 0,27 x 0,21
Θ-Messbereich [°]	1,61 – 27,88
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20, -17 ≤ k ≤ 17, -22 ≤ l ≤ 22
Zahl der gemessenen Reflexe	32314
Zahl der unabhängigen Reflexe	8408 [<i>R</i> (int) = 0,0503]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min)	0,4183 und 0,962
Vollständigkeit zu θ = 27,88°	99,9 %
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/ Restraints/ Variable	8408 / 15 / 416
Goodness-of-fit on F ²	0,955
R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0350, wR2 = 0,0777
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0511, wR2 = 0,0804
Restelektronendichte (Max./Min)	1,380 und -1,263 e.Å ⁻³



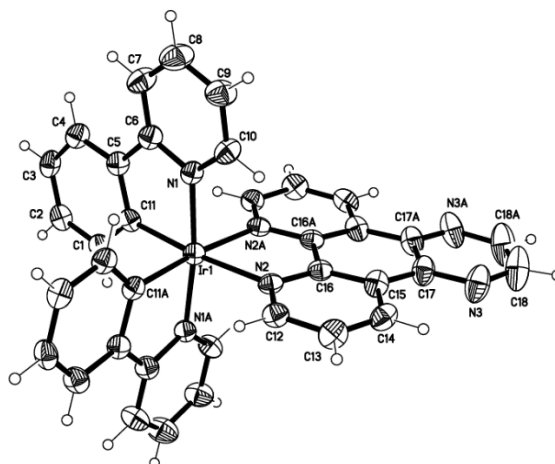
Tab. A.3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von *Ir-bpy-ph-br*.

Ir-bpy-ph-br	
Strukturkennzeichen	d2560
Summenformel	C _{38,36} H _{27,72} F ₆ IrN ₄ PBrCl _{0,72}
Molmasse [g mol ⁻¹]	987,29
Messtemperatur [K]	130(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 20,435(6) α = 90 b = 24,430(6) β = 107,933(11) c = 14,578(4) γ = 90
Volumen [Å ³]	6924(3)
Formeleinheit pro Elementarzelle	8
Dichte (berechnet) [Mg m ⁻³]	1,894
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5,181
F(000)	3833
Kristallgröße [mm ³]	0,20 x 0,11 x 0,08
Θ-Messbereich [°]	1,34 – 27,88
Indexbereich	-26<=h<=26, -32<=k<=31, -19<=l<=18
Zahl der gemessenen Reflexe	32496
Zahl der unabhängigen Reflexe	8255 [R(int) = 0,1360]
Vollständigkeit zu θ = 27,88°	100,0 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min)	0,6820 und 0,4239
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/ Restraints/ Variable	8255 / 0 / 478
Goodness-of-fit on F ²	0,619
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0,0437, wR2 = 0,0653
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,1206, wR2 = 0,0821
Restelektronendichte (Max./Min)	1,330 und -1,198 e.Å ⁻³



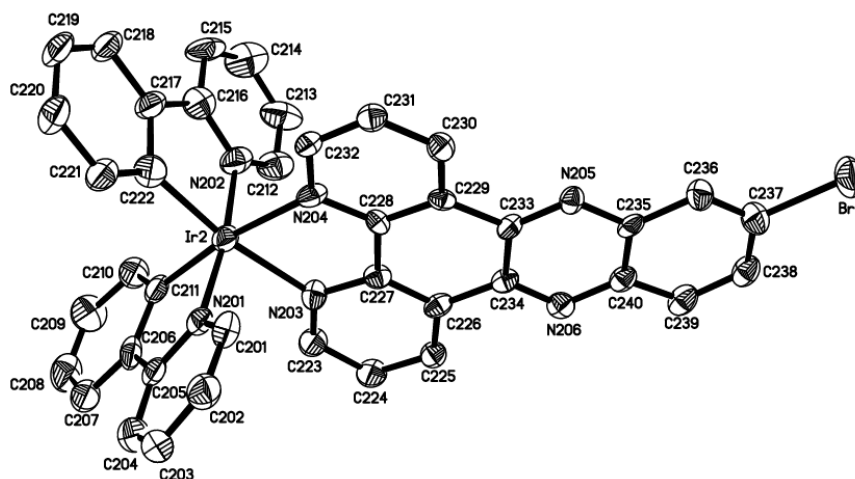
Tab. A.4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **Ir-dpq**.

	Ir-dpq	
Strukturkennzeichen	d2628	
Summenformel	C ₃₈ H ₂₇ F ₆ IrN ₇ P	
Molmasse [g mol ⁻¹]	918,84	
Messtemperatur [K]	130(2)	
Wellenlänge [Å]	0,71073	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Fddd	
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 15,303(2)	α = 90
	b = 26,429(4)	β = 90
	c = 40,137(6)	γ = 90
Volumen [Å ³]	16234(4)	
Formeleinheit pro Elementarzelle	16	
Dichte (berechnet) [Mg m ⁻³]	1,504	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3,391	
F(000)	7200	
Kristallgröße [mm ³]	0,39 x 0,25 x 0,20	
Θ-Messbereich [°]	1,62 – 27,88	
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20, -34 ≤ k ≤ 32, -52 ≤ l ≤ 51	
Zahl der gemessenen Reflexe	37318	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4841 [<i>R</i> (int) = 0,0559]	
Vollständigkeit zu θ = 27,88°	99,9 %	
Absorptionskorrektur	Keine	
Transmission (Max./Min)	0,5503 und 0,3513	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe/ Restraints/ Variable	4841 / 0 / 195	
Goodness-of-fit on F ²	1,093	
R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0430, wR2 = 0,1064	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0603, wR2 = 0,1138	
Restelektronendichte (Max./Min)	2,682 und -0,398 e.Å ⁻³	



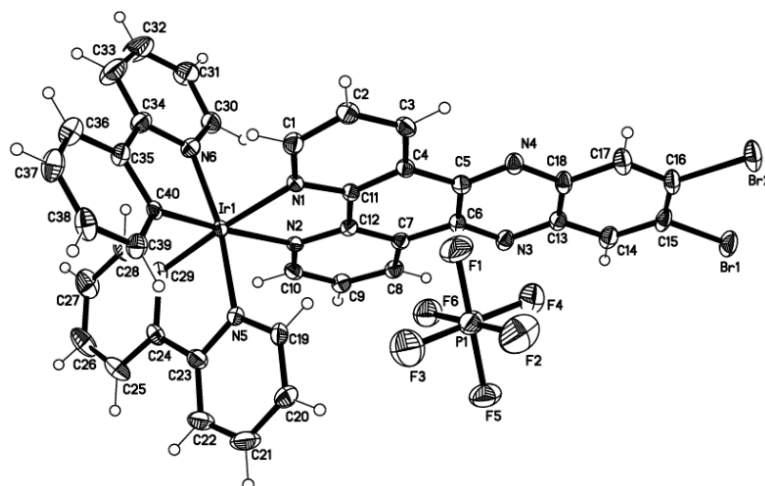
Tab. A.5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von *Ir-dppz-br*.

Ir-dppz-br	
Strukturkennzeichen	m2921
Summenformel	C _{90,50} H ₆₈ Br ₂ Cl ₉ F ₁₂ Ir ₂ N ₁₂ O _{2,50} P ₂
Molmasse [g mol ⁻¹]	2516,77
Messtemperatur [K]	130(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P - 1
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 12,752(2) α = 80,113(4) b = 16,604(3) β = 84,484(5) c = 21,828(4) γ = 73,489(5)
Volumen [Å ³]	4359,9(14)
Formeleinheit pro Elementarzelle	2
Dichte (berechnet) [Mg m ⁻³]	1,917
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4,364
F(000)	2460
Kristallgröße [mm ³]	0,420 x 0,370 x 0,300
Θ-Messbereich [°]	1,484 – 27,877
Indexbereich	-14<=h<=16, -21<=k<=21, -28<=l<=22
Zahl der gemessenen Reflexe	32174
Zahl der unabhängigen Reflexe	20226 [<i>R(int)</i> = 0,0534]
Vollständigkeit zu θ = 27,88°	98,9 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min)	1,0000 und 0,4161
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/ Restraints/ Variable	20226 / 1 / 1110
Goodness-of-fit on F ²	0,967
R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0665, wR2 = 0,1301
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,1136, wR2 = 0,1470
Restelektronendichte (Max./Min)	1,755 und -0,844 e.Å ⁻³



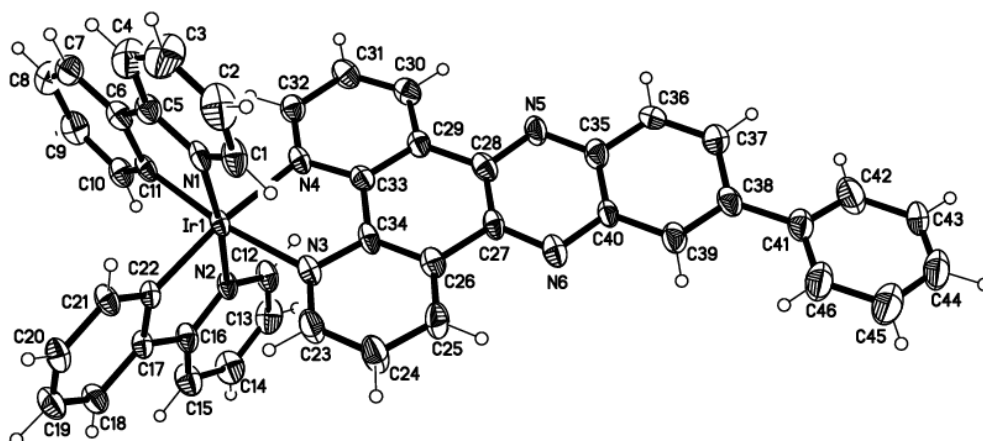
Tab. A.6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von *Ir-dppz-br₂*.

Ir-dppz-br₂	
Strukturkennzeichen	d2495
Summenformel	C _{41,42} H _{26,85} Br ₂ Cl _{2,85} F ₆ IrN ₆ P
Molmasse [g mol ⁻¹]	1206,66
Messtemperatur [K]	130(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 9,4417(11) α = 90 b = 32,318(4) β = 92,060(3) c = 13,4262(16) γ = 90
Volumen [Å ³]	4094,2(8)
Formeleinheit pro Elementarzelle	4
Dichte (berechnet) [Mg m ⁻³]	1,958
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5,507
F(000)	2327
Kristallgröße [mm ³]	0,22 x 0,21 x 0,15
Θ-Messbereich [°]	1,26 – 27,87
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 12, -42 ≤ k ≤ 42, -17 ≤ l ≤ 17
Zahl der gemessenen Reflexe	38767
Zahl der unabhängigen Reflexe	9749 [R(int) = 0,0600]
Vollständigkeit zu θ = 27,88°	99,9 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min)	0,4922 und 0,3771
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/ Restraints/ Variable	9749 / 1 / 551
Goodness-of-fit on F ²	0,901
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0361, wR2 = 0,0658
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0553, wR2 = 0,0690
Restelektronendichte (Max./Min)	1,794 und -1,363 e.Å ⁻³



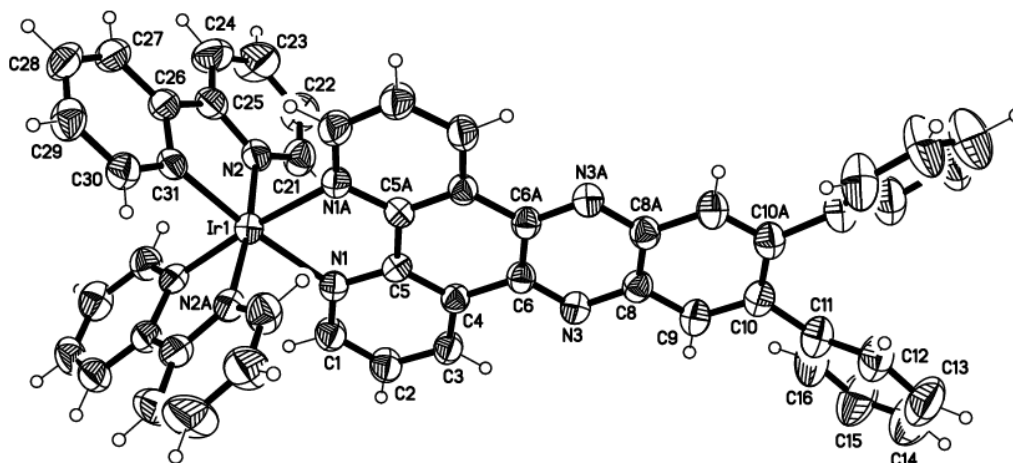
Tab. A.7: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von *Ir-dppz-ph*.

Ir-dppz-ph	
Strukturkennzeichen	d2579
Summenformel	C _{54,42} H _{42,84} Cl _{2,84} F ₆ IrN ₆ OP
Molmasse [g mol ⁻¹]	1234,64
Messtemperatur [K]	130(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 23,430(4) α = 90 b = 13,483(2) β = 94,694(4) c = 31,577(5) γ = 90
Volumen [Å ³]	9942(3)
Formeleinheit pro Elementarzelle	8
Dichte (berechnet) [Mg m ⁻³]	1,650
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2,941
F(000)	4909
Kristallgröße [mm ³]	0,20 x 0,28 x 0,37
Θ-Messbereich [°]	1,29 – 27,88
Indexbereich	-30<=h<=30, -17<=k<=16, -39<=l<=41
Zahl der gemessenen Reflexe	45784
Zahl der unabhängigen Reflexe	11846 [<i>R(int)</i> = 0,0802]
Vollständigkeit zu θ = 27,88°	99,9 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min)	1,0000 und 0,6976
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/ Restraints/ Variable	11846 / 1 / 616
Goodness-of-fit on F ²	0,980
R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0516, wR2 = 0,1057
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0842, wR2 = 0,1148
Restelektronendichte (Max./Min)	1,097 und -2,202 e.Å ⁻³



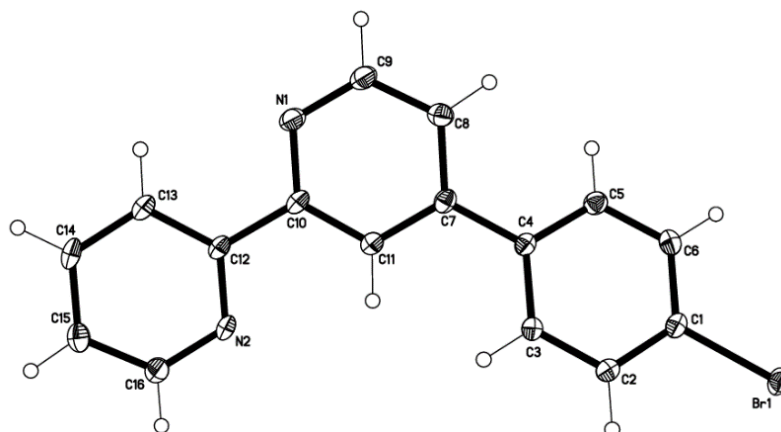
Tab. A.8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von *Ir-dppz-ph₂*.

Ir-dppz-ph₂	
Strukturkennzeichen	D2781
Summenformel	C ₅₄ H ₃₇ F ₆ IrN ₇ P
Molmasse [g mol ⁻¹]	1080,02
Messtemperatur [K]	203(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Fddd
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 16,4145(16) α = 90 b = 26,652(3) β = 90 c = 41,140(4) γ = 90
Volumen [Å ³]	17998(3)
Formeleinheit pro Elementarzelle	16
Dichte (berechnet) [Mg m ⁻³]	1,594
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3,072
F(000)	8544
Kristallgröße [mm ³]	0,420 x 0,250 x 0,210
Θ-Messbereich [°]	1,821 – 27,869
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 21, -35 ≤ k ≤ 34, -54 ≤ l ≤ 53
Zahl der gemessenen Reflexe	41594
Zahl der unabhängigen Reflexe	5377 [<i>R</i> (int) = 0,1023]
Vollständigkeit zu θ = 27,88°	99,9 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min)	1,0000 und 0,4707
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/ Restraints/ Variable	5377 / 0 / 299
Goodness-of-fit on F ²	0,972
R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0435, wR2 = 0,0954
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0744, wR2 = 0,1063
Restelektronendichte (Max./Min)	1,041 und -0,962 e.Å ⁻³



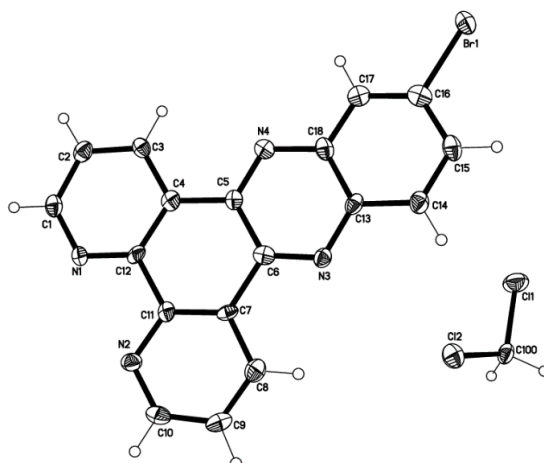
Tab. A.9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **bpy-ph-br**.

bpy-ph-br	
Strukturkennzeichen	d2425
Summenformel	C ₁₆ H ₁₁ BrN ₂
Molmasse [g mol ⁻¹]	311,18
Messtemperatur [K]	130(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Cc
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 10,0889(10) α = 90 b = 21,393(2) β = 94,926(2) c = 5,9463(6) γ = 90
Volumen [Å ³]	1278,6(2)
Formeleinheit pro Elementarzelle	4
Dichte (berechnet) [Mg m ⁻³]	1,616
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3,200
F(000)	624
Kristallgröße [mm ³]	0,48 x 0,13 x 0,12
Θ-Messbereich [°]	1,90 – 27,88
Indexbereich	-13<=h<=12, -27<=k<=28, -7<=l<=7
Zahl der gemessenen Reflexe	5816
Zahl der unabhängigen Reflexe	2877 [R(int) = 0,0229]
Vollständigkeit zu θ = 27,88°	99,9 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min)	0,7000 und 0,3088
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/ Restraints/ Variable	2877 / 2 / 172
Goodness-of-fit on F ²	1,007
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0,0255, wR2 = 0,0555
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0281, wR2 = 0,0564
Restelektronendichte (Max./Min)	0,703 und -0,342 e.Å ⁻³



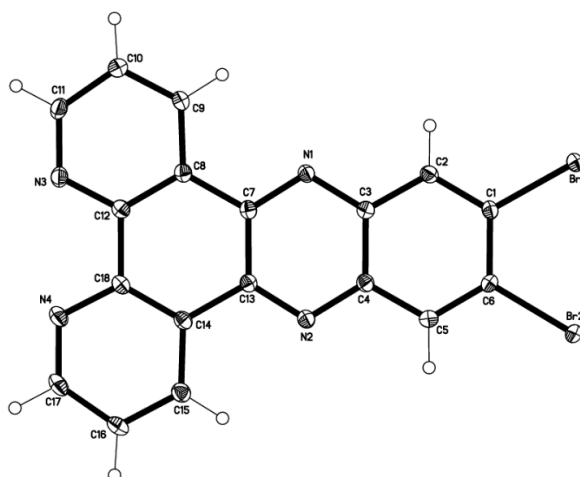
Tab. A.10: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **dppz-br**.

dppz-br	
Strukturkennzeichen	d2572
Summenformel	C ₁₉ H ₁₁ BrCl ₂ N ₄
Molmasse [g mol ⁻¹]	446,13
Messtemperatur [K]	130(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Pc
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 3,9810(15) α = 90 b = 9,690(4) β = 94,140(9) c = 22,328(9) γ = 90
Volumen [Å ³]	859,1(6)
Formeleinheit pro Elementarzelle	2
Dichte (berechnet) [Mg m ⁻³]	1,725
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2,715
F(000)	444
Kristallgröße [mm ³]	0,42 x 0,07 x 0,06
Θ-Messbereich [°]	1,83 – 27,87
Indexbereich	-5<=h<=5, -12<=k<=11, -29<=l<=18
Zahl der gemessenen Reflexe	4702
Zahl der unabhängigen Reflexe	2767 [R(int) = 0,0630]
Vollständigkeit zu θ = 27,88°	99,6 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min)	0,8541 und 0,3952
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/ Restraints/ Variable	2767 / 2 / 235
Goodness-of-fit on F ²	1,022
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0,0558, wR2 = 0,0939
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0817, wR2 = 0,1069
Restelektronendichte (Max./Min)	0,675 und -0,856 e.Å ⁻³



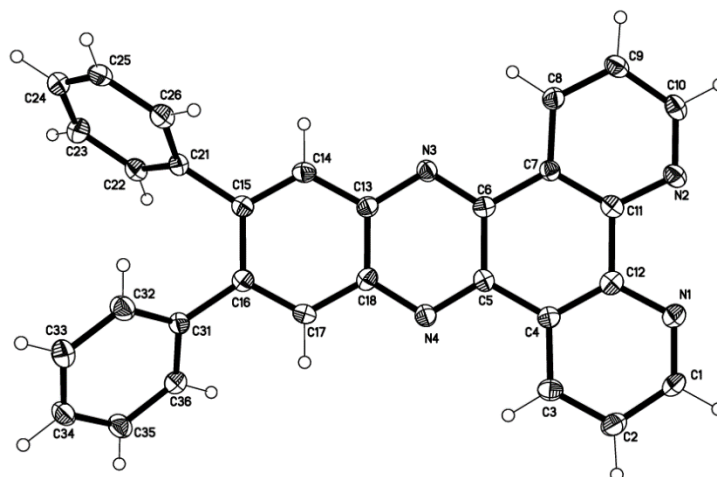
Tab. A.11: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **dppz-br₂**.

dppz-br₂	
Strukturkennzeichen	d2446
Summenformel	C ₁₈ H ₈ Br ₂ N ₄
Molmasse [g mol ⁻¹]	440,10
Messtemperatur [K]	130(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 7,7671(7) α = 90 b = 11,2417(10) β = 98,776(2) c = 16,9745(16) γ = 90
Volumen [Å ³]	1464,8(2)
Formeleinheit pro Elementarzelle	4
Dichte (berechnet) [Mg m ⁻³]	1,996
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5,541
F(000)	856
Kristallgröße [mm ³]	0,47 x 0,28 x 0,17
Θ-Messbereich [°]	2,18 – 27,87
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 22
Zahl der gemessenen Reflexe	13559
Zahl der unabhängigen Reflexe	3489 [<i>R</i> (int) = 0,0237]
Vollständigkeit zu θ = 27,88°	99,9 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min)	0,4527 und 0,1804
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/ Restraints/ Variable	3489 / 0 / 217
Goodness-of-fit on F ²	1,030
R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0223, wR2 = 0,0565
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0264, wR2 = 0,0581
Restelektronendichte (Max./Min)	0,604 und -0,264 e.Å ⁻³



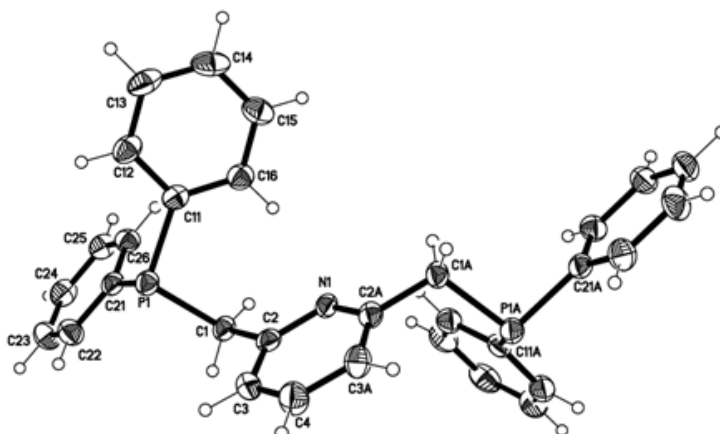
Tab. A.12: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **dppz-ph₂**.

dppz-ph₂	
Strukturkennzeichen	d2600
Summenformel	C ₃₀ H ₁₈ N ₄
Molmasse [g mol ⁻¹]	434,48
Messtemperatur [K]	130(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 17,641(5) α = 90 b = 7,244(2) β = 114,075(7) c = 17,976(5) γ = 90
Volumen [Å ³]	2097,4(10)
Formeleinheit pro Elementarzelle	4
Dichte (berechnet) [Mg m ⁻³]	1,376
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,083
F(000)	904
Kristallgröße [mm ³]	0,42 x 0,07 x 0,07
Θ-Messbereich [°]	2,28 – 27,88
Indexbereich	-23 ≤ h ≤ 23, -9 ≤ k ≤ 9, -21 ≤ l ≤ 23
Zahl der gemessenen Reflexe	19123
Zahl der unabhängigen Reflexe	5009 [R(int) = 0,1686]
Vollständigkeit zu θ = 27,88°	99,9 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min)	0,9942 und 0,9660
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/ Restraints/ Variable	5009 / 0 / 307
Goodness-of-fit on F ²	0,736
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0571, wR2 = 0,0698
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,1879, wR2 = 0,1041
Restelektronendichte (Max./Min)	0,237 und -0,247 e.Å ⁻³



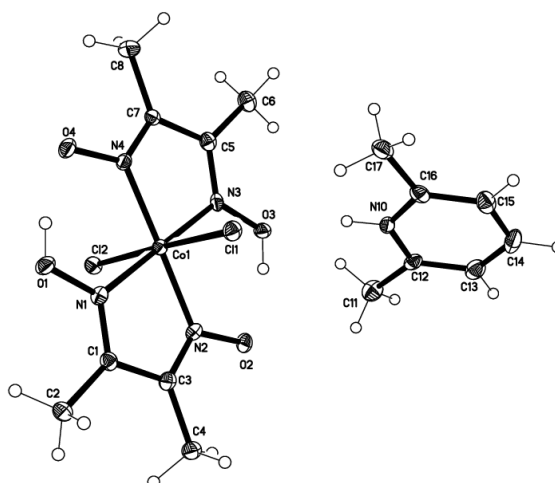
Tab. A.13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **PNP**.

PNP	
Strukturkennzeichen	d2757
Summenformel	C ₃₁ H ₂₇ NP ₂
Molmasse [g mol ⁻¹]	475,47
Messtemperatur [K]	130(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P b c n
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 29,266(11) α = 90 b = 11,053(4) β = 90 c = 7,848(3) γ = 90
Volumen [Å ³]	2538,5(17)
Formeleinheit pro Elementarzelle	4
Dichte (berechnet) [Mg m ⁻³]	1,244
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,191
F(000)	1000
Kristallgröße [mm ³]	0,490 x 0,200 x 0,190
Θ-Messbereich [°]	1,392 – 27,877
Indexbereich	-38<=h<=32, -14<=k<=14, -10<=l<=10
Zahl der gemessenen Reflexe	20998
Zahl der unabhängigen Reflexe	3033 [R(int) = 0,1518]
Vollständigkeit zu θ = 27,88°	100,0 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min)	1,0000 und 0,2375
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/ Restraints/ Variable	3033 / 0 / 155
Goodness-of-fit on F ²	1,032
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0,0550, wR2 = 0,1400
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0828, wR2 = 0,1622
Restelektronendichte (Max./Min)	0,344 und -0,346 e.Å ⁻³



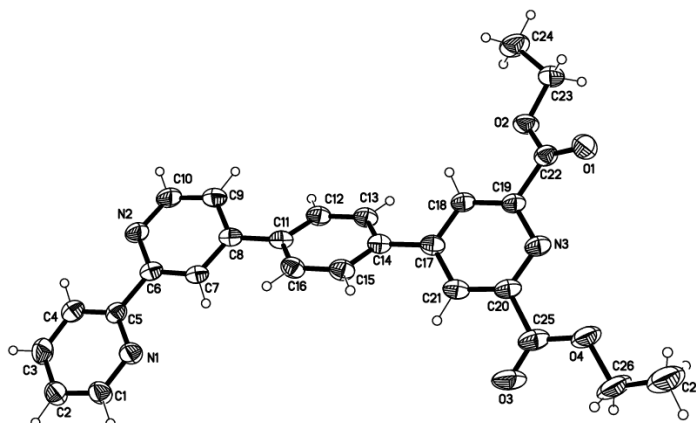
Tab. A14: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Co}(\text{dH})_2](^{\text{Me}_2}\text{PyH})$.

$[\text{Co}(\text{dH})_2](^{\text{Me}_2}\text{PyH})$	
Strukturkennzeichen	m2928
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{CoN}_5\text{O}_4$
Molmasse [g mol^{-1}]	553,15
Messtemperatur [K]	130(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P 21/n
Gitterkonstanten [Å], [°]	$a = 10,744(3)$ $\alpha = 90$ $b = 12,358(3)$ $\beta = 106,581(6)$ $c = 18,028(10)$ $\gamma = 90$
Volumen [Å ³]	2294,1(10)
Formeleinheit pro Elementarzelle	4
Dichte (berechnet) [Mg m^{-3}]	1,602
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1,247
F(000)	1136
Kristallgröße [mm ³]	0,220 x 0,180 x 0,100
Θ -Messbereich [°]	1,992 – 27,871
Indexbereich	-13<=h<=14, -16<=k<=16, -23<=l<=23
Zahl der gemessenen Reflexe	21356
Zahl der unabhängigen Reflexe	5473 [$R(\text{int}) = 0,0831$]
Vollständigkeit zu $\theta = 27,88^\circ$	100,0 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min)	1,0000 und 0,6702
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F^2
Reflexe/ Restraints/ Variable	5473 / 1 / 283
Goodness-of-fit on F^2	1,031
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0506$, $wR2 = 0,0941$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0,0937$, $wR2 = 0,1104$
Restelektronendichte (Max./Min)	0,344 und -0,346 e.Å ⁻³



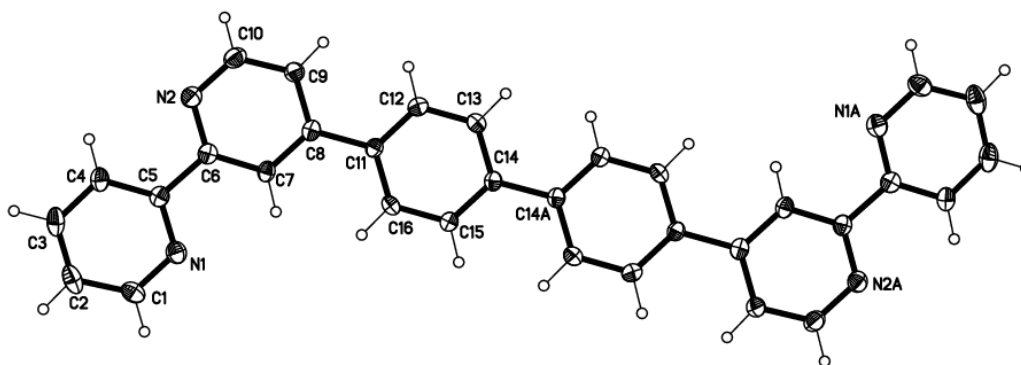
Tab. A15: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von L-(COOEt)₂.

L-(COOEt) ₂	
Strukturkennzeichen	d2722
Summenformel	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ O ₄
Molmasse [g mol ⁻¹]	453,48
Messtemperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P -1
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 10,668(3) α = 65,799(7) b = 11,199(3) β = 86,867(7) c = 11,660(4) γ = 64,588(7)
Volumen [Å ³]	1135,2(6)
Formeleinheit pro Elementarzelle	2
Dichte (berechnet) [Mg m ⁻³]	1,327
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,090
F(000)	476
Kristallgröße [mm ³]	0,480 x 0,200 x 0,190
Θ-Messbereich [°]	1,936 – 27,873
Indexbereich	-13<=h<=14, -14<=k<=13, -15<=l<=15
Zahl der gemessenen Reflexe	9673
Zahl der unabhängigen Reflexe	5383 [R(int) = 0,0455]
Vollständigkeit zu θ = 27,88°	99,9 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min)	1,0000 und 0,3909
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/ Restraints/ Variable	5383 / 0 / 309
Goodness-of-fit on F ²	0,890
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0586, wR2 = 0,1213
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,1212, wR2 = 0,1486
Restelektronendichte (Max./Min)	0,452 und -0,256 e.Å ⁻³



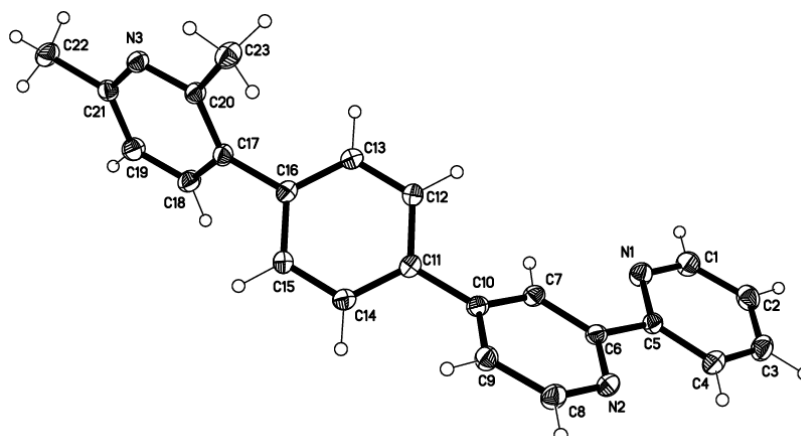
Tab. A.16: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **(bpy-ph)₂**.

(bpy-ph)₂	
Strukturkennzeichen	m2913
Summenformel	C ₃₂ H ₂₂ N ₄
Molmasse [g mol ⁻¹]	462,53
Messtemperatur [K]	130(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P 21/c
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 11,910(4) α = 90 b = 7,801(3) β = 93,166(8) c = 12,019(4) γ = 90
Volumen [Å ³]	1115,0(7)
Formeleinheit pro Elementarzelle	2
Dichte (berechnet) [Mg m ⁻³]	1,378
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,083
F(000)	484
Kristallgröße [mm ³]	0,360 x 0,200 x 0,070
Θ-Messbereich [°]	1,712 – 27,867
Indexbereich	-13<=h<=15, -10<=k<=10, -15<=l<=15
Zahl der gemessenen Reflexe	10186
Zahl der unabhängigen Reflexe	2654 [<i>R</i> (int) = 0,1397]
Vollständigkeit zu θ = 27,88°	100,0 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min)	1,0000 und 0,3928
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/ Restraints/ Variable	2654 / 0 / 163
Goodness-of-fit on F ²	0,687
R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0486, wR2 = 0,0725
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,1699, wR2 = 0,0991
Restelektronendichte (Max./Min)	0,215 und -0,154 e.Å ⁻³



Tab. A17: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **L-Me₂**.

L-Me₂	
Strukturkennzeichen	m2923
Summenformel	C ₂₃ H ₁₉ N ₃
Molmasse [g mol ⁻¹]	337,41
Messtemperatur [K]	130(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P -1
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 7,663(2) α = 76,957(6) b = 8,643(2) β = 86,437(6) c = 14,063(4) γ = 74,849(6)
Volumen [Å ³]	875,8(4)
Formeleinheit pro Elementarzelle	2
Dichte (berechnet) [Mg m ⁻³]	1,279
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,077
F(000)	356
Kristallgröße [mm ³]	0,450 x 0,220 x 0,160
Θ-Messbereich [°]	1,486 – 27,878
Indexbereich	-10<=h<=10, -11<=k<=10, -18<=l<=18
Zahl der gemessenen Reflexe	8368
Zahl der unabhängigen Reflexe	4149 [R(int) = 0,0345]
Vollständigkeit zu θ = 27,88°	99,9 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min)	1,0000 und 0,6579
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/ Restraints/ Variable	4149 / 0 / 237
Goodness-of-fit on F ²	1,032
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0567, wR2 = 0,1185
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0894, wR2 = 0,1369
Restelektronendichte (Max./Min)	0,294 und -0,216 e.Å ⁻³



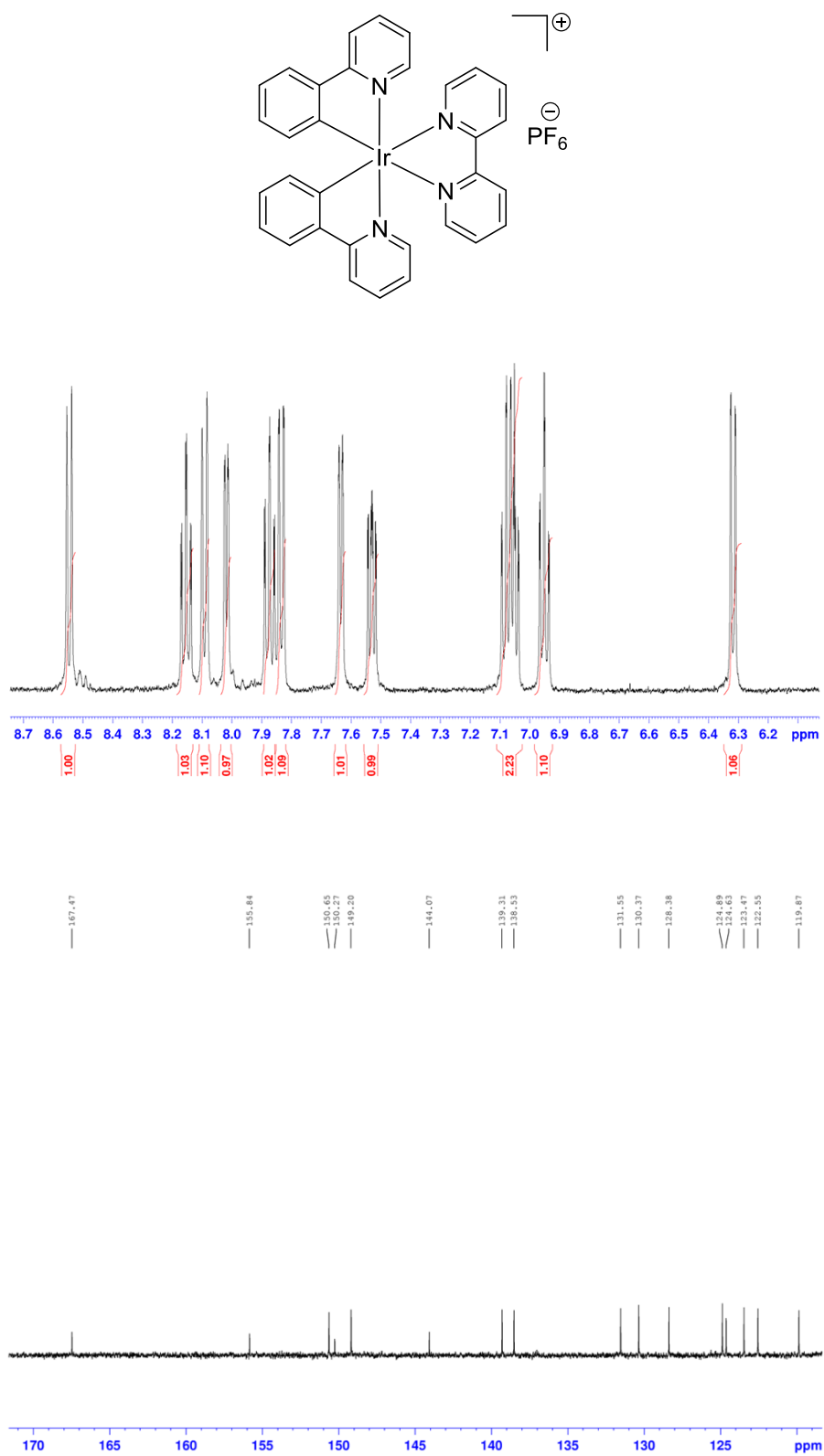


Abb. A.1: ¹H- (oben) und ¹³C-Spektrum (unten) von Ir-bpy in CD₃CN.

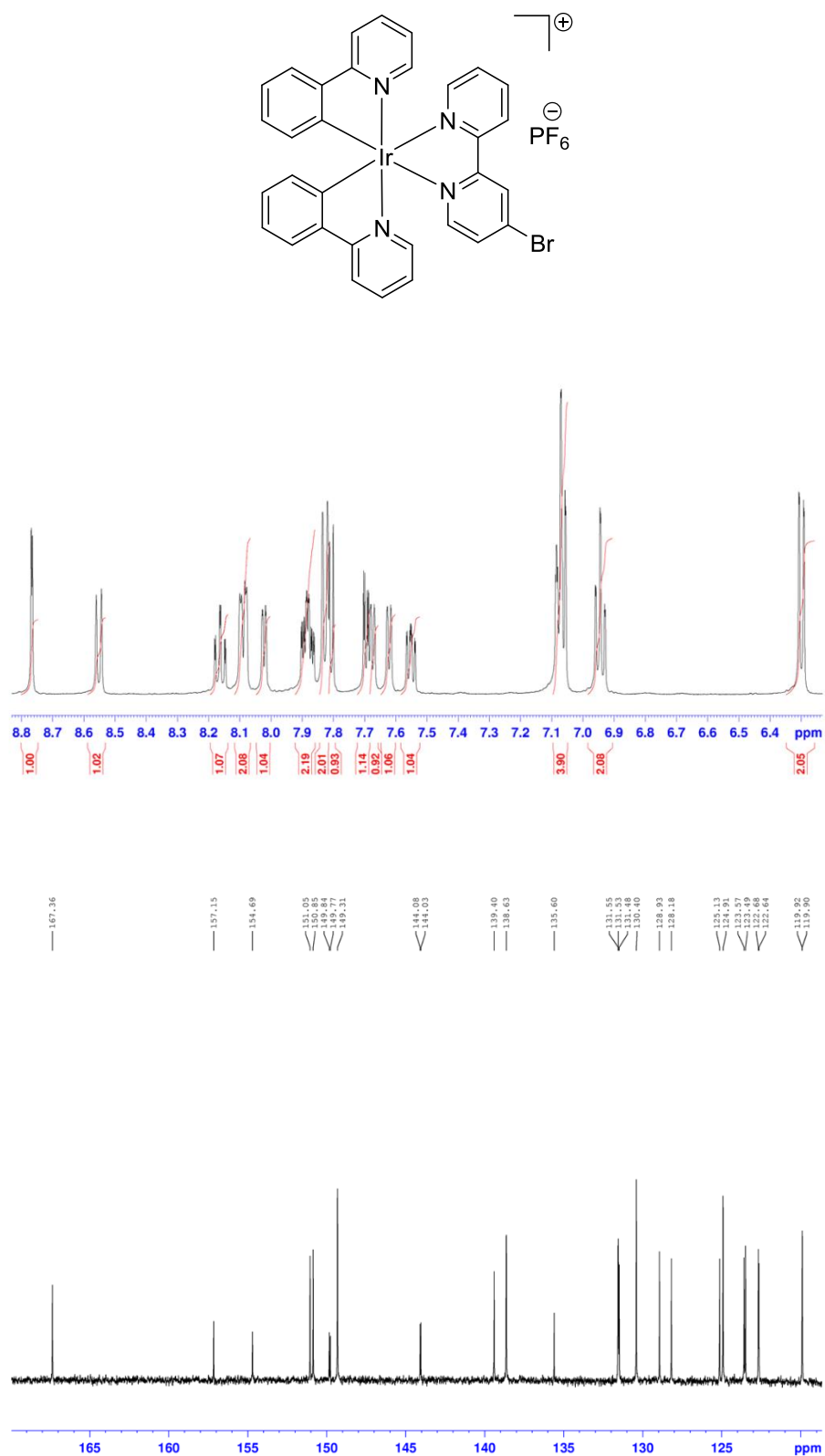


Abb. A.2: ¹H- (oben) und ¹³C-Spektrum (unten) von Ir-bpy-br in CD₃CN.

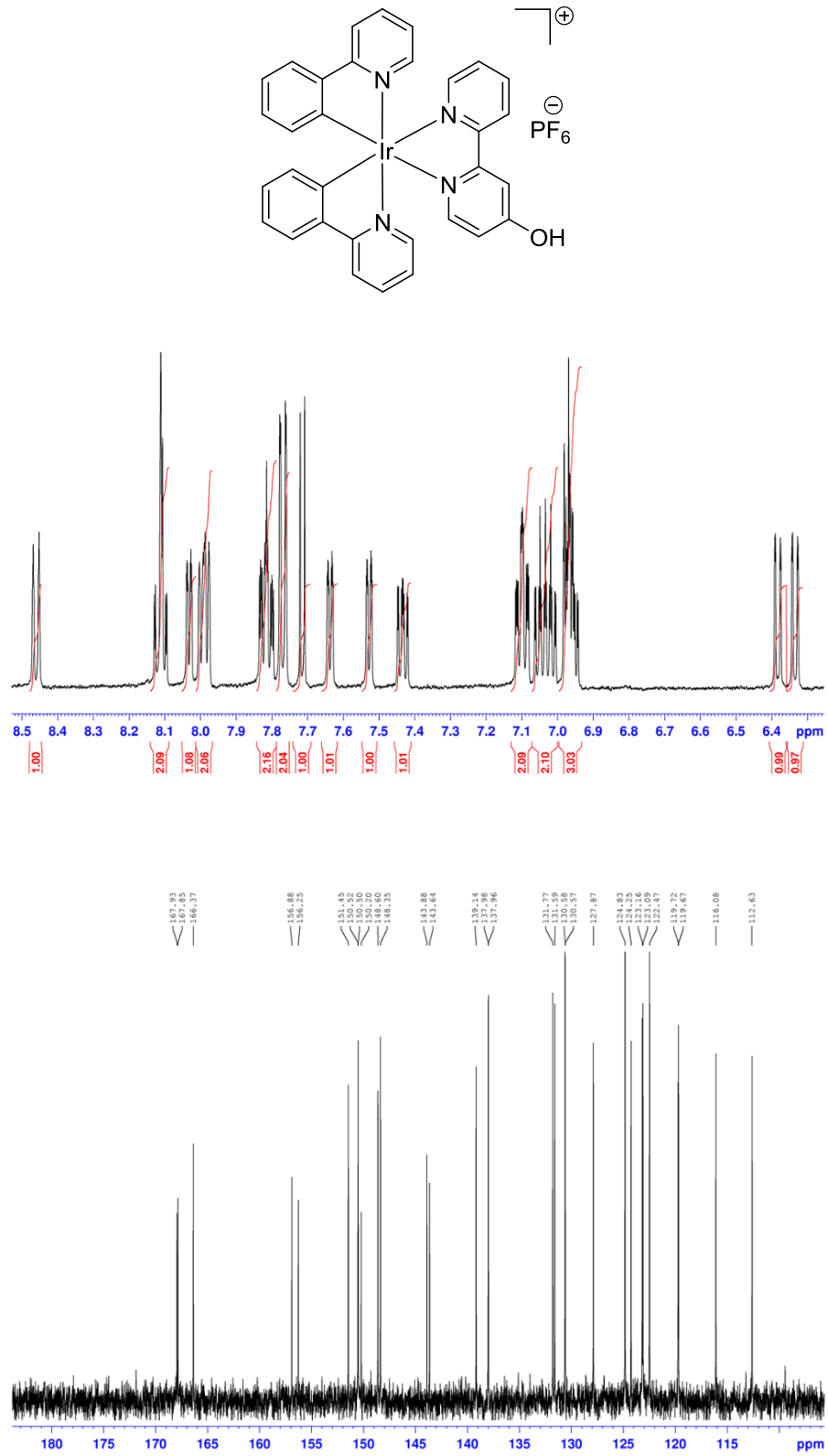


Abb. A.3: ^1H - (oben) und ^{13}C -Spektrum (unten) von Ir-bpy-OH in CD_2Cl_2 .

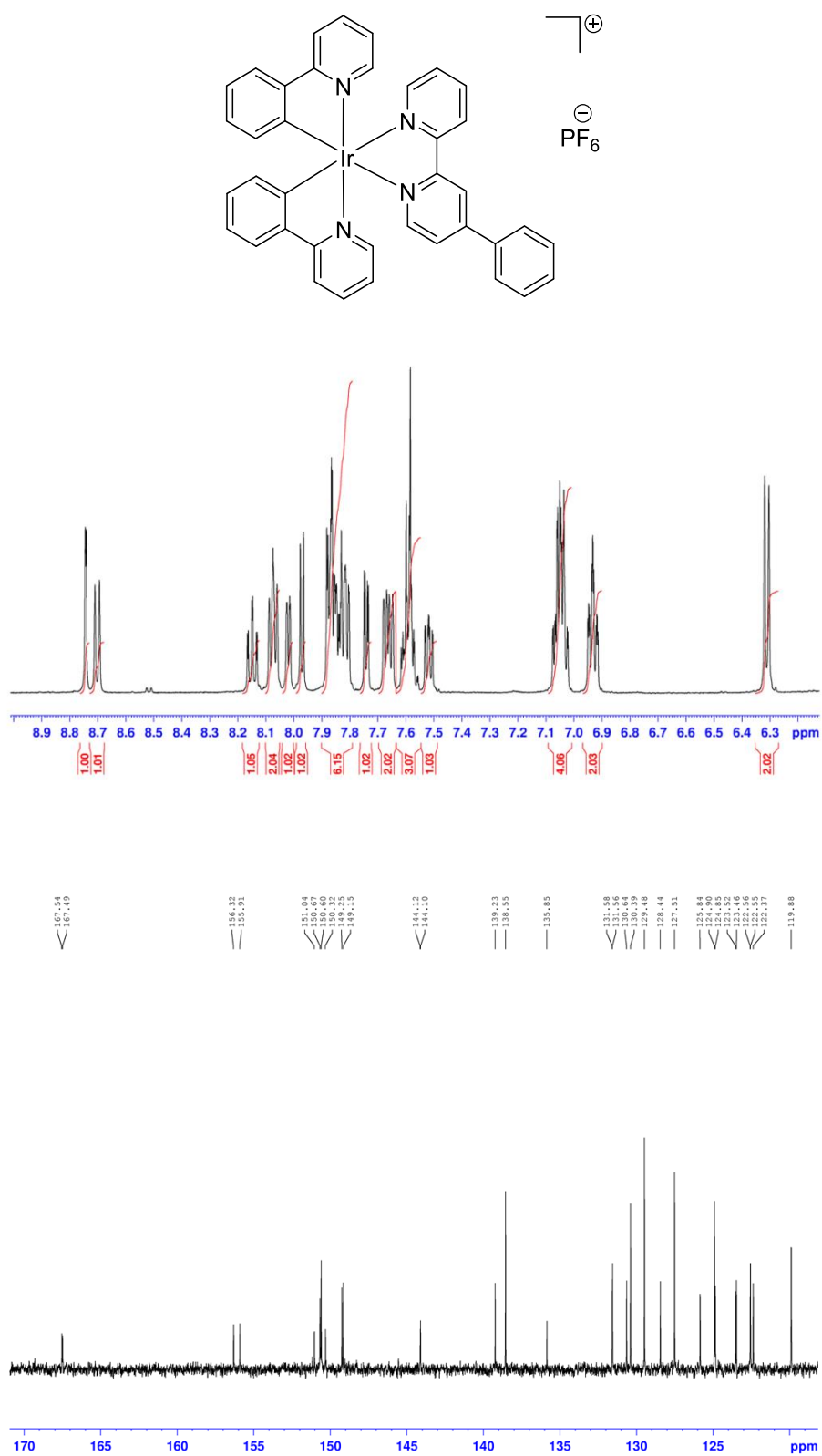


Abb. A.4: ¹H- (oben) und ¹³C-Spektrum (unten) von Ir-bpy-ph in CD₃CN.

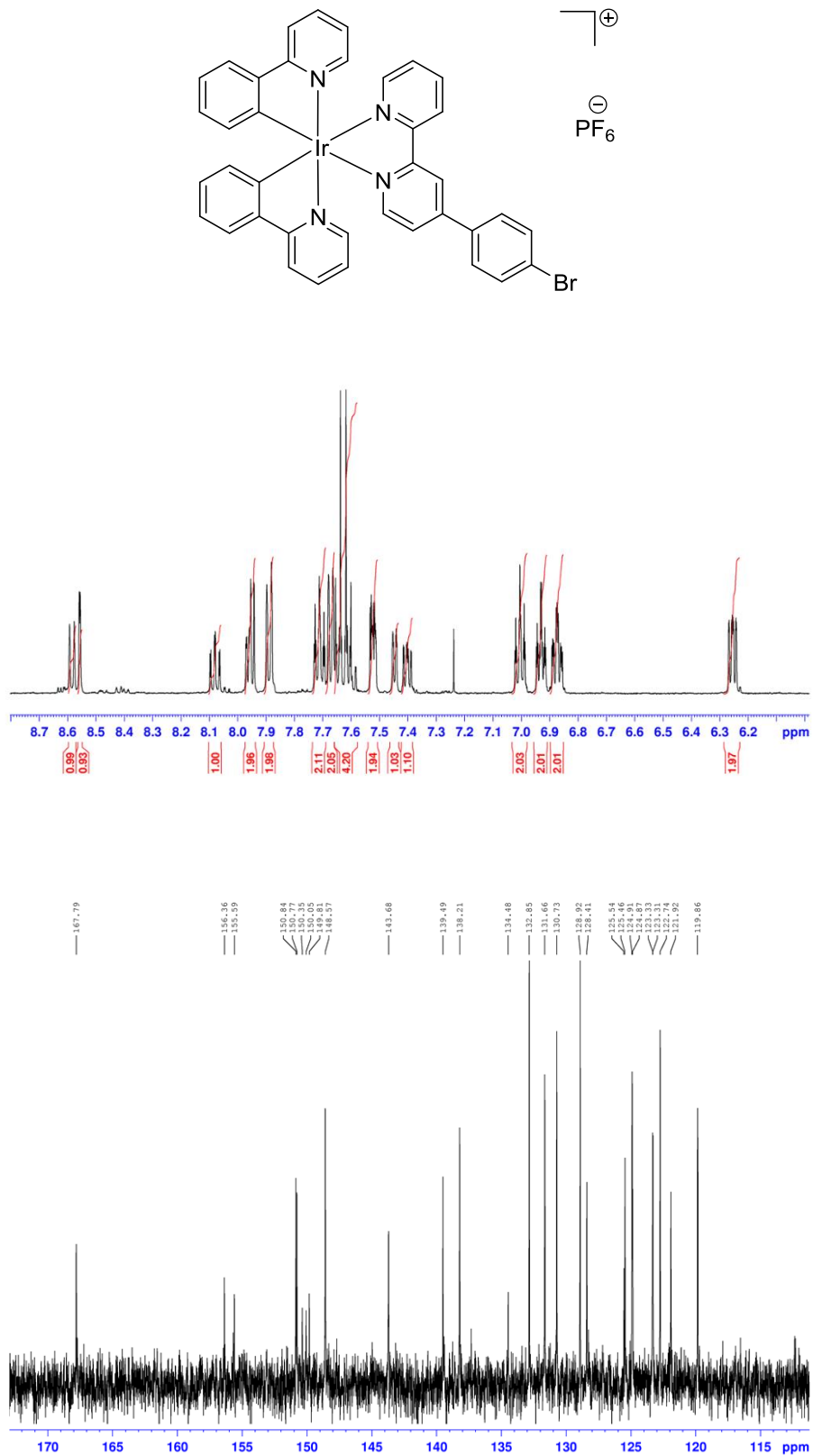


Abb. A.5: ^1H - (oben) und ^{13}C -Spektrum (unten) von *Ir-bpy-ph-br* in CD_2Cl_2 .

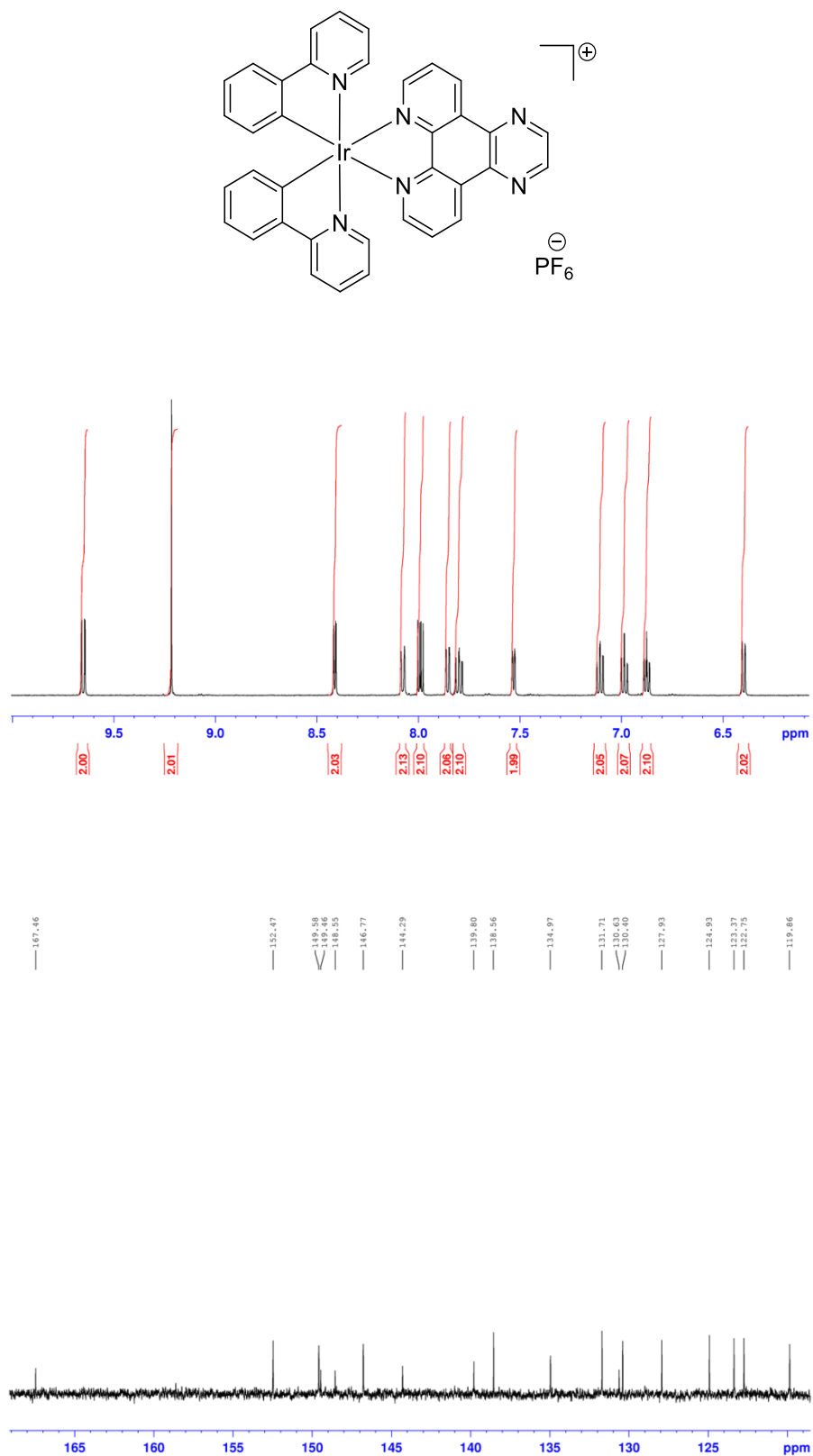


Abb. A.6: ^1H - (oben) und ^{13}C -Spektrum (unten) von *Ir-dpq* in CD_3CN .

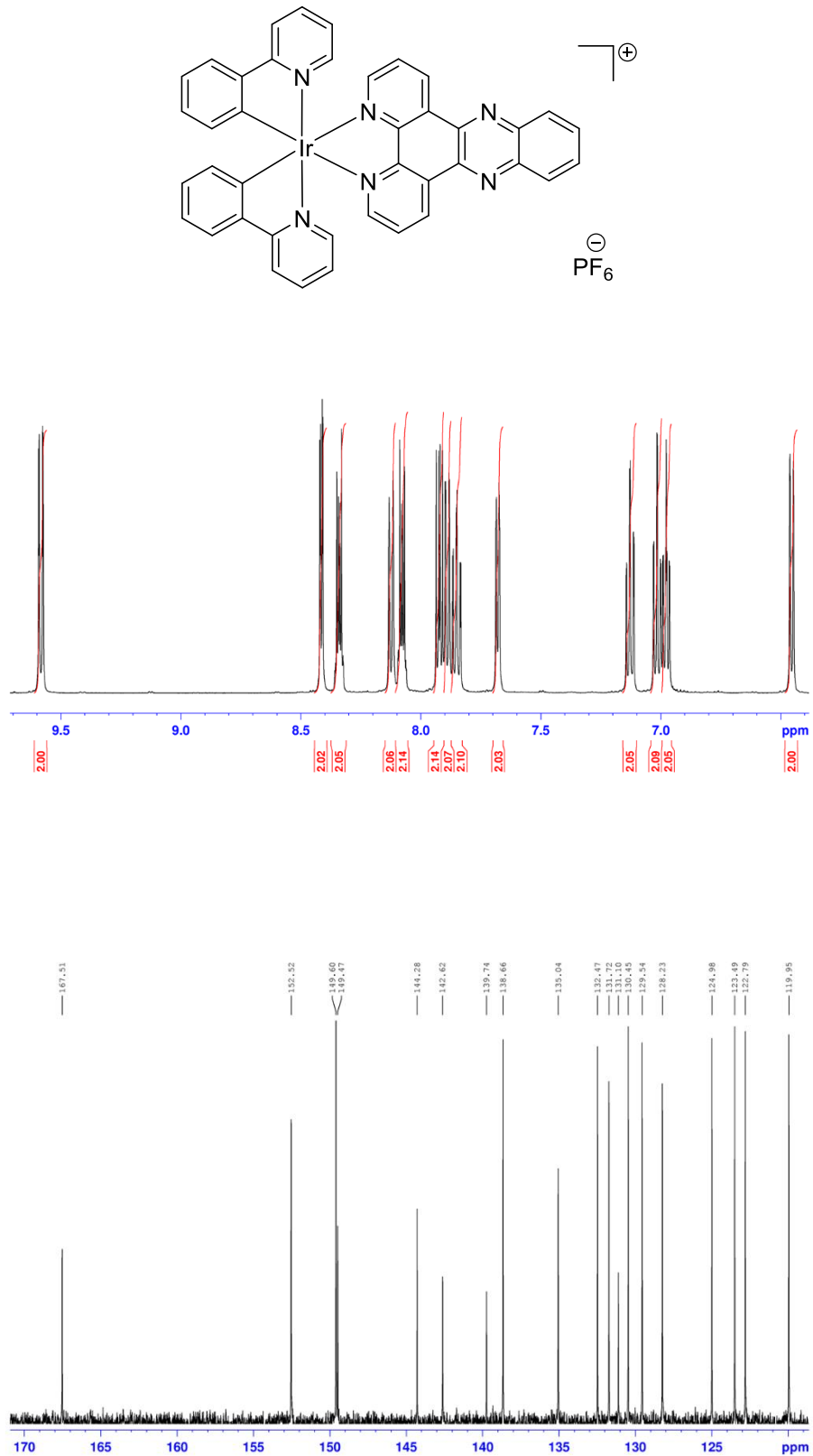


Abb. A.7: ¹H- (oben) und ¹³C-Spektrum (unten) von *Ir-dppz* in CD₃CN.

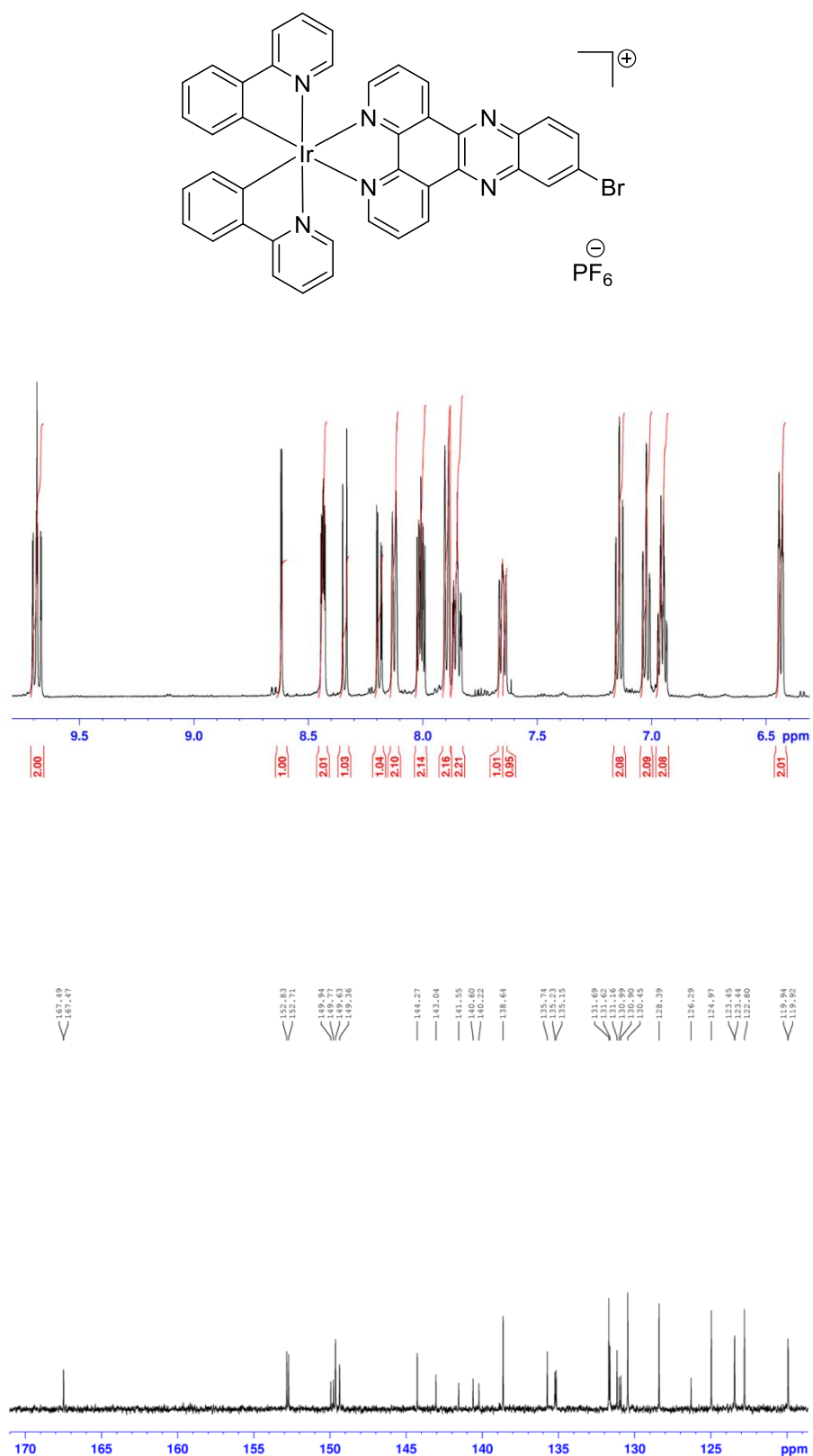


Abb. A.8: ¹H- (oben) und ¹³C-Spektrum (unten) von Ir-dppz-br in CD₃CN.

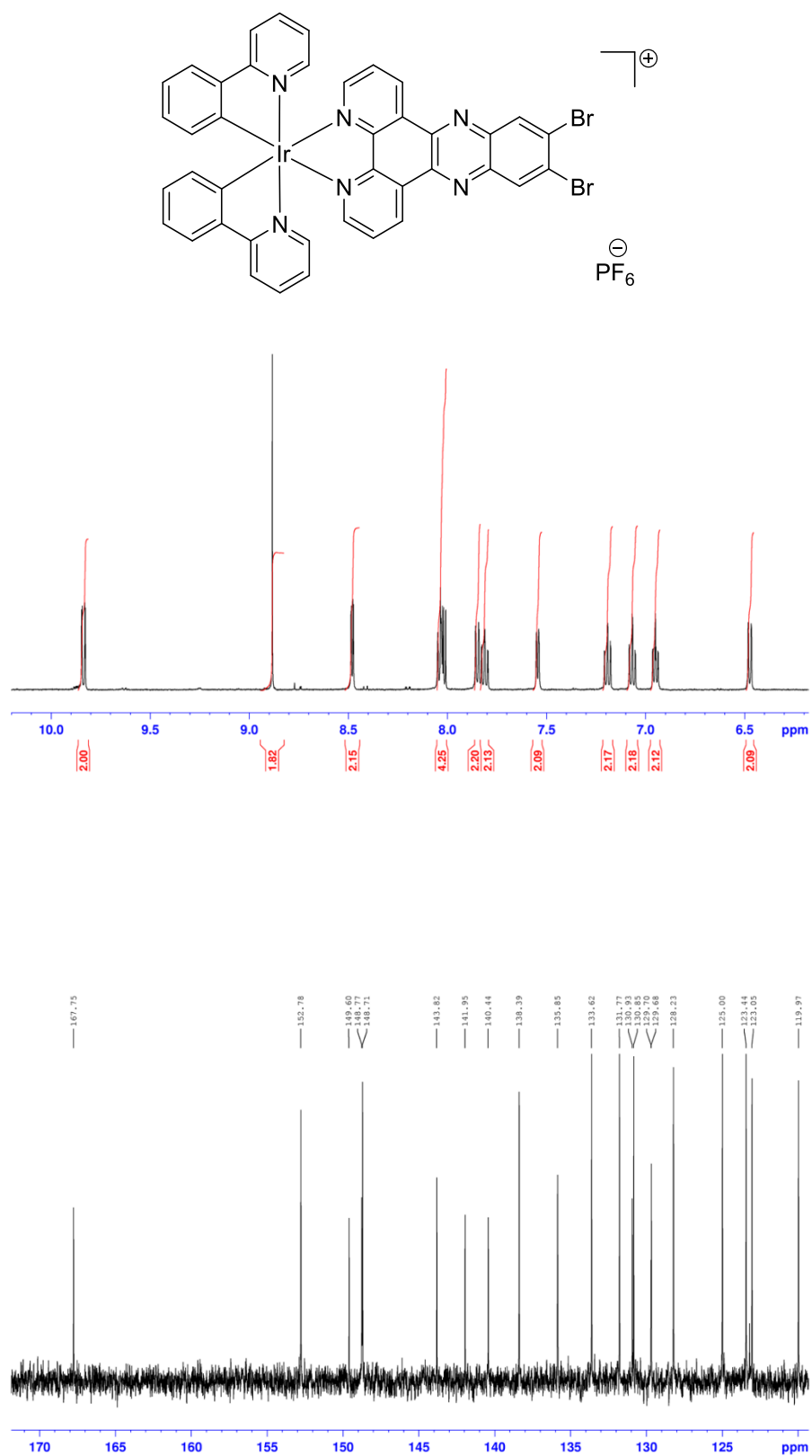


Abb. A.9: ¹H- (oben) und ¹³C-Spektrum (unten) von Ir-dppz-br₂ in CD₂Cl₂.

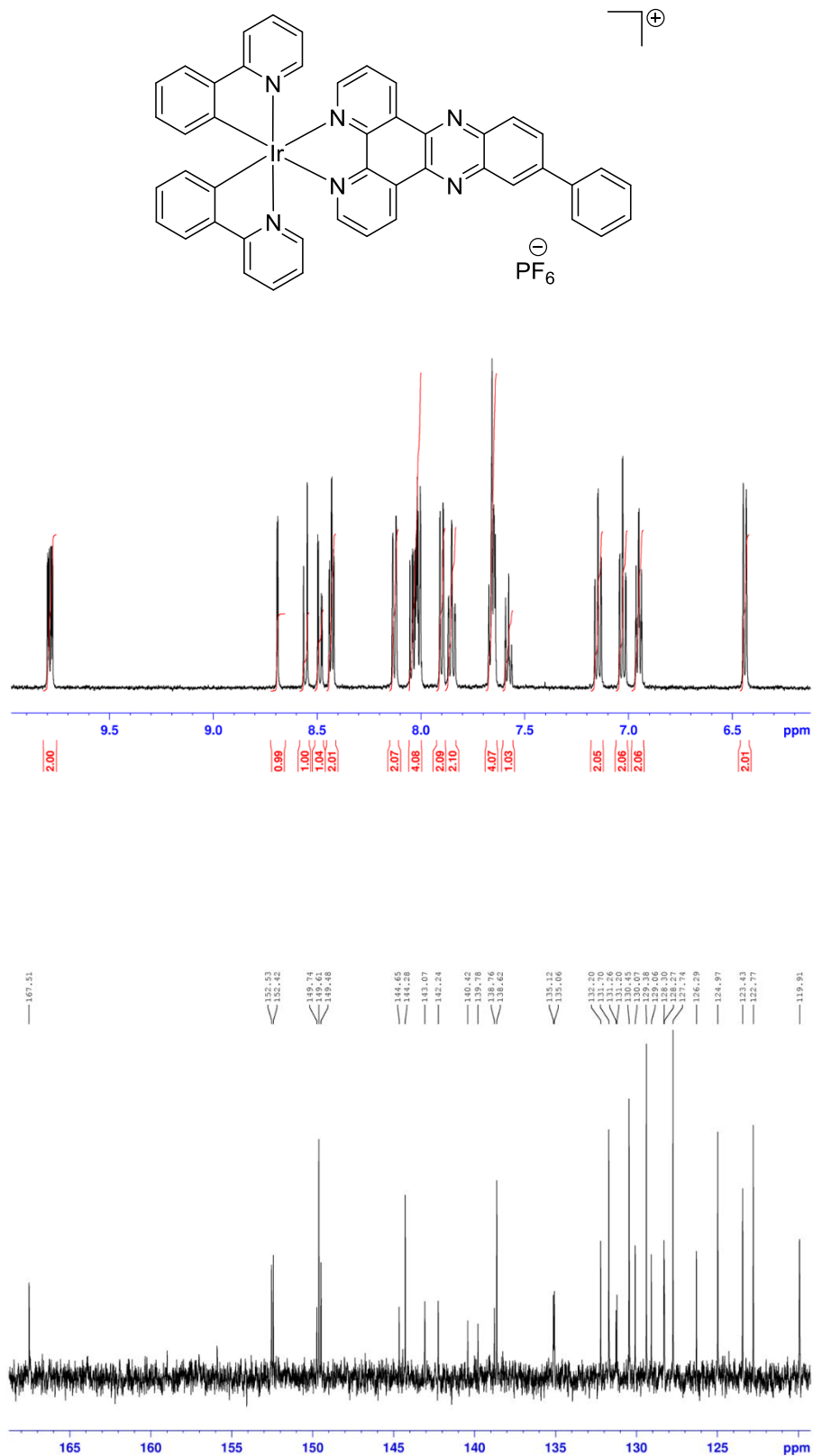


Abb. A.10: ¹H- (oben) und ¹³C-Spektrum (unten) von Ir-dppz-ph in CD₃CN.

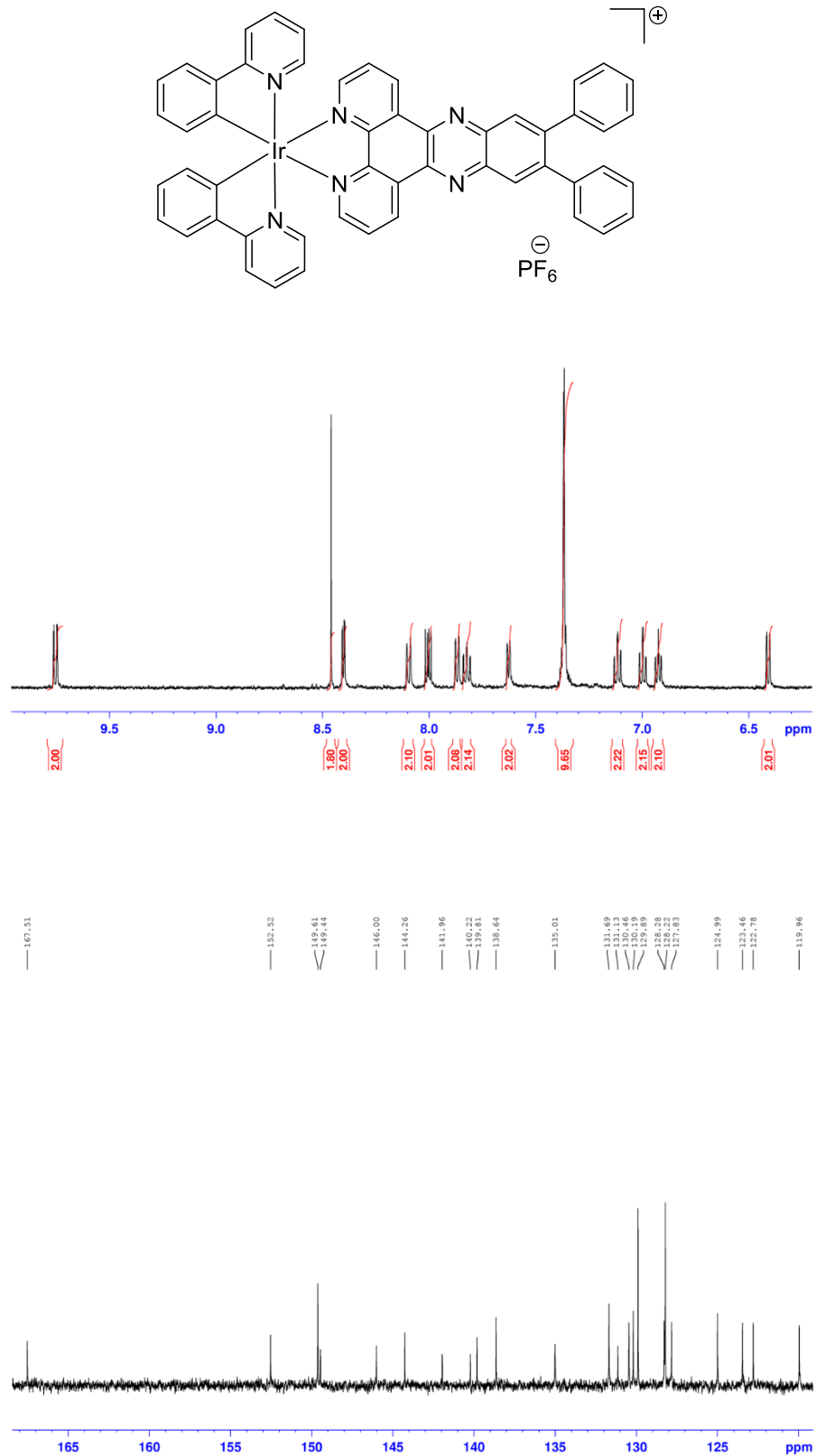


Abb. A.11: ¹H- (oben) und ¹³C-Spektrum (unten) von Ir-dppz-ph₂ in CD₃CN.

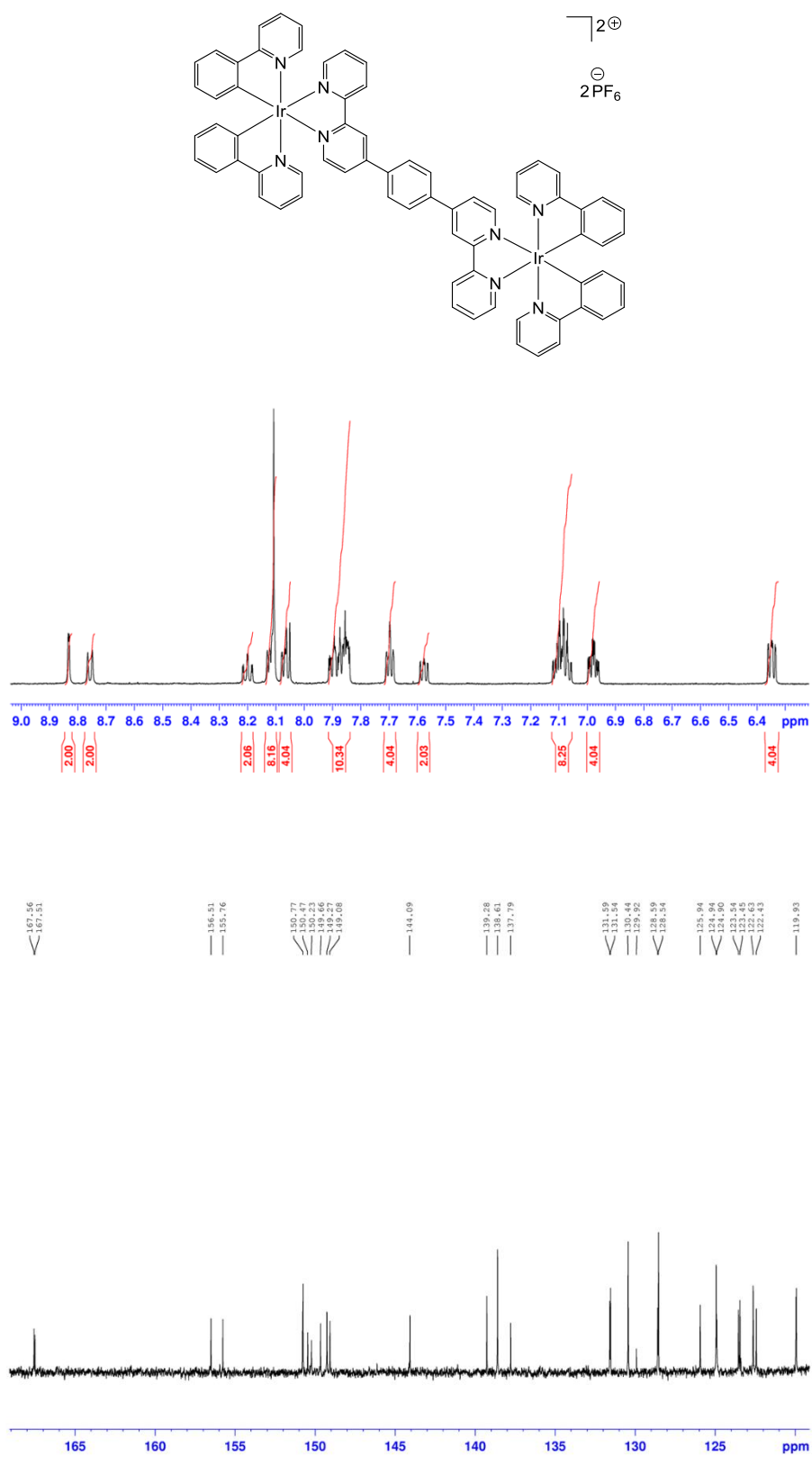


Abb. A.12: ^1H - (oben) und ^{13}C -Spektrum (unten) von *Ir-bpb-Ir* in CD_3CN .

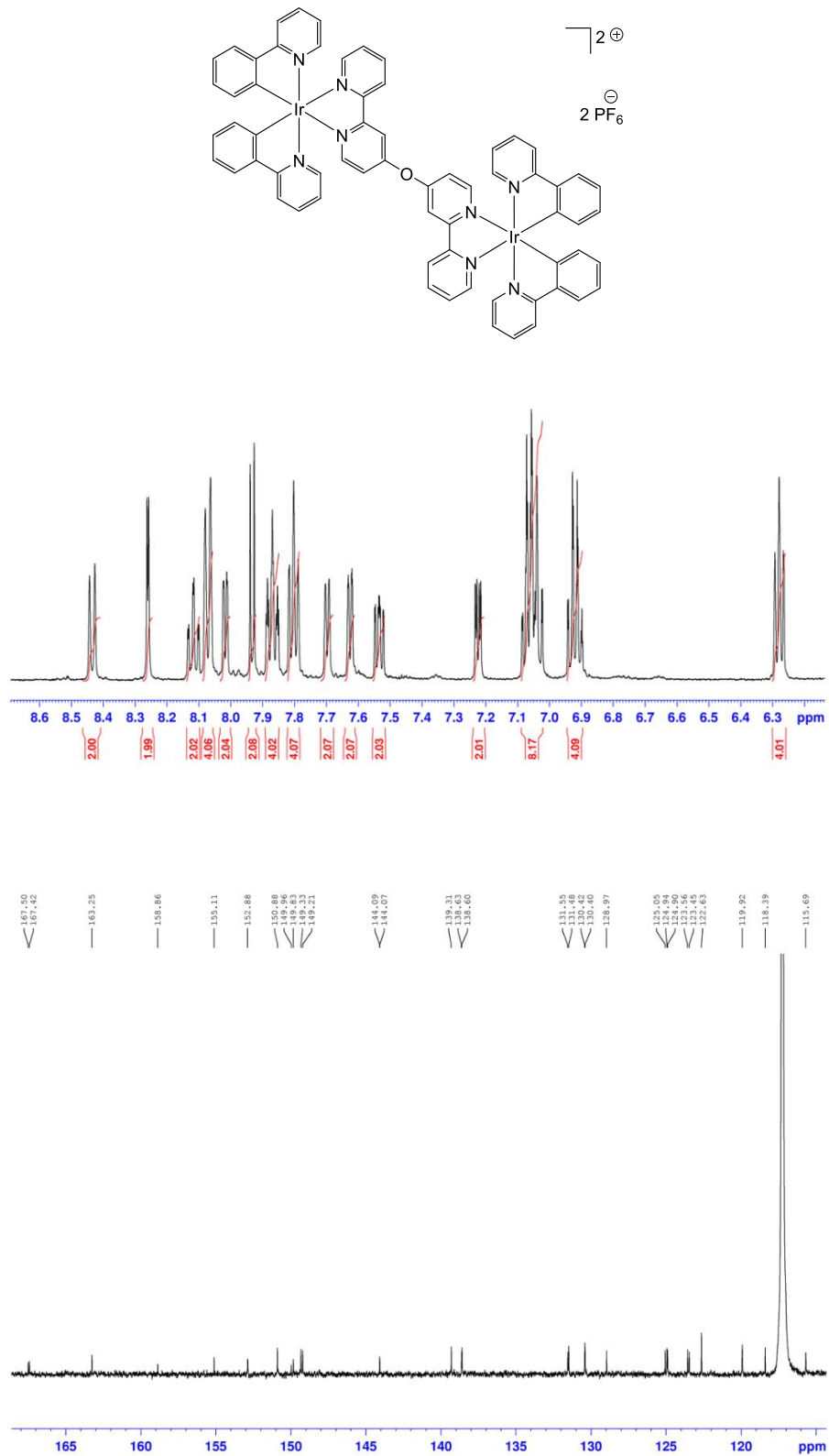


Abb. A.13: ^1H - (oben) und ^{13}C -Spektrum (unten) von *Ir-bOb-Ir* in CD_3CN .

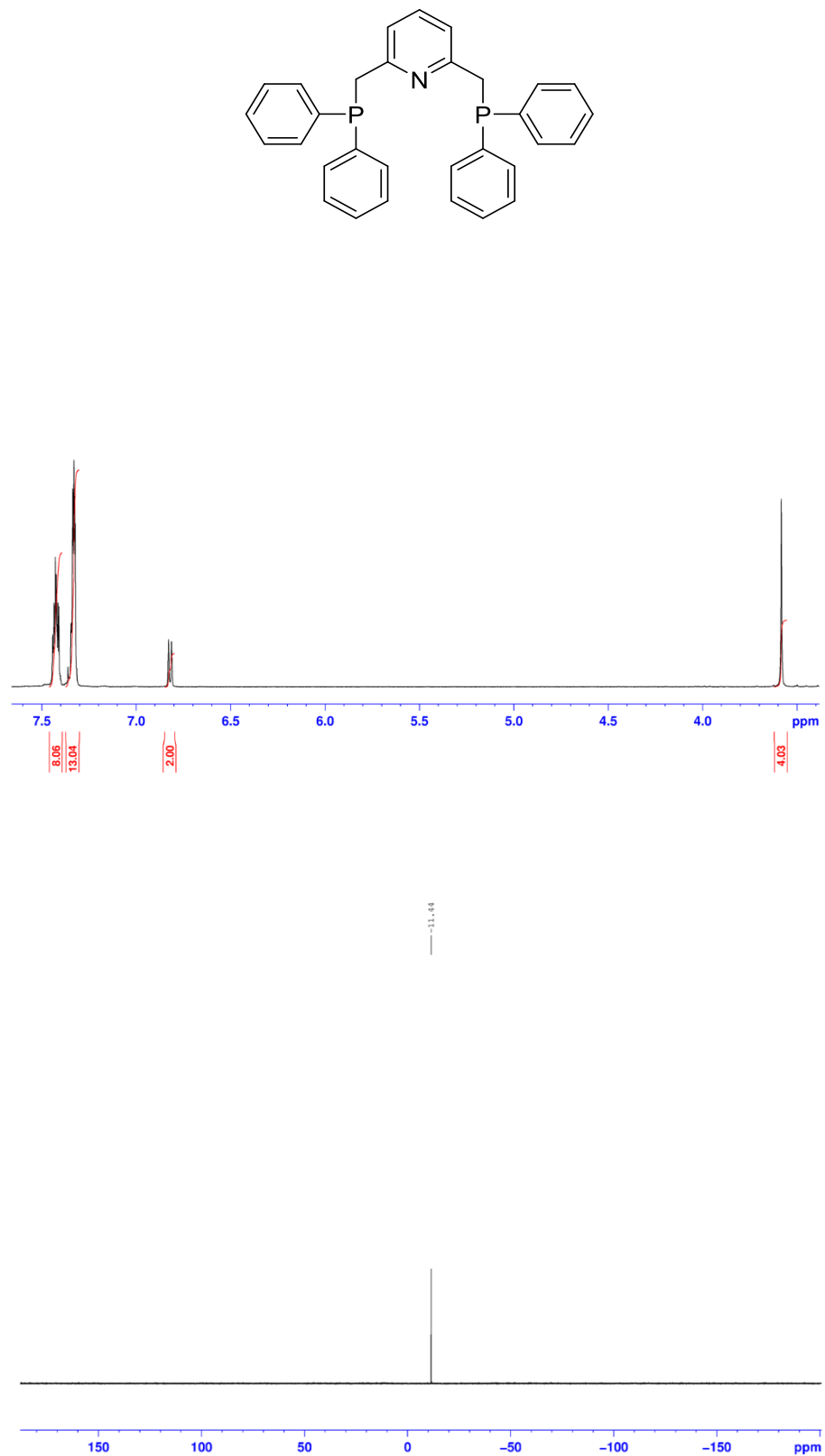


Abb. A.14: ¹H- (oben) und ³¹P-Spektrum (unten) von PNP in DMSO-d₆.

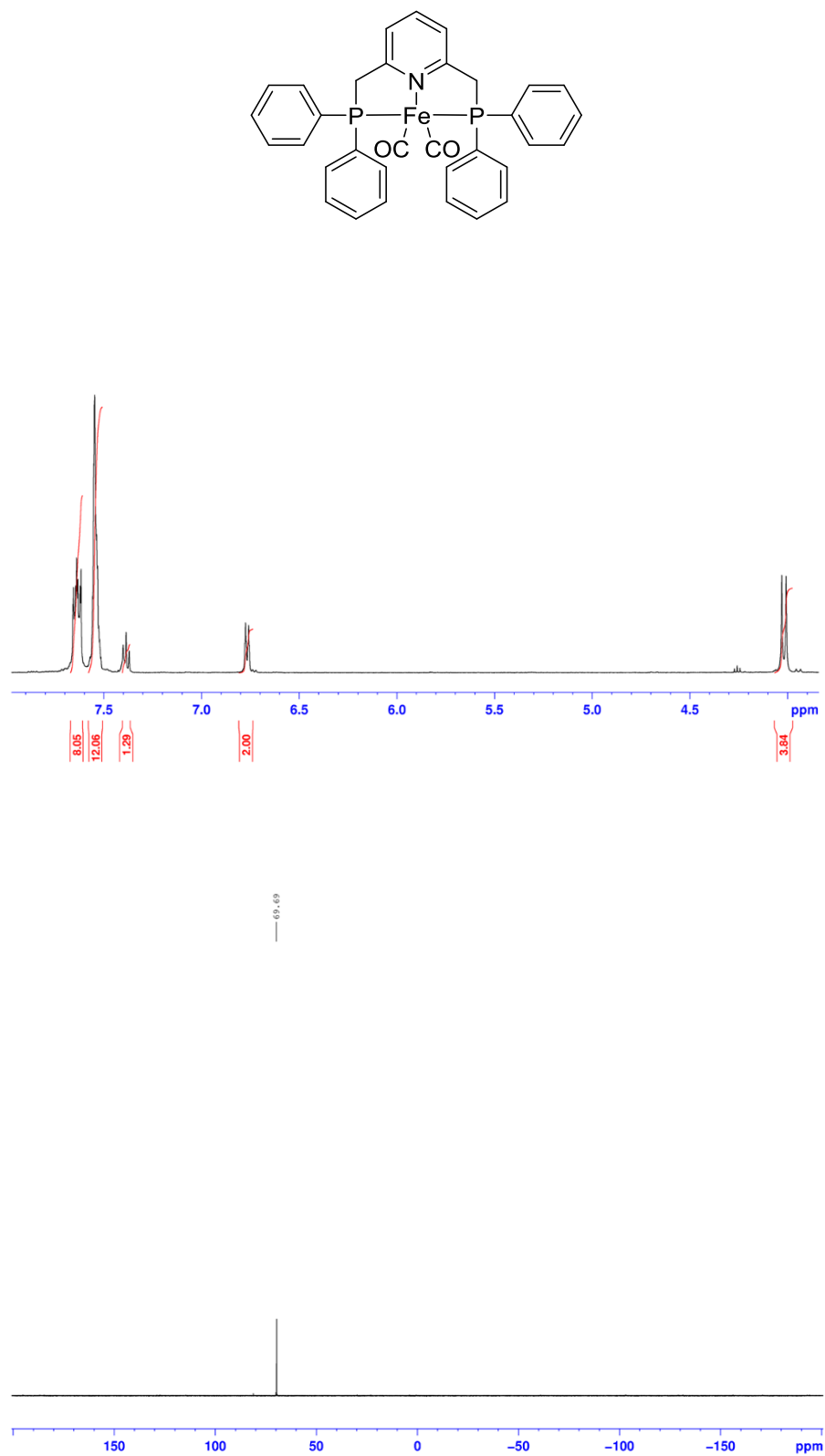


Abb. A.15: ^1H - (oben) und ^{31}P -Spektrum (unten) von $\text{Fe}(0)\text{-PNP}$ in DMSO-d_6 .

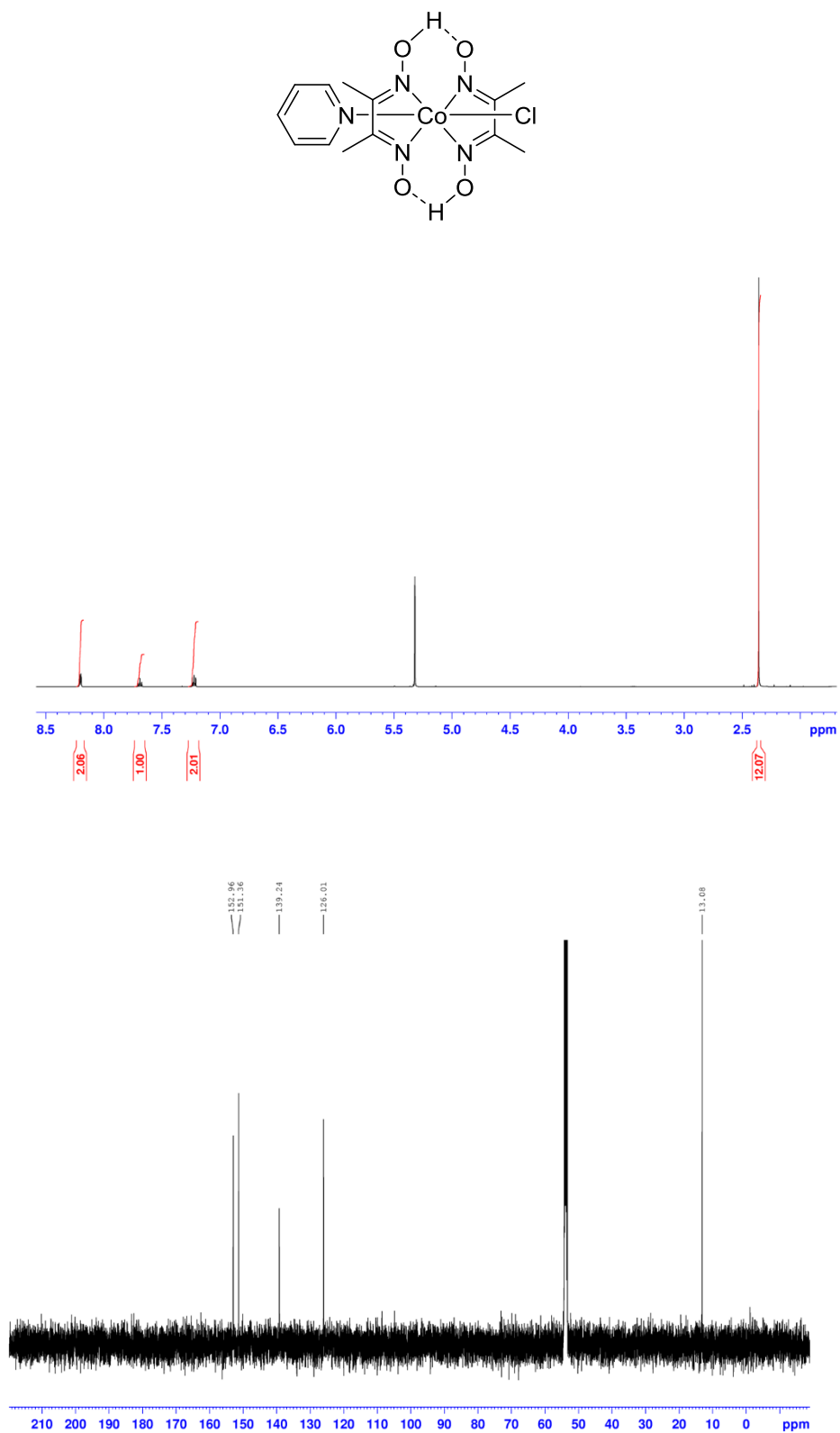


Abb. A.16: ^1H - (oben) und ^{13}C -Spektrum (unten) von **Co-Py** in CD_2Cl_2 .

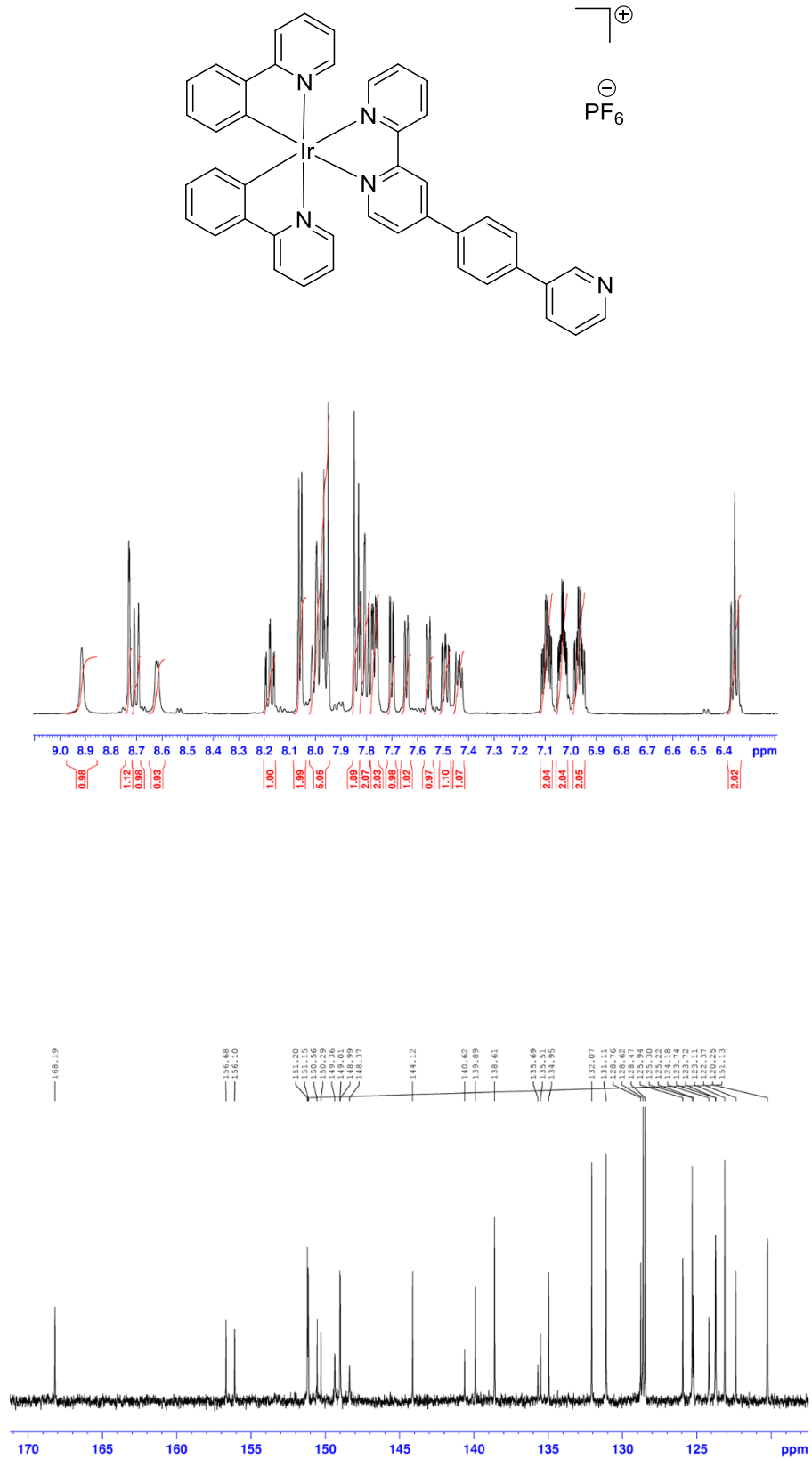


Abb. A.17: ¹H- (oben) und ¹³C-Spektrum (unten) von Ir-L in CD₂Cl₂.

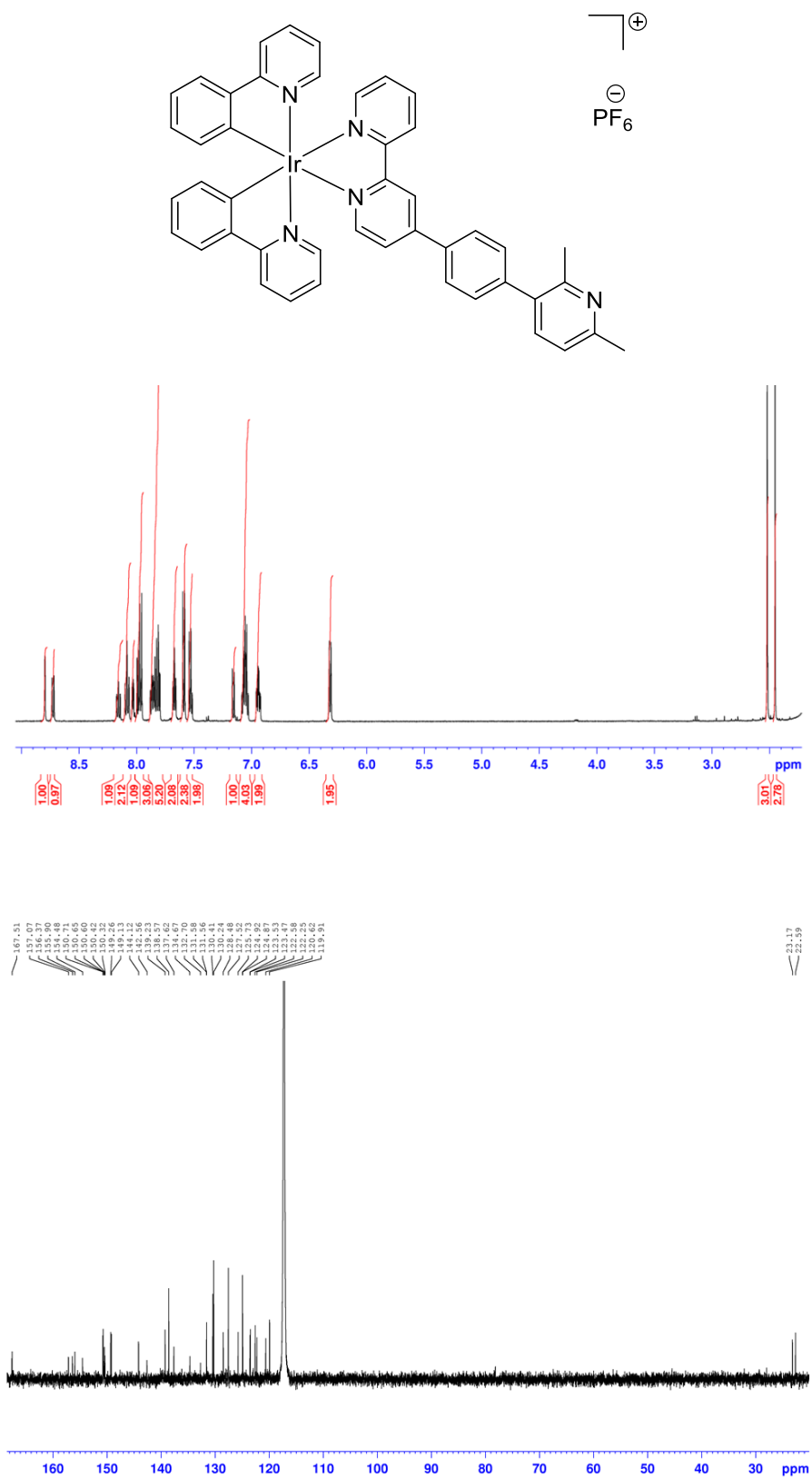


Abb. A.18: ¹H- (oben) und ¹³C-Spektrum (unten) von *Ir-L-Me₂* in CD₃CN.

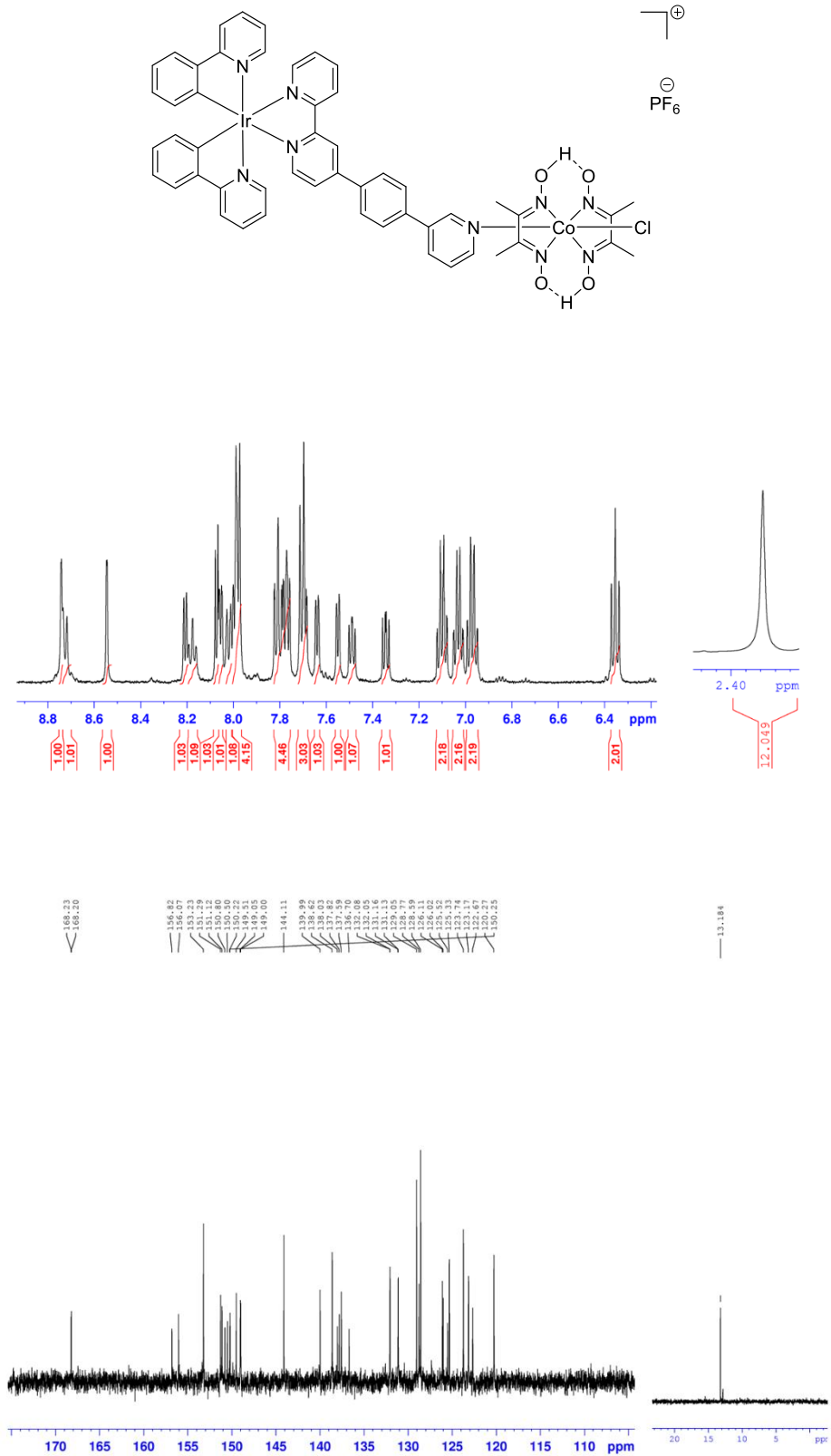


Abb. A.19: ¹H- (oben) und ¹³C-Spektrum (unten) von Ir-L-Co in CD₂Cl₂.