

Eisenbasierte Photosensitizer für die Photokatalyse

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Peter Zimmer

an der

Fakultät für Naturwissenschaften

Department Chemie

Universität Paderborn

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr.rer.nat. -

2018

Für Rahel

Es ist nicht das Wissen, sondern das Lernen,
nicht das Besitzen, sondern das Erwerben,
nicht das Dasein, sondern das Hinkommen,
was den größten Genuß gewährt.

Carl Friedrich Gauß (1777- 1855)

Promotionskommission

Diese Dissertation wurde von April 2014 bis April 2018 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Matthias Bauer an der Universität Paderborn an der naturwissenschaftlichen Fakultät im Fachbereich Chemie angefertigt.

Prof. Dr. Thomas Kühne

Prof. Dr. Matthias Bauer

Jun.-Prof. Dr. Stephan Hohloch

Priv.-Doz. Dr. Hans Egold

Vorsitz

Erstgutachter

Zweitgutachter

Einreichung: 22.08.2018

Verteidigung: 28.09.2018

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt wurde. Ich habe dazu keine weiteren als die angegebenen Hilfsmittel benutzt und die aus anderen Quellen entnommenen Stellen als solche gekennzeichnet. Die Arbeit ist nicht in gleicher oder ähnlicher Form zuvor zur Prüfung eingereicht worden.

Paderborn, den 22.08.2018

.....
Peter Zimmer

Abstract

Photocatalytic water splitting allows to use the quasi unlimited available energy of sunlight to split water into its elements oxygen and hydrogen. Up to now, model systems are mainly based on homogenous metalorganic photosensitizers containing noble metals (ruthenium or iridium).

Within this doctoral thesis, the application of iron based photosensitizers in such reactions was investigated. For the pilot experiments, a catalysis apparatus was developed in order to measure small volumes of gas produced in these reactions. The results of these catalytic tests give evidence, that iron-based photosensitizers in principal can be employed in such reactions with low efficiency. To interpret these results and in order to generate a deepened understanding of the photophysics, a ligand library was generated allowing the systematic variation of the number of strong σ -donors and the π -acceptors, respectively, in homo- and heteroleptic iron complexes. Similarly, introduction of electron donating and accepting substituents in the ligand backbone was possible.

Corresponding to this, homo- and heteroleptic complexes were synthesized. Thorough physicochemical investigations by means of cyclovoltammetry, UV-Vis absorption and fluorescence spectroscopy and modern methods of X-ray spectroscopy (HERFD-XANES, VtC-XES, EXAFS) gave insights into structural and geometric ground state properties. Based on this, the photodynamic was investigated by optical transient absorption, which was supported by spectro-electrochemical measurements.

As a result, two basic strategies for elongation of the $^3\text{MLCT}$ lifetime being relevant for photocatalysis and electron transfer, respectively, were verified systematically. On the one hand, an increased number of strong σ -donors resulted in an elongation of the MLCT lifetime. On the other hand, an identical effect was confirmed for improved π -acceptor properties. In the same order, lifetime of the MC states as undesired spin traps diminished. In summary, properties being essential for photosensitizers (excited state lifetime, redox- and absorption properties) could be understood and tuned specifically.

In general, these systems are suited for electron transfer reactions onto semiconductors, but within this thesis the way to intramolecular electron transfer was paved, too. Thorough physico- and photochemical investigation of bimetallic systems lay the foundation for a direct photo induced charge transfer having great potential in photocatalytic reactions.

Kurzzusammenfassung

Die photokatalytische Wasserspaltung erlaubt es, mit katalytischen Systemen die quasi unbegrenzt verfügbare Energie der Sonne zu nutzen, um Wasser in seine Bestandteile Sauerstoff und Wasserstoff zu spalten. Heutige Modellsysteme basieren im Wesentlichen auf homogenen metallorganischen Photosensitizern, die Edelmetalle (Ruthenium oder Iridium) enthalten.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde untersucht, inwiefern sich eisenbasierte Photosensitizer in solchen Reaktionen einsetzen lassen. Für diese Pilotexperimente wurde eine Katalyseapparatur entwickelt, um kleine Gasvolumina zu messen, die bei diesen Reaktionen produziert werden. Die Ergebnisse der Katalyseexperimente belegten, dass eisenbasierte Photosensitizer prinzipiell (aber wenig effizient) in photokatalytischen Reaktionen eingesetzt werden können. Um die Ergebnisse zu interpretieren und ein vertieftes Verständnis der Photodynamik zu erhalten, wurden eine Ligandbibliothek erstellt, um die Anzahl starker σ -Donoren bzw. die π -Akzeptoren in homo- und heteroleptischen Eisenkomplexen systematisch zu variieren. Gleichzeitig war es möglich, im Ligandrückgrat elektronenschiebende bzw. -ziehende Substituenten einzuführen.

Es wurden entsprechende homo- und heteroleptische Komplexe dargestellt. Eingehende physikochemische Untersuchungen unter anderem mit Cyclovoltammetrie, UV-Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie sowie mit modernen Methoden der Röntgenspektroskopie (HERFD-XANES, VtC-XES und EXAFS) gewährten Einblicke in die strukturellen und elektronischen Eigenschaften im Grundzustand. Darauf aufbauend wurde die Photodynamik mit Transienter Absorption unter Zuhilfenahme von spektro-elektrochemischen Messungen untersucht.

Dabei konnten zwei grundlegende Strategien zur Verlängerung der Lebenszeit von $^3\text{MLCT}$ -Zuständen, die für die Photokatalyse bzw. Elektronenübertragungen relevant sind, systematisch verifiziert werden. Zum einen führte eine steigende Zahl starker σ -Donoren zu einer Verlängerung der MLCT-Lebenszeit, zum anderen wurde der gleiche Effekt für steigende π -Akzeptoreigenschaften bestätigt. In gleicher Reihenfolge nahm die Lebensdauer der MC-Zustände als unerwünschte spin-traps ab. Insgesamt war es damit möglich, für Photosensitizer essentielle Eigenschaften (Lebensdauer der angeregten Zustände, Redox- und Absorptionseigenschaften) zu verstehen und gezielt einzustellen.

Zwar sind diese Systeme prinzipiell geeignet für Elektronenübertragungsreaktionen auf Halbleiter, aber im Rahmen dieser Arbeit wurde auch der Weg geebnet für intramolekulare Elektronenübertragungen. Eingehende physiko- und photochemische Untersuchungen entsprechender bimetallischer Systeme legten den Grundstein für einen direkten photoinduzierten Ladungstransfer mit großem Anwendungspotential in photokatalytischen Reaktionen.

Danksagung

Vielen Personen gebührt mein herzlicher Dank für vielfältige Unterstützung und Hilfe während meiner Dissertation.

Ein großer Dank gilt Prof. Dr. Matthias Bauer dafür, dass er mir die Promotion in seinem Arbeitskreis ermöglichte, großes Vertrauen in mich gesetzt hat, mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand und für alle Probleme und Anliegen stets ein offenes Ohr sowie einen (mehr oder weniger) passenden Spruch parat hatte.

Für die freundliche Übernahme des Zweit-Gutachtens danke ich Juniorprofessor Dr. Stephan Hohloch, genauso für kreative und hilfreiche Diskussionen und Nussecken.

Den Mitarbeitern der Arbeitskreise Bauer und Hohloch danke ich für die gute Arbeitssphäre, insbesondere meinem Laborkollegen und langjährigen Weggefährten Jakob Steube für viele fachliche Diskussionen und sonstigen Schabernack sowie Marina Huber, Dr. Oliver Groß, Dr. Kai Stührenberg, Lukas Burkhardt, Patrick Müller, Rahel Schepper und Dr. Roland Schoch für vielfältige Unterstützung und die gute und produktive Zusammenarbeit.

Bei meinen studentischen Hilfskräften und Projektstudenten (u.a. Linda Kothe, Philipp Dierks, Tanja Hirschhausen) bedanke ich mich für spannende Projekte, Kartoffeln, Kuchen und viel Spaß bei der Laborarbeit. Britta Fremerey wusste stets den Weg durch (und in) den Verwaltungs-Dschungel, dafür vielen Dank! Für die Kristallstrukturanalyse danke ich Dr. Ulrich Flörke, Dr. Roland Schoch und Dr. Christoph Wölper (Universität Duisburg-Essen). Für die NMR-Analytik sei Karin Stolte gedankt; für die Begeisterung, diesbezüglich Probleme zu knacken, danke ich Privatdozent Dr. Hans Egold.

Dr. Adam Neuba danke ich für viele elektrochemische Messungen und seine stete Bereitschaft, sein umfangreiches Wissen diesbezüglich zu teilen. Zu nennen sind außerdem die zahllosen Mitarbeitern der Fakultät und der mechanischen Werkstätten, mit denen ich beispielsweise in Praktika produktiv zusammenarbeiten bzw. deren Service-Angebot ich nutzen durfte. Ihnen sei herzlich gedankt, wenn auch eine einzelne Auflistung den Rahmen dieser Danksagung sprengt.

Für interessante und fruchtbare Kooperationen danke ich dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Stefan Lochbrunner (Universität Rostock), genauso Dr. Sophie Canton.

Dem Fond der Chemischen Industrie danke ich für die gewährte großzügige finanzielle Unterstützung.

Zuletzt gilt mein großer Dank meiner Familie, auf deren Unterstützung ich mich auch in schwierigen Zeiten verlassen konnte. In besonderem Maße möchte ich Rahel danken für ihren großen Rückhalt und unendliche Unterstützung, was maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat.

Publikationsliste

- Towards noble-metal free dyads: Ground and excited state tuning by a cobalt dimethylglyoxime motif connected to an iron *N*-heterocyclic carbene photosensitizer: Peter Zimmer, Lukas Burkhardt, Rahel Schepper, Kaibo Zheng, David Gosztola, Adam Neuba, Ulrich Flörke, Roland Schoch, Wojciech Gawelda, Sophie E. Canton*, Matthias Bauer*, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, zur Publikation angenommen (DOI: 10.1002/ejic.201800946).
- Structure-Activity Correlations among new Iridium(III) Photosensitizers in light driven water reduction:
Regina Meinhardt, Patrick Müller, Peter Zimmer, Xiao Fu, Zheng Jiang, Adam Neuba, Ulrich Flörke, Matthias Bauer*, **2018**, Manuskript in Vorbereitung.
- Cyclometallated Iron Complexes as Promising Photosensitizers:
Jakob Steube, Lukas Burkhardt, Peter Zimmer, Johannes Moll, Aleksej Friedrich, Katja Heinze, Stefan Lochbrunner, Matthias Bauer*: **2018**, Manuskript in Vorbereitung.
- The Connection between NHC Ligand Count and Photophysical Properties in Fe(II) Photosensitizers: An Experimental Study:
Peter Zimmer & Lukas Burkhardt, Aleksej Friedrich, Jakob Steube, Adam Neuba, Rahel Schepper, Patrick Müller, Ulrich Flörke, Marina Huber, Stefan Lochbrunner, Matthias Bauer*: *Inorganic Chemistry* **2018**, 57 (1), 360-373.
- *N*-Heterocyclic Carbene Complexes of Iron as Photosensitizers for Light-Induced Water Reduction:
Peter Zimmer, Patrick Müller, Lukas Burkhardt, Rahel Schepper, Adam Neuba, Jakob Steube, Fabian Dietrich, Ulrich Flörke, Stefan Mangold, Markus Gerhards, Matthias Bauer*: "Light-Induced Water Reduction", *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, 11, 1504–1509.
- Cationic Isonitrile Complexes of the CpFe(CO)₂ Fragment:
Peter Zimmer, Yu Sun, Werner Thiel*, *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, 774, 12-18.

Kooperationen und verwendete Hilfsmittel

Die vorliegende Arbeit wurde mit einigen im Folgenden genannten Hilfsmitteln erstellt: ESI-Spektren wurden mit MassLynx V4.1, © Waters bearbeitet, die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit der Software MestReNova 9.0.1 © 2014 Mestrelab Research S.L.. Chemische Strukturen wurden mit ChemDraw 15.1 Professional, © 1998-2016 PerkinElmer gezeichnet. Datenverarbeitungen und deren Abbildungen wurden mit OriginPro 9.0, © 1991-2013 OriginLab Cooperation angefertigt. Molekülabbildungen wurden mit Mercury CSD 3.7, © 2001-2015 CCDC generiert und mit dem enthaltenen Plugin PovRay gerendert. Mit Ortep 3, V 2.02, © L.J. Famugia, 1997 - 2008, University of Glasgow wurden die Ortep-Plots erstellt, mit GSVIEW32, © 1993-2012 Ghostgum Software Pty Ltd wurden dann PS-Dateien erzeugt. Diese Arbeit wurde mit TeXstudio 2.11.0 geschrieben (MiKTeX 2.9.5845). Quantenchemische Berechnungen wurden mit dem Programmpaket ORCA in der Version 3.03 bzw. 4 durchgeführt. Weitere Programme werden im Kapitel 6 benannt.

Die Untersuchung der Photodynamik mittels optischer transienter Absorption wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. Stefan Lochbrunner (Universität Rostock) von Aleksej Friedrich durchgeführt. Die Kristallstrukturanalysen wurden von Dr. Ulrich Flörke, Dr. Christoph Wölper sowie von Dr. Roland Schoch ausgeführt, die elektrochemischen Messungen teilweise von Dr. Adam Neuba. Die Auswertung der Röntgenspektroskopie erfolgte durch Lukas Burkhardt, Rahel Schepper und Dr. Roland Schoch. An dieser Arbeit haben als studentische Hilfskräfte Jakob Steube, Marina Huber, Tanja Hirschhausen und Linda Kothe mitgewirkt. Einige Vorarbeiten zu Projekt 3 (Kapitel 4.7) wurden in der Bachelor-Arbeit von Jakob Steube geleistet.¹

Einige Abbildungen sind Fachzeitschriften entnommen. Die Lizenzen zum Abdruck wurden über das Copyright Clearance Center (RightsLink) angefordert.

Inhaltsverzeichnis

Promotionskommission	I
Selbstständigkeitserklärung	II
Abstract	III
Kurzzusammenfassung	IV
Danksagung	V
Verwendete Hilfsmittel	VII
Inhaltsverzeichnis	VIII
Abkürzungsverzeichnis	XII
1 Einleitung	1
1.1 Wasserstoff	1
1.2 Photokatalytische Wasserspaltung	2
1.3 Photokatalytische Wasserreduktion	3
1.4 Katalysatorsysteme	4
1.5 Photosensitizer	6
1.5.1 Allgemeines	6
1.5.2 Anforderungen an effiziente Photosensitizer	8
1.5.2.1 Absorption im sichtbaren Spektralbereich	8
1.5.2.2 Reversibles Redoxverhalten	10
1.5.2.3 Redoxpotentiale im angeregten Zustand	11
1.5.2.4 Effiziente Elektronenübertragung	15
1.5.2.5 Photostabilität	17
1.5.2.6 Langlebige angeregte Zustände	18
1.5.2.7 Zusammenfassung	19
1.5.3 Ruthenium	20
1.5.3.1 Erweiterung des π -Systems und der Einfluss von π -Akzeptoren	23
1.5.3.2 Der Einfluss von Chromophoren	25
1.5.3.3 Stark σ -donierende Liganden	26
1.5.3.4 Cyclometallierte Komplexe	27
1.5.3.5 Verbesserte Oktaeder-Geometrie	29

1.5.3.6	Zusammenfassung	29
1.5.4	Iridium	30
1.5.5	Edelmetall-freie Photosensitizer	32
1.5.6	Eisen	33
1.5.6.1	Photophysik	33
1.5.6.2	Strategien zur Effizienzsteigerung	36
2	Methoden der physikochemischen und photophysikalischen Charakterisierung	44
2.1	Röntgenspektroskopie	44
2.1.1	XANES	47
2.1.2	EXAFS	47
2.1.3	XES	49
2.2	UV-Vis-Spektroskopie	49
2.3	Fluoreszenz-Spektroskopie	51
2.4	Elektrochemie	56
2.4.1	Voltammetrie	56
2.4.1.1	Cyclovoltammetrie	56
2.4.1.2	Square-Wave-Voltammetrie	60
2.5	Chronoamperometrie	61
2.6	Spektro-Elektrochemie	61
2.7	Lebenszeitmessungen	64
2.7.1	TCSPC	64
2.7.2	Transiente Absorption	67
2.7.2.1	Messprinzip	67
2.7.2.2	Auswertung	68
3	Aufgabenstellung und Motivation	70
4	Ergebnisse und Diskussion	73
4.1	Konstruktion einer Katalyse-Apparatur	73
4.1.1	Anforderungen	73
4.1.2	Aufbau der Katalyse-Anlage	74
4.1.2.1	Reaktor	74
4.1.2.2	Sonnensimulator	75
4.1.2.3	Gasbürette	76
4.1.2.4	Temperaturkorrektur	77
4.2	Ligandendesign	80
4.2.1	Darstellung der Ligandklasse A	81

4.2.2	Darstellung der Ligandklasse B	84
4.2.2.1	Mechanistische Untersuchungen	86
4.2.3	Darstellung der Ligandklasse C	89
4.3	Darstellung der Eisenprecursoren	92
4.4	Komplexsynthesen	97
4.4.1	Heteroleptische Komplexe	97
4.4.2	Homoleptische Komplexe	101
4.5	Projekt 1: Substituenteneinfluss am Ligandgerüst	104
4.6	Projekt 2: Photokatalytische Protonenreduktion	110
4.7	Projekt 3: Einfluss der NHC-Donorenzahl	200
4.8	Projekt 4: Einfluss der π -Akzeptoren auf die physikochemischen Eigenschaften	301
5	Zusammenfassung	361
6	Experimentelles	363
6.1	Allgemeine Arbeitstechniken	363
6.2	Instrumentelles	364
6.2.1	Säulenchromatographie	364
6.2.2	Analytik	365
6.2.2.1	NMR	365
6.2.2.2	IR	365
6.2.2.3	Elementaranalyse	365
6.2.2.4	Fluoreszenz	365
6.2.2.5	TCSPC	365
6.2.2.6	UV-Vis	366
6.2.2.7	Elektrochemie	366
6.2.2.8	Transiente Absorption	366
6.3	Synthesen	367
6.3.1	Synthese der Liganden	367
6.3.1.1	1,3-Bis(2-pyridyl)imidazoliumbromid	367
6.3.1.2	(E)-3-(dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-one	368
6.3.1.3	2,2':6',2''-Terpyridin	368
6.3.1.4	4'-Pyridyl-2,2':6',2''-Terpyridin	369
6.3.1.5	1,5-Bis-(2'-Pyridyl)-1,3,5-tricarbonylpentan	370
6.3.1.6	4'-Hydroxy-2,2':6',2''-Terpyridin	371
6.3.1.7	3-Ferrocenyl-1,5-bis(2-pyridyl)pentan-1,5-dion	372
6.3.1.8	4'-Ferrocenyl-2,2':6',2''-terpyridin	373

6.3.1.9	4'-(2-Furyl)-2,2':6'2''-Terpyridin	373
6.3.1.10	4'-(Carboxy)-2,2':6'2''-Terpyridin	374
6.3.1.11	2,6-Diisopropylphenylimidazol	375
6.3.1.12	2,6-Bis[3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium]pyridine (L1-H)	376
6.3.2	Synthese der Komplexe	377
6.3.2.1	[Fe(terpy) ₂][PF ₆] ₂	377
6.3.2.2	Fe[L1]Br ₂	378
6.3.2.3	[FeL1(terpy)][PF ₆] ₂ , Allgemeine Arbeitsvorschrift A	378
6.3.2.4	[FeL1(OH-terpy)][PF ₆] ₂	379
6.3.2.5	[FeL1(Furyl-terpy)][PF ₆] ₂	380
6.3.2.6	[FeL1(Carboxyl-terpy)][PF ₆] ₂	381
6.3.2.7	[FeL1(Fc-terpy)][PF ₆] ₂	381
6.4	Spektren	383
6.5	Kristalldaten	411
Literaturverzeichnis		419
Abbildungsverzeichnis		433
Tabellenverzeichnis		437

Abkürzungsverzeichnis

AN	Anthracen
bipy	Bipyridin
Bu	Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
CtC	core-to-core
CV	Cyclovoltammetrie
DAS	decay-associated amplitude spectra
DIPP	Diisopropylphenyl
dmgH	Dimethylglyoxim
DSSC	dye-sensitized solar cell
e	Eulersche Zahl
EADS	evolution-associated difference spectra
EDG	electron donating group
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
ESA	excited-state absorption
EWG	electron withdrawing group
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure
Fc	Ferrocen
FRET	Förster resonant energy transfer
fs	Femtosekunde
GS	ground state
GSB	ground-state bleach
HERFD	high energy resolution fluorescence detected

HO-Cp	Hydroxy-Cyclopentadienyl
HOMO	highest occupied molecular orbital
IC	Internal Conversion
IL	Intra-Ligand
ILET	Interligand electron transfer
ISC	Intersystem Crossing
LMCT	ligand to metal charge transfer
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MC	metal centered
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MIC	mesoionisches Carben
MLCT	metal to ligand charge transfer
MO	Molekülorbital
MOF	metal organic framework
phen	Phenanthrolin
pm	Pyrimid-2-yl
PS	Photosensitizer
SALC	Symmetrie-adaptierte Linearkombination
SCE	Saturated Calomel Electrode
TA	Transiente Absorption
^tBu	tert-Butyl
TCSPC	Time Correlated Single Photon Counting
TD-DFT	time-dependent density functional theory

te	thermal equilibration
TEOA	Triethanolamin
terpy	2,2':6',2''-Terpyridin
THF	Tetrahydrofuran
tmeda	N,N,N',N'-Tetramethylethan-1,2-diamin
TR-WAX	time-resolved wide angle X-Ray scattering
PES	potential energy surface
SR	sacrificial reductant
VtC	valence-to-core
XANES	X-ray absorption near edge structure
XES	X-ray emission spectroscopy
WRC	water reduction catalyst

1 Einleitung

1.1 Wasserstoff

Natürliche Ressourcen wie Erdöl, Erdgas und Kohle sind in unserer Industriegesellschaft unverzichtbare Rohstoffe. Der mit der wachsenden Weltbevölkerung steigende Bedarf steht aber im Gegensatz zur Verknappung und der Verteuerung ihrer Vorräte. Gleichzeitig muss im Zuge der Klimaerwärmung die Emission von Treibhausgasen erheblich gesenkt werden. Zukünftig besteht somit die Anforderung, die genannten Rohstoffe als Energieträger zu ersetzen. Schon heute besitzt Wasserstoff aufgrund seiner hohen Energiedichte (119 kJ/g)² ein vielversprechendes Potential als alternativer, sauberer Treibstoff, der zum Beispiel in Brennstoffzellen genutzt werden kann.³ Wasserstoff ist ebenso ein bedeutender Synthesebaustein der chemischen Industrie, wie die Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch, Hydrierungen oder Hydroformylierungen belegen. Wesentliche Prozesse zur Gewinnung von Wasserstoff sind energie- und emissionsintensive Verfahren wie Steam-Reforming von Methan oder Naphtha, Kohlevergasung oder auch die partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen.^{4,5} Möglich ist auch die Elektrolyse von Wasser, die nur bei regenerativ erzeugter Elektrizität ökologisch sinnvoll ist. Dementsprechend ist die nachhaltige Produktion von Wasserstoff der entscheidende Punkt, um einen "grünen", geschlossenen Energiekreislauf zu etablieren.

Der gestiegene Bedarf an Wasserstoff in den letzten Jahren verstärkt die Notwendigkeit, Alternativen für die Wasserstoffproduktion zu finden (Abb. 1).⁵ Ein interessanter Ansatz

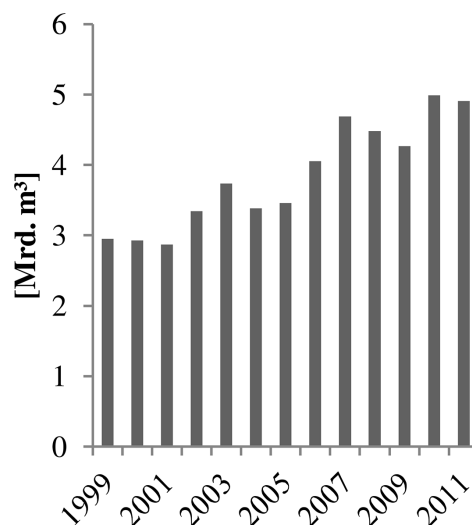


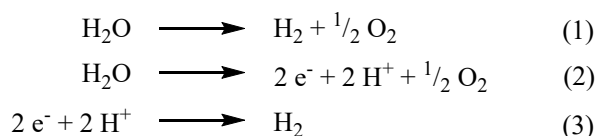
Abb. 1: Produktion von Wasserstoff in Deutschland. (Grafik übernommen⁶)

in diesem Zusammenhang ist die photokatalytische Wasserspaltung.⁷ Hier wird die unbegrenzt verfügbare Energie des Sonnenlichtes genutzt, um in Anlehnung an die natürliche Photosynthese und analog zur klassischen Elektrolyse Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten. Dabei ist bemerkenswert, dass die gesamte durchschnittliche Leistung der Sonnenstrahlung auf der Erdoberfläche den gesamten Energieverbrauch der Menschheit um den Faktor 1500 übersteigt.⁸ Diese Technik ist noch bei weitem nicht konkurrenzfähig und wirtschaftlich zu den oben genannten Möglichkeiten zur Gewinnung von Wasserstoff, da das Preis-Leistungsverhältnis der eingesetzten Systeme nicht ausreichend ist. Dennoch ist klar, dass eben nur die Grundlagenforschung auf diesem Gebiet hierzu den Weg ebnen kann.

Die Photokatalytische Wasserspaltung im Allgemeinen und neue, Edelmetall-freie Konzepte auf Basis von Eisen im Besonderen werden daher Gegenstand der vorliegenden Arbeit sein.

1.2 Photokatalytische Wasserspaltung

Die photokatalytische Wasserspaltung beschreibt eine Möglichkeit, Wasser ähnlich zur Elektrolyse in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten (Schema 1):



Schema 1: Wasserspaltung (1) mit Wasseroxidation (2) bzw. Wasserreduktion (3).

Diese Reaktion wird unterteilt in Wasseroxidation (Bildung von molekularem Sauerstoff) und die auf den ersten Blick bedeutendere Wasserreduktion (Bildung von molekularem Wasserstoff). Die Standardbildungsenthalpie δG_o^{298} beträgt etwa 237 kJ/mol für die gesamte Reaktion (1).² Dementsprechend verläuft diese Reaktion nicht spontan, vielmehr sind neben einer Energiequelle auch katalytische Systeme zur Absenkung der Aktivierungsbarriere notwendig. In der Forschung wurden diese Teilprozesse oftmals getrennt betrachtet; ein Umstand, der der Komplexität dieser Elektronenübertragungsreaktionen geschuldet ist. Schließlich müssen für 1 Molekül Wasserstoff zwei Elektronen übertragen werden, für ein Molekül Sauerstoff sogar vier. Auch wenn nur der Reduktionsprozess Wasserstoff als Energieträger produziert, darf schlussendlich der Oxidationsschritt nicht vernachlässigt werden: Die alleinige Betrachtung einer Reaktion erfordert für Reaktion 2 ein Opferoxidanz (z.B. Cerammoniumnitrat) bzw. für 3 ein Opferreduktanz (z.B. EDTA,

Triethylamin oder Triethanolamin).^{9,10} Nur die Kombination aus 2 und 3 zur Gesamtgleichung 1 generiert damit einen atomökonomischen und nachhaltigen Prozess. Im Rahmen dieser Arbeit soll nur auf die molekulare photokatalytische Wasserreduktion eingegangen werden, die im Folgenden näher erläutert wird.

1.3 Photokatalytische Wasserreduktion

Die photokatalytische Wasserreduktion nutzt die unbegrenzt verfügbare Licht der Sonne, deren Energieeintrag den Verbrauch der Menschheit bei weitem übersteigt.^{8,11} Damit diese Reaktion abläuft, sind katalytische Systeme notwendig. Diese enthalten im Wesentlichen einen molekularen Photosensitizer. Dieser absorbiert das Licht der Sonne ($\lambda < 1100 \text{ nm}^{2,7}$) und wandelt in Analogie zur natürlichen Photosynthese UV- oder sichtbares Licht in ein chemisch nutzbares Redoxpotential um. Ein so angeregtes Elektron kann dann auf ein katalytisch aktives Zentrum übertragen werden. Hier werden die Protonen des Wassers zu molekularem Wasserstoff reduziert. Da der Photosensitizer damit oxidiert wird, ist die Regeneration durch das Opferreduktanz notwendig. Abbildung 2 bildet zwei üblicherweise eingesetzte Systeme schematisch ab. Im experimentell am einfachsten zu realisierenden

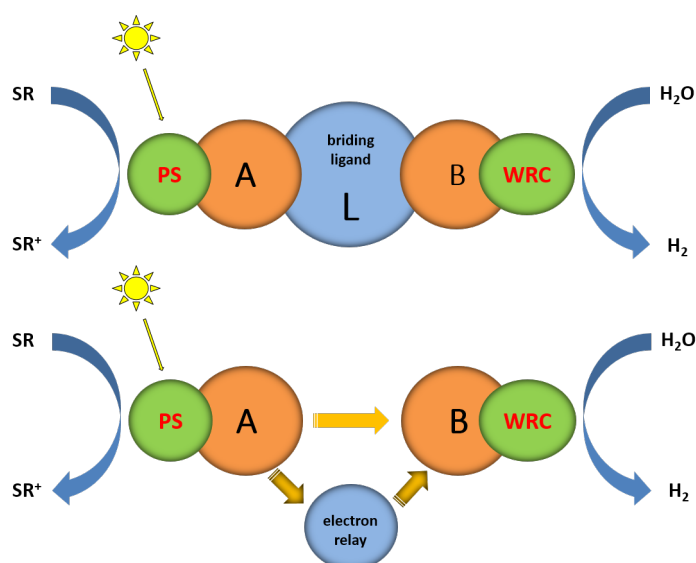


Abb. 2: Modellsysteme für die Photokatalytische Wasserreduktion: Einkomponentensystem (oben) und Zweikomponentensystem (unten).

Zweikomponentensystem liegen Photosensitizer und Katalysator räumlich getrennt vor. Damit muss das Elektron diffusionskontrolliert entweder direkt oder mit Hilfe eines Elektronenüberträgers übertragen werden. Für letzteren wurden typischerweise Methylviologene^{12,13} oder seltener $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$ verwendet.¹⁴ Viologene im Allgemeinen lassen sich bis

zu zweimal reduzieren, wobei die erste Reduktion hoch reversibel ist.¹⁵ Diese Spezies ist im Falle von Methylviologen charakteristisch tiefblau. Dabei ist das Radikal-Kation ein starkes Reduktionsmittel und aufgrund des reversiblen Elektron-Transport-Fähigkeiten für die oben beschriebenen Aufgaben gut geeignet.¹⁶ Allerdings ist der Einsatz eines Elektronenüberträgers nicht zwingend notwendig, da eine Elektronenübertragung entsprechend der Redoxpotentiale auch direkt erfolgen kann. Wird der Photosensitizer mit dem katalytischen Zentrum über einen verbrückenden Liganden verbunden, spricht man von einer Dyade oder einem Einkomponentensystem. Diese Systeme sind aufwendiger zu synthetisieren, versprechen aber neben einer höheren Stabilität auch eine effizientere Elektronenübertragung über das (delokalisierte) Elektronensystem des verbrückenden Liganden.¹⁷ In der Literatur finden sich aber nur wenige Beispiele für effiziente Dyaden.¹⁸ Da Systeme für die Wasserreduktion seit fast 40 Jahren erforscht werden, sind zu diesem Thema bereits eine Vielzahl an Publikationen erschienen. Daher beschäftigt sich das folgende Kapitel zunächst kurz mit den Katalysatorsystemen, wohingegen die Photosensitizer mit deren Photophysik im Anschluss detailliert erörtert werden.

1.4 Katalysatorsysteme

Im vorherigen Kapitel wurden Modellsysteme für die Wasserreduktion erläutert, die neben dem Photosensitizer als aktive Komponente einen Katalysator beinhalten. Dieser hat die Aufgabe, die zur Verfügung gestellten Elektronen auf Protonen zu übertragen, sodass molekularer Wasserstoff gebildet wird. In ersten Arbeiten kam der Adams-Katalysator (Pt(IV)oxid) zum Einsatz.¹² Als aktive Komponente wurde eine dünne Schicht Platin an der Partikel-Oberfläche identifiziert, welches sich durch das geringe Überpotential für die Wasserstoffentwicklung auszeichnet. Daher können auch Platin-Kolloide eingesetzt werden, wobei deren Funktion auch als Mikroelektrode aufgefasst werden kann.¹⁹ Da die Generierung von Platin-Partikeln aufwendig und eine reproduzierbare Verteilung der Partikelgröße herausfordernd ist, ist alternativ die Darstellung von Nanopartikeln *in situ* durch den Einsatz von K_2PtCl_4 vorzuziehen.²⁰ Generell problematisch ist die Aggregation der Partikel, die durch photolytisch abgespaltene Liganden gefördert wird. Durch den Einbau von Photosensitizer und Katalysator in eine UiO-Typ-MOF (MOF = Metal Organic Framework) lassen sich demnach signifikant gesteigerte Aktivitäten erzielen.²¹ Auch Einkomponentensysteme, in denen beispielsweise ein Ruthenium-Photosensitizer über eine Ligandbrücke mit einem Pt(II)-Zentrum verbunden ist, sind bekannt.^{22,23} In völliger Analogie ist auch Palladium als Katalysator-Metall geeignet.^{24–26}

Beller et al. zeigten, dass auch ökologisch und ökonomisch günstige Eisenkatalysatoren wie $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ effiziente Katalysatoren für die Protonenreduktion darstellen.²⁷ Als aktive Spezies wurde eine monometallische Eisen-Carbonylspezies vorgeschla-

gen, die durch einen Iridiumphotosensitizer reduziert wird und hydridische Zwischenstufen durchläuft.²⁸ In weiterführenden mechanistischen Untersuchungen wurde die trimere Spezies $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ als Schlüsselkomponente identifiziert, wobei Phosphanliganden nieder-valente Eisen(0)- bzw. reduzierte Eisenspezies stabilisieren.²⁹ *In situ* generierte Knölker-Komplexe $((\text{HO}-\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H})$ zeigten gegenüber $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ nochmals gesteigerte Umsatzraten ($\text{HO}-\text{Cp}$ = Hydroxy-Cyclopentadienyl).³⁰ Auch Modellkomplexe als Nachahmungen von $[\text{FeFe}]$ -Hydrogenasen wurden erfolgreich als Katalysator eingesetzt,^{31–37} wobei auch diese Systeme kovalent mit Photosensitizern verknüpft oder an Oberflächen bzw. Membranen adsorbiert werden können.

Als edelmetallfreie Systeme wurden auch Cobalt-basierte Katalysatoren in der Protonenreduktion untersucht. Hierzu zählen Co(II)-Bipyridinkomplexe,^{38–41} wobei als Aktivkomponente eine Co(I)-Hydridspezies identifiziert wurde.^{42,43} Als effizient erwiesen sich fer-

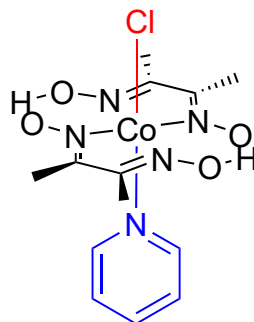


Abb. 3: Cobaltdimethylglyoxim als Modellkatalysator mit variablen Donorliganden (blau) sowie einer (bei Reduktion) labilen Koordinationsstelle in trans-Position (rot)

ner pseudo-makrozyklische Co(III)-Komplexe basierend auf Dimethylglyoxim (siehe Abb. 3).^{44–47} Diese Komplexklasse ist in herausragender Weise für Dyaden geeignet ist, da Brückenliganden eine axiale Koordinationsstelle besetzen können.^{18,48–51} Detaillierte mechanistische Untersuchungen zeigten, dass ebenfalls eine Hydridspezies, hier in der Oxidationsstufe Co(+II), als aktives Intermediat vorliegt.⁵² Für die in Abb. 3 gezeigte Komplexklasse ist der axiale, ggf. als Verbrückung fungierende Ligand von großer Bedeutung für die Stabilität der Komplexe sowie deren Aktivität. Zum Beispiel führen schwach bindende Liganden zu einer hohen initialen Aktivität. Dagegen ermöglichen insbesondere elektronenreiche Donorliganden, die sich in der katalytisch aktiven Struktur in trans-Position zum Hydridliganden befinden, eine hohe katalytische Aktivität, die durch eine hohe Nukleophilie des Hydrids gemäß dem trans-Einfluss erklärt werden kann.⁵³ In gleicher Weise können auch echte Co(II)-Makrozyklen basierend auf Tetrapyridyl-Einheiten⁵⁴ bzw. Cobalt(III)-Tetraaza-Makrozyklen⁵⁵ eingesetzt werden, die sich generell durch eine hohe Stabilität

auszeichnen. Im Rahmen dieser Dissertation wurden neben den Platin-Katalysatoren Cobaltdimethylglyoxime eingesetzt, die sich durch einfache präparative Zugänglichkeit und eine hohe Stabilität auszeichnen. Insbesondere nach Anbindung von Photosensitizern, die im Detail nachfolgend erörtert werden, sind stabile Systeme förderlich für eine eingehende photophysikalische Untersuchung bimetallischer Systeme.

1.5 Photosensitizer

1.5.1 Allgemeines

Photosensitizer, im Deutschen auch Photosensibilisator, stellen für die photokatalytische Wasserspaltung sicherlich die bedeutendste Komponente dar. Ein Photosensitizer hat grundlegend die Aufgabe, Licht zu absorbieren. Das dadurch angeregte Elektron wird auf ein höheres Energieniveau transferiert. Im Folgenden werden diese Anregungsprozesse sowie typische Relaxationswege in den Grundzustand anhand eines Jablonski-Termschemas erörtert (Abb. 4, vergl. auch Kap. 2.3). Im Falle von klassischen lowspin- d^6 Systemen wird bei der Absorption von Licht ein Metall-Ligand-charge-transfer (MLCT) - Zustand populiert. Entsprechend dem Spin-Erhalt bei der elektronischen Anregung ist dies in der Regel ein $^1\text{MLCT}$. Nach anschließendem sehr schnellen ISC (intersystem crossing) innerhalb weniger fs^1 mit einer Quantenausbeute nahe 1 für typische $d\pi^6$ - Systeme⁵⁶ wird ein $^3\text{MLCT}$ besetzt. Dieser Zustand ist relevant für eine nachgeschaltete Photokatalyse, da auch intuitiv

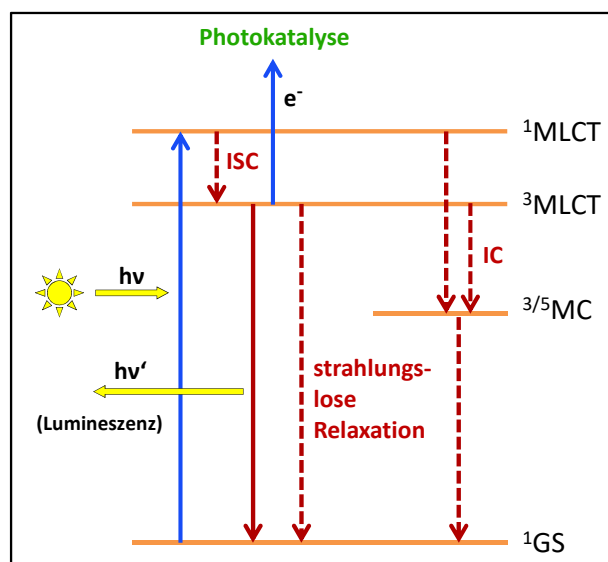


Abb. 4: Vereinfachte Photodynamik von photoaktiven d^6 -Metallkomplexen mit schwacher Ligandenfeldaufspaltung.

¹ISC und IC sind isoenergetische Prozesse in jeweils angeregte Schwingungsniveaus der Endzustände. In Abb. 4 ist dies aus Gründen der Übersichtlichkeit als direkter Übergang in den Endzustand abgebildet.

tiv unmittelbar verständlich aus einem solchen Zustand ein Elektron auf ein katalytisches Zentrum transferiert werden kann. Von großer Bedeutung ist dabei das Redoxpotential des angeregten Zustandes (siehe Kap. 1.5.2.3). Des Weiteren wurde für die Ladungsinjektion in Halbleiter ein wesentlicher mechanistischer Aspekt von Ladungsübertragungen ausgearbeitet: Die Rate der Elektronenübertragung ist dabei nach Gerischer proportional zum Überlapp von besetzten angeregten Zuständen am Donor und unbesetzten Zuständen am Akzeptor.⁵⁶ Somit ist es einleuchtend, dass ligandbasierte angeregte Zustände für einen effizienten Ladungstransfer notwendig sind.⁵⁷

MLCT-Zustände sind im Allgemeinen auch verantwortlich für eine strahlende Relaxation in den Grundzustand als Konkurrenz zu einem Elektronenakzeptor als Quencher. Oftmals handelt es sich bei dieser Lumineszenz durch den Triplett-Singulett-Übergang um Phosphoreszenz. Möglich ist auch eine strahlungslose Relaxation zwischen Zuständen gleicher Spin-Multiplizität über internal conversion (IC). Wie im Folgenden noch erläutert sind auch metallzentrierte Zustände (MC) in einigen Fällen von großer Bedeutung: Liegen diese energetisch ähnlich zu den MLCT-Zuständen oder sogar bei niedrigeren Energien, dienen sie als spin-trap, da sie zu einer schnellen Desaktivierung der $^3\text{MLCT}$ -Zustände führen. Zusätzlich weisen diese MC-Zustände dann oftmals eine relativ lange Lebensdauer auf, wobei die Lebensdauer der MLCT-Zustände sowie die Fluoreszenzlebensdauer abnimmt. Gleichzeitig ist eine Elektronenübertragung aus MC-Zuständen nicht effizient möglich (siehe oben und Kap. 1.5.2.3); der antibindende Charakter fördert außerdem die photolytische Zersetzung.⁵⁸ Da mit der Lebensdauer der $^3\text{MLCT}$ -Zustände auch die Wahrscheinlichkeit steigt, ein Elektron zu übertragen, sind diese MC-Zustände somit nicht erwünscht. Optimierungen von Photosensitizern zielen somit im ersten Schritt auf die Verlängerung der Lebensdauer der $^3\text{MLCT}$ -Zustände bei gleichzeitig kurzer Lebensdauer der MC-Zustände.

Die Verlängerung der Lebensdauern der $^3\text{MLCT}$ -Zustände kann einerseits durch die energetische Absenkung der MLCT-Zustände erreicht werden. Komplementär können zusätzlich die MC-Zustände energetisch angehoben werden (Abb. 4). In beiden Fällen kann so die Effizienz einer strahlungslosen Relaxation in den Grundzustand verringert werden.

Wie in Kapitel 1.5.6 im Detail aufgeführt, ist die Energie der MC-Zustände mit der Energie der antibindenden metallzentrierten eg^* -Orbitale verknüpft, sodass die Ligandenfeldaufspaltung durch die σ -Donorliganden eine wichtige Rolle spielt. Die MLCT-Energie lässt sich wiederum durch die π -Akzeptoreigenschaften des Liganden steuern.

Zunächst müssen aber fundamentale Eigenschaften und Anforderungen an effektive Photosensitizer diskutiert werden.^{2,59} Im Einzelnen sind folgende Charakteristika zu nennen:

1. Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich
2. Vollständig reversibles Redoxverhalten
3. Geeignete Redoxpotentiale im Grund- und Anregungszustand
4. Effiziente Übertragungsmechanismen des angeregten Elektrons
5. Photostabilität
6. Langlebige angeregte MLCT-Zustände

Diese Punkte werden in den folgenden Kapiteln im Detail besprochen.

1.5.2 Anforderungen an effiziente Photosensitizer

Grundlegend besteht eine Vielzahl von Anforderungen an Photosensitizer. Nur wenn alle Bedingungen erfüllt sind, kann ein effizientes System erhalten werden. Dies zeigt beispielsweise die Arbeit von Deponti et al. auf, die durch Modifikationen im bipy-Rückgrat die Effizienz von $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ steigern konnten. Dies ist gelungen durch Variation verschiedener Parameter wie Redoxpotentiale im Grund- und angeregten Zustand sowie sterischer und elektronischer Einflüsse.⁵⁹

1.5.2.1 Absorption im sichtbaren Spektralbereich Wird ein Organometall-Komplex durch sichtbares Licht angeregt, erfolgt der Übergang eines Elektrons vom Grund- in einen angeregten Zustand. Für ein oktaedrisches System ML_6^{x+} sind mehrere Prozesse denkbar, die von der Natur der Liganden und der Elektronenkonfiguration des Metalls (Oxidationsstufe) abhängen (Abb. 5). Grundsätzlich immer möglich sind d-d - Übergänge, die allerdings nach der Laporte-Regel nicht erlaubt sind (Kap. 2.2). Weist das Metallzentrum besetzte Orbitale auf (z.B. gefüllte t_{2g} bei d^6 : ls-Fe(II), Ru(II), Ir(III)) und sind gleichzeitig tiefliegende ligandzentrierte π^* -Orbitale vorhanden, so erfolgt die Anregung eines Elektrons aus einem metallzentrierten Molekülorbital (MO) in ein ligandzentriertes MO ($d\pi \rightarrow \pi^*$, MLCT).^{60,61} Formal entspricht dieser Vorgang einem internen Redoxprozess unter formaler Oxidation des Metalls und Reduktion des Liganden.

Umgekehrt spricht man von einem LMCT-Übergang, wenn die Elektronenübertragung von einem ligandzentrierten MO auf ein vakantes metallzentriertes MO erfolgt. Hierzu liegt das Metall in einer hohen Oxidationsstufe vor, gleichzeitig ist der Ligand leicht oxidierbar. Der Übergang erfolgt im Gegensatz zum MLCT aus einem gefüllten Ligandorbital unter formaler Oxidation in ein vakantes metallzentriertes MO, welches somit reduziert wird.⁶¹ Beispiele sind d^5 -Komplexe des Eisens (ls oder hs) sowie die entsprechenden

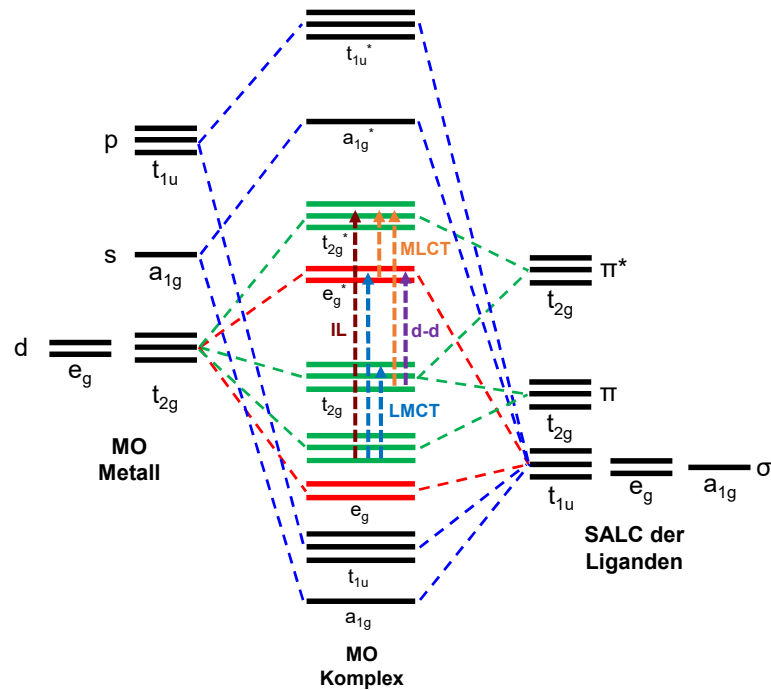


Abb. 5: MO-Schema eines oktaedrischen Komplexes ML_6 mit π -Akzeptor- bzw. Donorfunktionen. Eingezeichnet sind mögliche Übergänge nach optischer Anregung.

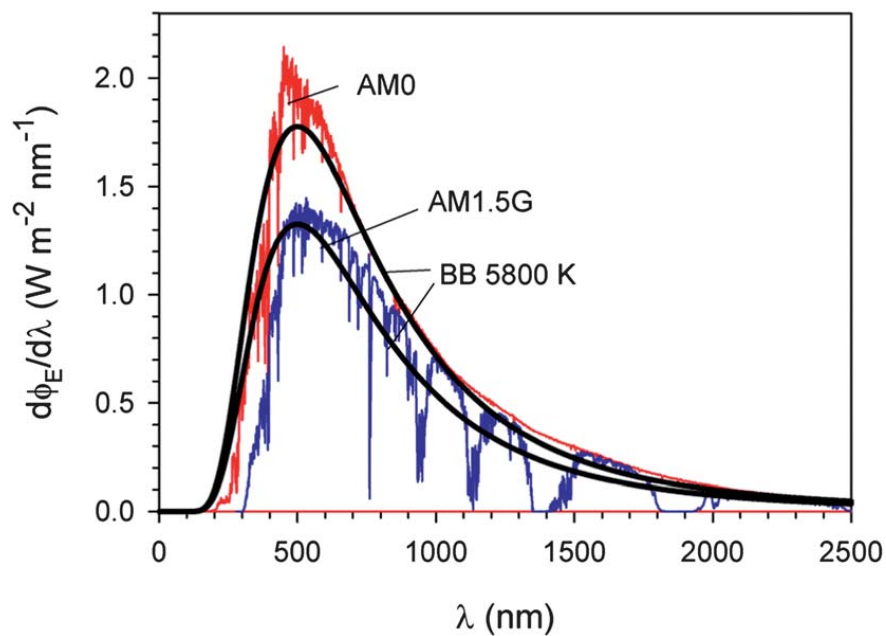


Abb. 6: Energiestromdichte pro Wellenlängenintervall der Sonne außerhalb der Atmosphäre (AM 0) bzw. terrestrisch (AM 1.5). AM beschreibt die Atmosphärendicke (air mass). (Grafik übernommen⁶²)

Ru(III)-Analoge. In diesem Fall werden keine MLCT-Übergänge beobachtet, da ein hypothetischer MLCT energetisch ungünstig eine weitere Erhöhung der Oxidationsstufe des Metalls bedingen würde.

Neben MLCT- bzw. LMCT-Übergängen sind auch Intra-Ligand-Übergänge (IL) möglich, die normalerweise von energetisch hoch liegenden n- oder π -Orbitalen in unbesetzte π^* -Orbitale erfolgen. Aufgrund der hohen energetischen Differenz dieser Orbitale sind solche Übergänge normalerweise im UV-Bereich zu erwarten.⁶¹ In speziellen Fällen sind auch Ligand-Ligand-charge-transfer-Banden denkbar, wenn das Elektron von einem Donorliganden auf einen anderen Akzeptorliganden übertragen wird.

Betrachtet man ein typisches Emissionsspektrum der Sonne in unseren Breitengraden (AM 1.5 Global, siehe Abb. 6),⁶³ so sollten grundlegend in einem Wellenlängenbereich von 450 nm bis 650 nm Absorptionsbanden mit möglichst großem Extinktionskoeffizienten vorhanden sein.

1.5.2.2 Reversibles Redoxverhalten Für effiziente Photosensitizer sind vollständig reversible Redoxvorgänge entscheidend, da die Oxidationsstufe des optisch angeregten Photosensitizers durch Quenching mit dem zugesetzten Opferreduktanz bzw. durch die Elektronenübertragung um eine Einheit verändert wird. Denkbar sind hier die mechanistischen Wege oxidatives bzw. reduktives Quenchen.² Abbildung 7 fasst diese zusammen.

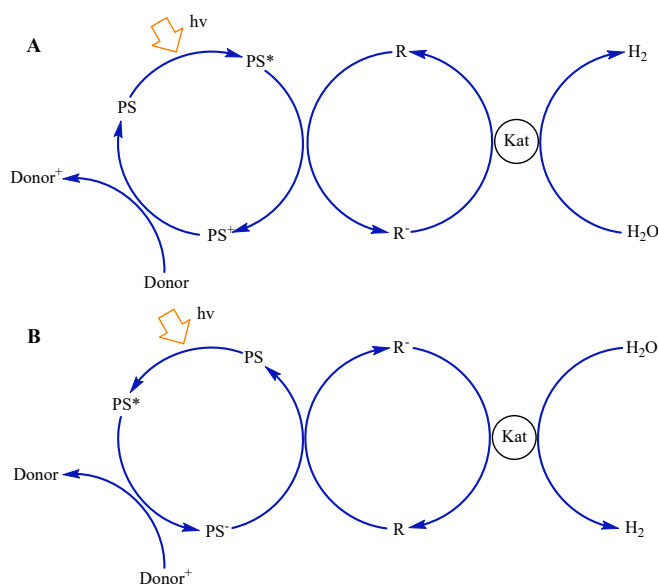


Abb. 7: Mechanistische Wege für das Quenchen von photoaktiven Metallkomplexen. **A** Oxidativer Quenching-Mechanismus. **B** Reduktiver Quenching-Mechanismus. D: Opferreduktanz, R: Elektronenüberträger. (Grafik reproduziert²)

Dabei kennzeichnet das Attribut oxidativ oder reduktiv, ob die Elektronenübertragung auf einen Elektronenüberträger oder Katalysator zu einer Oxidation des Photosensitizers führt (oxidativ, **A**) oder aber ob diese Elektronenübertragung von einer reduzierten Spezies PS^- ausgeht (reduktiv, **B**) bzw. ob im Verlauf der Kaskade der angeregte Zustand oxidiert oder reduziert wird.⁶⁴ Ob ein Redoxprozess thermodynamisch betrachtet auch auf längerer Zeitskala reversibel ist oder nicht, kann effektiv nur durch Bulk-Elektrolyse untersucht werden. Die Reversibilität, wie sie aus cyclovoltammetrischen Untersuchungen erhalten wird (siehe Kap. 2.4), gibt im Wesentlichen wieder, ob die Elektronenübertragung „viel schneller als alle anderen beteiligten Schritte, vor allem die Diffusion“ abläuft⁶⁵ und gibt folglich Hinweise auf Folgereaktionen im oxidierten bzw. reduzierten Zustand bzw. auf die Kinetik der Elektronenübertragung. Reversibilität im Sinne der Cyclovoltammetrie bedeutet ferner, dass insbesondere die strukturelle Reorganisation bei der Elektronenübertragung klein ist (siehe Kap. 1.5.2.4).⁶⁶ Daher sind sowohl die Elektrolyse als auch die Cyclovoltammetrie notwendig, um einen Photosensitizer hinsichtlich des thermodynamisch und kinetisch reversiblen Verhaltens zu charakterisieren.

Für klassische d^6 -Systeme erfolgt die Oxidation gewöhnlich aus einem metallzentrierten MO mit t_{2g} -Symmetrie, sodass beispielsweise für Ruthenium der Ru^{II} - Ru^{III} -Übergang induziert wird (siehe Abb. 5, Seite 8). Dementsprechend erfolgt die Reduktion bei π -Akzeptorliganden wie Polypyridyle in ligandbasierte MOs, wie es anhand verschiedener Rutheniumkomplexe verifiziert wurde.⁶⁷

Ob ein Katalysezyklus in der reduktiven Wasserspaltung oxidativ oder reduktiv abläuft, kann anhand der Redoxpotentiale im angeregten Zustand abgeschätzt und anhand von Fluoreszenz-Quenching untersucht werden (siehe Kap. 1.5.2.3 und Kap. 2.3). Darüber hinaus ist ein Ligandsystem notwendig, das radikalische Zwischenstufen stabilisieren kann. Betrachtet man ein typisches d^6 -System, so führt ein MLCT-Übergang zu einer Ein-elektronen-Oxidation bei gleichzeitiger Einelektronen-Reduktion am Liganden. Hier sind insbesondere Polypyridylliganden geeignet, da diese radikalische Intermediate stabilisieren können.⁶⁸

1.5.2.3 Redoxpotentiale im angeregten Zustand Wie im vorherigen Abschnitt diskutiert, sind zwei Quenching-Mechanismen denkbar, die während der photokatalytischen Wasserspaltung auftreten können. Damit einhergehen vier Redoxzustände des Photosensitizers, nämlich die oxidierte bzw. reduzierte Form jeweils im Grund- und Anregungszustand. Wird das Oxidative Quenchen betrachtet, muss das Oxidationspotential des angeregten Zustandes PS^* ausreichend negativ sein, um ein Elektron auf einen Katalysator zu übertragen, ein möglichst positives Potential ist für das Reduktionspotential von PS^+ bei der nachfolgenden Reduktion durch das Opferreduktanz bedeutend. Im Falle des

Reduktiven Quenchens muss dagegen das Reduktionspotential von PS^* genügend positiv sein, das Oxidationsspotential von PS^- möglichst negativ.⁵⁹ Nur dann ist gewährleistet, dass die thermodynamische Triebkraft für einen Elektronentransfer ausreichend groß ist. Während im Grundzustand die Redoxpotentiale routinemäßig mittels elektrochemischer Experimente einfach zugänglich sind (siehe Kap. 2.4), bedarf es weitergehenden Aufwands zur Ermittlung äquivalenter Redoxpotentiale im angeregten Zustand. Grundsätzlich gilt, dass sich ein Photosensitizer im angeregten Zustand deutlich leichter oxidieren und auch reduzieren lässt. Dies ist intuitiv verständlich, da nach Anregung eines Elektrons in das LUMO dieses Elektron nun einfacher durch Oxidation entfernt werden kann und dementsprechend das Oxidationspotential sinken muss. Durch die Elektronenanregung ist nun aber das ehemalige HOMO nur noch einfach besetzt, sodass die Elektronenaffinität gleichsam steigt (Abb. 8).⁶⁹ Basis aller Überlegungen ist das Koopmans-Theorem für einfache MO-Modelle, das die Korrelation der HOMO-Energie mit dem Oxidations- und die Korrelation der LUMO-Energie mit dem Reduktionspotential postuliert.⁷⁰

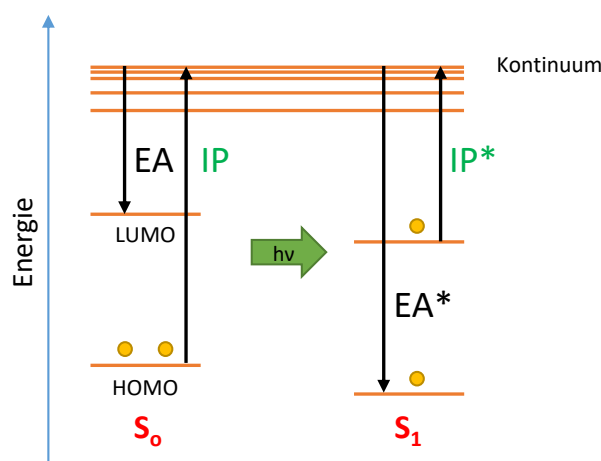


Abb. 8: Ionisierungspotential (IP) sowie Elektronenaffinität (EA) für den Grundzustand S_0 sowie für den angeregten Zustand S_1 .

Allerdings ist es nicht trivial, die Redoxzustände ausgehend vom angeregten Zustand zu bestimmen. Es ist allerdings möglich, diese Parameter über Approximationen zu erhalten.^{60, 71, 72}

$$E^o(P^*/P^-) = E^o(P/P^-) + E_{oo} \quad (1.1)$$

$$E^o(P^+/P^*) = E^o(P^+/P) - E_{oo} \quad (1.2)$$

E_{oo} ist dabei ein Parameter, dessen Betrag gleichermaßen das Ionisierungspotential und die Elektronenaffinität verändert (siehe Abb. 8). Er wird durch die zero-zero energy $\tilde{\nu}_{oo}$ bzw. $\tilde{E}_{oo}$ approximiert, also die Energiedifferenz der Nullpunktsschwingung von angeregtem Zustand und Grundzustand (Abb. 8 bzw. Kap. 2.3). Dieser Wert kann leicht aus spektroskopischen Daten abgeschätzt werden, er wird zum Beispiel als Mittelwert der langwelligsten Absorption und der kurzwelligsten Emission gebildet.⁷³ Genauso wie der Mittelwert der Halbwertsbreiten ist dies aber fehlerbehaftet, sodass sich der Schnittpunkt von Fluoreszenz- und Absorptionsbande am besten zur Bestimmung von $\tilde{\nu}_{oo}$ eignet. In Abb. 9 ist dieser Sachverhalt erläutert. Es ist aber zu bedenken, dass bei einer Lumineszenz aus einem Triplett-Zustand nicht zwangsweise eine Überlappung beobachtet wird. Ebenso können Grund- und angeregter Zustand gegeneinander ausreichend verzerrt sein, sodass nicht immer eine Überlappung beobachtet wird.⁷⁴ Damit können in einfachen Expe-

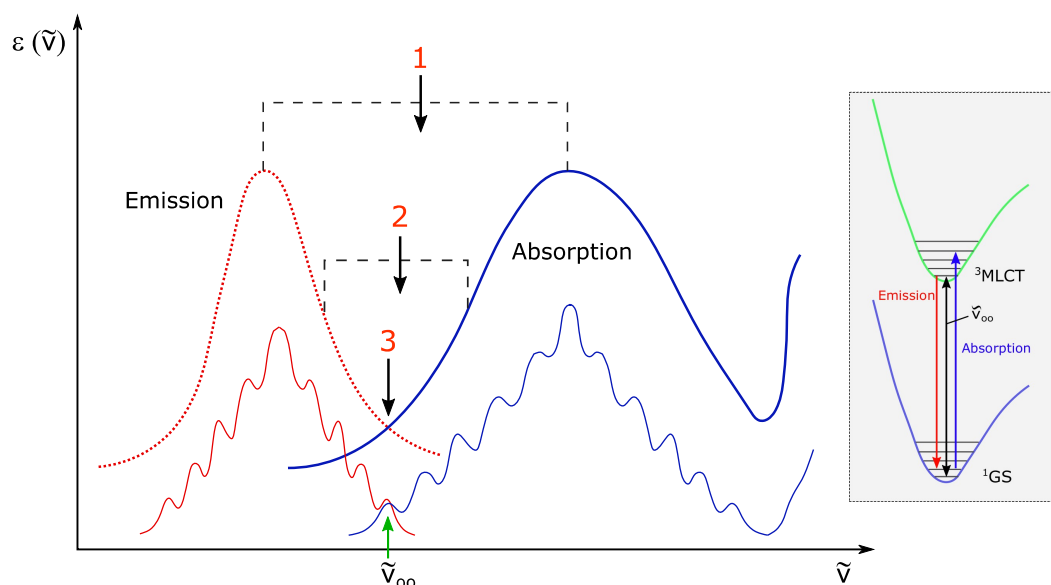


Abb. 9: Ermittlung der zero-zero spectroscopic energy anhand von Absorptions- und Emissionsmessungen. 1: Mittelwert der Maxima. 2: Mittelwert der Halbwertsbreiten. 3: Schnittpunkt der Banden. (Grafik reproduziert⁷³)

rimenten zunächst $\tilde{\nu}_{oo}$ bzw. $E^o(P/P^-)$ und $E^o(P^+/P)$ bestimmt werden, um anschließend mit Gleichung 1.1 bzw. 1.2 die gesuchten Redoxpotentiale im Anregungszustand zu ermitteln. Allerdings ist das beschriebene Verfahren nur dann anwendbar, wenn das untersuchte Molekül fluoresziert. Es lässt sich in jedem Fall festhalten, dass die Redoxpotentiale im angeregten Zustand maßgeblich durch die Potentiale im Grundzustand vorgegeben werden,⁷⁴ sodass die Grundzustandspotentiale einen guten Indikator darstellen. Hier wird aber auch ersichtlich, dass nur hochliegende MLCT-Energien entsprechend Gleichung 1.1

und 1.2 in großen $E^o(P/P^-)$ bzw. kleinen $E^o(P^+/P)$ resultieren, sodass das alleinige Absenken der MLCT-Zustände (siehe Kap. 1.5.1), welches zu einer gewünschten Rotverschiebung der Absorptionsbanden führen kann, bezüglich der Redox Eigenschaften im angeregten Zustand auch kontraproduktiv ist.

Sind die MLCT-Zustände nicht lumineszent, so kann die $\tilde{\nu}_{oo}$ nicht ohne Weiteres bestimmt werden. Hier kann näherungsweise die elektrochemische Bandlücke, die als energetischer Abstand zwischen metallzentriertem Oxidationspotential und ligandbasiertem Reduktionspotential aufgefasst wird, betrachtet werden (siehe Kap. 1.5.2.6). Die elektrochemische Bandlücke korreliert zumindest häufig mit der optischen Bandlücke (entsprechender Übergang im Absorptionsspektrum), sodass auf diese Weise für verschiedene Komplexe zumindest eine Abschätzung bzw. Zuordnung getroffen werden kann.

Wie in Abb. 8 gezeigt, kann ein Photosensitizer im angeregten Zustand sowohl als Oxidations- und Reduktionsmittel dienen. Ein interessantes Beispiel ist hier das später noch ausführlich diskutierte $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$. In Abhängigkeit der chemischen Umgebung werden beide der in Abb. 7 gezeigten Wege beobachtet. Typische oxidative Quencher (R) sind beispielsweise Viologene, Dinitro- und Dicyanobenzole sowie Aryldiazoniumsalze,⁷⁵ sodass der angeregte Komplex $^*\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ aufgrund des erniedrigten Redoxpotentials oxidiert wird. Tertiäre Amine (Donor) dagegen sind in der Lage, $^*\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ reduktiv zu quenchen,⁷⁵ sodass hier die stark erhöhte Elektronenaffinität im angeregten Zustand die Hauptrolle spielt. Typischerweise werden Quenching-Mechanismen über Stern-Volmer-Analysen untersucht. Als beobachtbare Größe dient hier die Fluoreszenz, deren Abhängigkeit von der Konzentration des Quenchers untersucht wird. Insbesondere durch den Vergleich verschiedener Quencher können grundlegend Aussagen über den wahrscheinlichsten Mechanismus getroffen werden. Maßgeblich ist in jedem Fall die Konkurrenz zwischen Elektronentransfer und Emission, die beide als Abklingkanal des photoangeregten Zustands fungieren.⁷⁵

Für die Stern-Volmer-Gleichung (dynamisches Quenchen, siehe Kap. 2.3) gilt:⁷⁴

$$\frac{I_o}{I} = 1 + K_{sv}[Q] = 1 + k_q\tau_o[Q] = \frac{\tau_o}{\tau} \quad (1.3)$$

I definiert hier die veränderte Fluoreszenzintensität nach Zugabe des Quenchers (und analog I_o die Intensität ohne Quencher), k_q ist die Quenchrage und τ bzw. τ_o beschreiben die Lebenszeit mit bzw. ohne Quencher. Die Konzentration des quenchenden Moleküls wird durch $[Q]$ wiedergegeben. Das Produkt aus τ_o und k_q wird auch als Stern-Volmer-Konstante K_{sv} bezeichnet. Diese Gleichung wird auch herangezogen, um die Kinetik des Elektronentransfers zu untersuchen.⁷⁶ Die lineare Abhängigkeit von $\frac{I_o}{I}$ und $[Q]$ kann als Beleg für einen Ein-Elektronentransfer zwischen Quencher und angeregtem Photosensitizer gesehen werden.⁷⁵

Es ist zusammengefasst ersichtlich, dass eine Elektronenübertragung von einem $ls-d^6$ Photosensitizer auf einen Katalysator effizient stattfinden sollte, wenn ein Elektron auf das Ligandgerüst angeregt wird (MLCT), wobei dieser Zustand dann ein geringes Redoxpotential aufweist. Dagegen sind die MC-Zustände weniger geeignet, auch weil sie energetisch deutlich niedriger liegen. Gleichsam sollten LMCT-Zustände wie in $Ru(bipy)_3^{3+}$ weniger in der Lage sein, oxidativ gequenchet zu werden, da LMCT-Zustände grundlegend energetisch tiefer liegen.⁷⁵ Diese Verbindungsklasse sollte eher in der Lage sein, reduktiv gequenchet zu werden.

Die diskutierten Sachverhalte behandelten aber bisher nur thermodynamische Aspekte. Die kinetischen Gegebenheiten des Elektronentransfers sollen Gegenstand des folgenden Kapitels sein.

1.5.2.4 Effiziente Elektronenübertragung Der Prozess der Elektronenübertragung ist von großer Bedeutung, da sowohl die Übertragung des Elektrons auf den Katalysator als auch die Elektronenübertragung vom Opferreduktanz effizient stattfinden müssen.

Grundsätzlich konkurrieren strahlende und nicht-strahlende Zerfallswege wie Fluoreszenz bzw. IC z.B. in MC-Zustände mit einer Elektronenübertragung für eine nachfolgende chemische Reaktion.⁷⁴ Damit handelt es sich um einen kinetischen Prozess, während in Kap. 1.5.2.3 thermodynamische Parameter diskutiert wurden. Damit gleichen die Betrachtungen von Elektronenübertragungen in Summe der Parametrisierung von gewöhnlichen chemischen Reaktionen.

Für die kinetische Charakterisierung von Elektronenübertragungen zwischen zwei solvatisierten Spezies, die nach dem s.g. Außensphären-Mechanismus abläuft, ist die Theorie nach Marcus etabliert,^{77,78} wobei hier sowohl Moleküle im Grund- als auch im angeregten Zustand involviert sein können. Die Wahl der korrekten Redoxpotentiale ist entscheidend (1.5.2.3).⁷⁴ Grundannahmen sind hier das Frank-Condon-Prinzip basierend auf der Born-Oppenheimer-Näherung, nach dem die Kernkoordinaten während des Elektronentransfers nahezu unverändert bleiben. Somit erfolgt der Übergang des Elektrons isoenergetisch zwischen zwei Zuständen über eine definierte Energiebarriere, wobei das Elektron quantenmechanisch betrachtet tunnelt. Von größter Bedeutung ist sicherlich die Definition einer verallgemeinerten globalen Reaktionskoordinate, die das vieldimensionale Problem mit $3N-6$ Freiheitsgraden pro Moleküls sowie die Änderung der Solvathülle auf ein eindimensionales Problem reduziert haben.⁷⁹ Anschaulich entspricht diesem der einfachste Weg auf der Energie-Hyperfläche, um vom Edukt zum Produkt zu gelangen. Auf dieser Koordinate, die sämtliche Strukturänderungen einschließlich der Solvathülle einschließt, stellen die Edukte (bzw. der Ausgangszustand des Systems) und die Produkte (bzw. der Endzustand des Systems) einer Elektronenübertragungsreaktion typische Parabeln da (siehe

Abb. 10), sofern das Lösemittel linear auf die jeweilige Änderung der Ladungsverteilung sowie die jeweiligen inneren Energien harmonisch auf die inneren Strukturveränderungen reagieren.⁷⁹ Für die Rate einer Elektronenübertragung k_{el} gilt in Analogie zur Arrhenius-Gleichung:^{74,79}

$$k_{el} = k_o e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = K_A \nu_{el} \kappa e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (1.4)$$

Dabei ist $\Delta G^\ddagger$ die kinetische Aktivierungsbarriere und R die allgemeine Gaskonstante. K_A ist die Gleichgewichtskonstante des Außensphärenkomplexes entsprechend der Eigen-Fuoss-Gleichung. ν_{el} bestimmt die Elektronentransfargeschwindigkeit im Übergangszustand und κ ist der Transmissionskoeffizient (0-1), der die Übergangswahrscheinlichkeit des Elektrons beschreibt. Für die freie Aktivierungsenergie gilt nun:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{1}{4\lambda} (\Delta G^o + \lambda)^2 \quad (1.5)$$

λ wird als Reorganisationsenergie bezeichnet; ΔG^o ist die freie Standard-Reaktionsenthalpie, die die Potentialdifferenz beider Redoxpartner mit $\Delta G^o = -nF\Delta E^o$ beinhaltet.

Bei konstanter Reorganisationsenergie läuft die Redoxreaktion damit umso schneller ab, je größer die elektrochemische Potentialdifferenz der Redoxpaare ist.⁷⁹

Die Reorganisationsenergie λ setzt sich additiv aus der inneren Reorganisationsenergie λ_i und der äußeren Reorganisationsenergie λ_o zusammen. Erstere beinhaltet die Änderung von Bindungslängen und -winkel der Reaktionspartner, letztere behandelt die Reorientierung der Solvathülle.⁷⁴ λ ist folglich die Energie, die benötigt wird, um bei der Elektronenübertragung die Bindungsparameter und die Solvathülle anzupassen. λ entspricht somit der benötigten Energie für einen vertikalen Übergang bei optischer Anregung abzüglich der Änderung der freien Standard-Reaktionsenthalpie (siehe Abb. 10). In die bisherige Betrachtung ist der eigentliche geometrische Abstand der Redoxpartner (auch unter Berücksichtigung von gegenseitiger Ligandwechselwirkung) allerdings noch nicht eingegangen. Dies wird durch den Transmissionskoeffizienten κ in Gleichung 1.4 gewährleistet. Dieser ist dann groß, wenn die Potentialhyperflächen von Reaktand und Produkt stark wechselwirken, was die für die eigentliche Elektronenübertragung notwendige Aufhebung der Entartung beider Potentialkurven entsprechend der Störungstheorie gewährleistet.⁷⁹ Eine starke Wechselwirkung resultiert somit in einer Aufspaltung der Kurven im Schnittpunkt und führt zu einer hohen Wahrscheinlichkeit für eine Elektronenübertragung.⁷⁴ Die Abnahme der Aktivierungsbarriere und damit die Zunahme von k_{el} mit steigender Triebkraft der Reaktion führt im Extremfall zu einer rein diffusionskontrol-

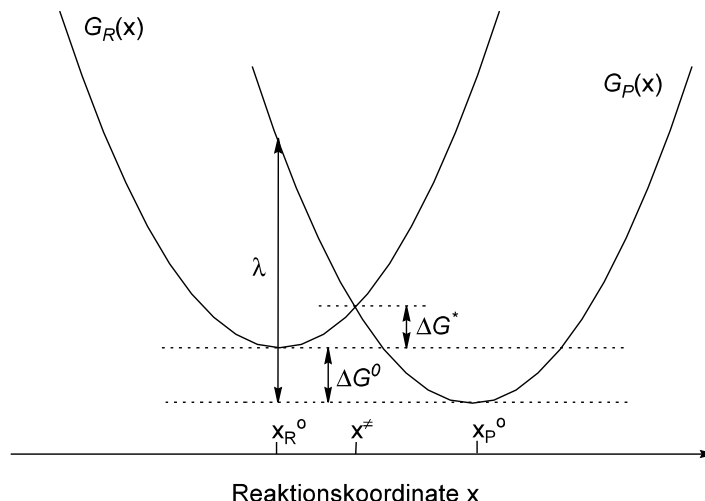


Abb. 10: Die Freie Energie der Reaktanden R und Produkte P einer Elektronenübertragungsreaktion bilden jeweils näherungsweise quadratische Funktionen der Reaktionskoordinate (Grafik übernommen⁸⁰)

lierten Reaktion mit $\Delta G^\ddagger = -\lambda$.⁷⁹ Bei weiterer Erhöhung der Triebkraft $-\Delta G^\ddagger$ erhält man den Marcus-invertierten Fall; hier sinkt die Elektronentransferrate wieder.^{71,74} Anstelle der Marcus-Theorie können Elektronenübertragungsreaktionen auch semi-klassisch oder quantenmechanisch behandelt werden. Die Übergangsrate zwischen zwei Zuständen wird im letzten Fall mit Hilfe von Fermi's Goldener Regel beschrieben.^{74,81} Für die Übergangsrate bzw. die Wahrscheinlichkeit für den Übergang gilt:

$$k_{el} = \frac{4\pi^2}{h} (H^{el})^2 FC^{el} \quad (1.6)$$

Mit FC^{el} geht der thermisch gemittelte Franck-Condon-Faktor inklusive der Schwingungsmoden in die Gleichung ein, mit H^{el} die elektronische Kopplung beider Zustände. Bezüglich dieser äußerst komplexen Thematik sei auf die Literatur verwiesen.⁸¹

1.5.2.5 Photostabilität Nicht nur geeignete Redoxpotentiale sowie effiziente Übertragungsmechanismen der angeregten Elektronen sind maßgeblich, sondern auch deren Stabilität unter Bestrahlung mit Licht sowie in diesem Zusammenhang auch die thermische Stabilität. Insbesondere für bipy-Komplexe des Rutheniums ist bekannt, dass in Konkurrenz zum reduktiven Quenchen durch das Opferreduktanz unter Lichtbestrahlung mit thermisch aktivierter Besetzung der antibindenden 3MC -Zustände bei gleichzeitiger Anwesenheit von koordinierenden Lösemittelmolekülen oder Anionen eine Ligandsubstitution möglich ist.^{59,72} Genaue mechanistische Untersuchungen zeigten, dass mit thermischer Besetzung der MC -Zustände eine Dissoziation eines Pyridinrings unter Bildung einer quadratisch pyramidalen Struktur zu erwarten ist. Bei Anwesenheit eines Donors sind dann

in Konkurrenz zur Rekombination Folgereaktionen möglich, die auch die vollständige Abspaltung eines Bipyridins einschließen.⁸² Als Lösungsstrategien werden der Einsatz von effizienten ³MLCT-Quenchern, niedrige Temperaturen und ein genügend großer energetischer Abstand zwischen ³MC und ³MLCT genannt (siehe Kap. 1.5.3).⁷² Photodissoziation in ähnlicher Form wurde auch für Iridiumkomplexe mit bidentaten Liganden berichtet.²⁰ Generell kann dieses Problem durch Liganden mit größerer Zähigkeit und stärkeren Donorfunktionen umgangen werden.⁶⁴ Schwächer koordinierende Lösungsmittel sind ebenso förderlich für die Photostabilität von Photosensitizern.

1.5.2.6 Langlebige angeregte Zustände Essentieller Parameter für Photosensitizer sind langlebige, ligandzentrierte angeregte Zustände. Nur so ist die Wahrscheinlichkeit in einem diffusionskontrollierten Prozess hoch, dass ein Elektron auf einen Akzeptor übertragen werden kann. Wie im Folgenden ausführlich diskutiert wird, sind hierzu insbesondere Polypyridylliganden geeignet.⁶⁸ Diese weisen σ -Donororbitale auf, die in den entsprechenden Komplexen zu einer großen Ligandenfeldaufspaltung und damit hochliegenden MC-Zuständen führen. Delokalisierte π -Akzeptororbitale resultieren in diesen Komplexen gleichzeitig in ³MLCT-Zuständen als niedrigste angeregte Zustände, die oftmals langlebig und lumineszent sind.⁷² Hier müssen auch intramolekulare Elektronenübertragungen zwischen verschiedenen angeregten Zuständen diskutiert werden. Grundsätzlich sind angeregte Zustände nur dann langlebig, wenn die strahlungslose Desaktivierung langsam verläuft und IC ineffizient ist. Die Beschreibung der nicht-strahlenden Zerfallsrate k_{nr} gelingt (ähnlich zu Kap. 1.5.2.4) ebenfalls auf Basis von Fermi's goldener Regel. Aus dieser geht hervor, dass eine ausreichende vibronische Kopplung beider Energieniveaus vorliegen muss, damit ein Elektron isoenergetisch zwischen zwei Zuständen entsprechend der Born-Oppenheimer-Näherung übertragen werden kann.⁷⁴

Dies hat unmittelbare Konsequenzen: Betrachtet man zwei Potentialtöpfe wie beispielsweise einen MLCT-Zustand und einen entsprechenden Grundzustand, so gilt für den strahlungslosen Abklingweg nach dem *energy gap law*: Je geringer der energetische Abstand E_o der Zustände, umso größer wird die Zerfallsrate k_{nr} und umso geringer ist folglich die Lebensdauer des angeregten Zustandes.⁸³ Ursächlich für dieses Verhalten ist die eben diskutierte vibronische Kopplung zwischen Grund- und angeregtem Zustand, die mit zunehmender Schwingungsquantenzahl im Grundzustand schwächer wird.⁷⁴ Dieser Sachverhalt ist in Abb. 11 in C im Vergleich zu B abgebildet. Diese Gesetzmäßigkeit wurde beispielsweise intensiv für $\text{Os}(\text{phen})_3^{2+}$ in verschiedenen Lösemitteln,⁸⁵ für MLCT-Zustände der Komplexreihe $\text{Re}(\text{bipy})\text{CO}_3\text{L}^+$ oder die MC-Zustände der Komplexreihe $\text{Re}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$ (mit L = Neutralliganden) untersucht.⁸⁶ Auch für die MLCT-Zustände bidentater cyclometallierter Rutheniumkomplexe wurde dies verifiziert.⁸⁷ Die in Abb. 4 diskutierte Absenkung

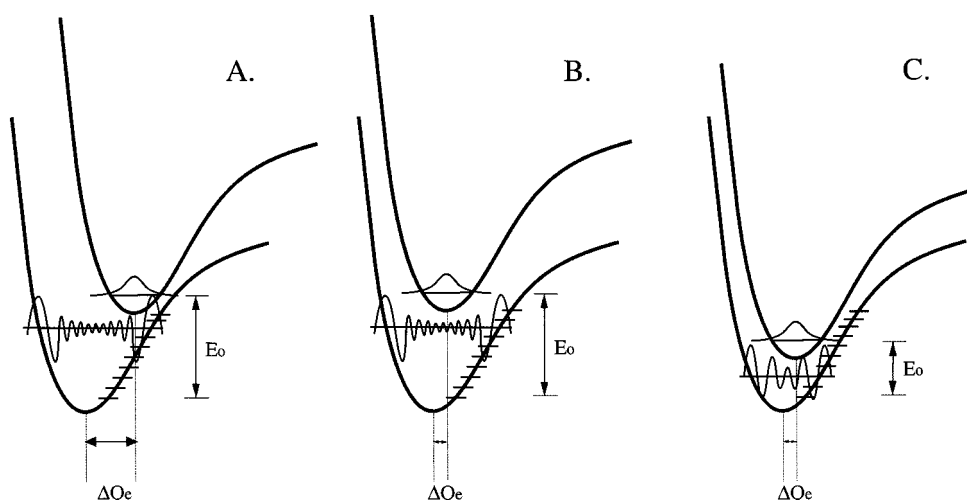


Abb. 11: *Energy gap law* für die nicht-strahlende Relaxation zwischen zwei Zuständen. A: Große geometrische Verzerrung im angeregten Zustand verstärkt die vibronische Kopplung zwischen den Zuständen. B: “nested surfaces”: Die vibronische Kopplung fällt bei ähnlicher Geometrie in beiden Zuständen schwächer aus. C: Durch Verringerung der energy gap steigt die vibronische Kopplung. (Grafik übernommen)⁸⁴

der MLCT-Energien ist daher nicht zwangsläufig förderlich für die deren Lebensdauer, da diese bei kleiner werdendem energetischen Abstand zum Grundzustand auch wieder abnehmen kann. Folglich sind Infrarot-Emitter mit langlebigen MLCT-Zuständen schwer zugänglich.⁵⁶ In gleicher Weise ist eine zu große geometrische Verzerrung ΔQ_e im angeregten Zustand zu vermeiden, die ebenso in einer erhöhten Abklingrate-Rate resultiert (A im Vergleich zu B in Abb. 11).⁸⁸ Der oben diskutierte *energy gap* E_o kann für die Situation MLCT-GS aus elektrochemischen Daten abgeschätzt werden.⁸⁸ Dabei wird der absolute Abstand der entsprechenden Halbstufenpotentiale im CV herangezogen. Diese einfache Rechnung beruht auf der Überlegung, dass die Energie des MLCT-Zustände aus der Summe der Energien für die Oxidation des Metalls bei gleichzeitiger Reduktion des Liganden besteht (vergl. Kap. 2.7.2.2). Dabei werden weder Spin-Bahn-Kopplung noch outersphere-Reorganisationsenergien berücksichtigt; vielmehr handelt es sich um die Energiedifferenz zwischen Grund- und Franck-Condon-Zustand.⁸⁸

Wenn die Lebensdauer der angeregten Zustände zu kurz ist für eine effiziente Ladungsübertragung auf ein katalytisch aktives Zentrum, kann diese dennoch ausreichend sein für einen diffusionsunabhängigen Ladungstransfer auf einen Halbleiter. Ein klassisches Beispiel sind Farbstoff-Solarzellen, die auf TiO_2 -Basis arbeiten. Als Ankergruppen für wässrige Medien haben sich einfache Carboxylate oder Phosphonate bewährt.⁸⁹

1.5.2.7 Zusammenfassung In diesem Kapitel wurden zentrale Eigenschaften für Photosensitizer diskutiert. Von essentieller Bedeutung sind langlebige angeregte Zustände,

aber auch geeignete Redoxeigenschaften im Grund- und angeregten Zustand sind wichtig. Wie dargestellt agieren die besprochenen Effekte teilweise gegenläufig, sodass die Entwicklung eines optimalen Photosensitizers eine Herausforderung darstellt und ein idealer Photosensitizer nur schwer realisiert werden kann. Ein wichtiges Hilfsmittel für die Vorhersage und die Verifizierung experimenteller Eigenschaften von Photosensitizern sind ferner DFT- und TD-DFT-Berechnungen. Mit diesen können geometrische und elektronische Eigenschaften einschließlich angeregter Zustände sowie deren Abklingmechanismen berechnet werden.⁹⁰

Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit dem Stand der Forschung auf dem Gebiet der d⁶-Metalle Ruthenium, Iridium und zuletzt Eisen. Letzteres ist wesentlicher Gegenstand dieser Dissertation. Hier werden die zuvor allgemein betrachteten Parameter und Anforderungen anhand experimenteller Arbeiten diskutiert.

1.5.3 Ruthenium

Zu den klassischen Metallzentren für Photosensitizer zählt sicherlich das Edelmetall Ruthenium. Ruthenium ist ein Übergangsmetall der Eisengruppe und hat dementsprechend als Ru^{2+} die Elektronenkonfiguration d⁶. Da die Untersuchung von Ruthenium-Systemen in der Literatur nahezu erschöpfend durchgeführt wurde, soll die Entwicklung nur in Auszügen wiedergegeben werden. Frühe Beispiele für Ruthenium-PS wurden bereits 1978 in einfachen Modellsystemen für die photokatalytische Wasserreduktion (Adams Katalysator (Pt(IV)-Oxid), Methylviologen als Elektronenüberträger, TEOA als Opferreduktanz) von Kalyanasundaram et al. publiziert.¹² Hier wurde ein homoleptischer Tris-bipyridyl-Komplex als PS verwendet (Abb. 12).

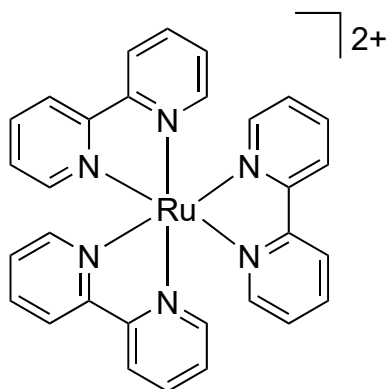


Abb. 12: Erstes Beispiel für einen Ruthenium-Photosensitizer: $Ru(bipy)_3^{2+}$.

Verantwortlich für die Reaktivität des optisch angeregten MLCT-Zustandes in $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ ist das Quenchen durch Methylviologen. Die Möglichkeit, die Phosphoreszenz eines $^3\text{MLCT}$ zu löschen bzw. zu quenchen, wurde zuvor in diesem Zusammenhang bereits für $\text{Cr}(\text{III})$ -Komplexe entdeckt.⁹¹ Schon damals war bekannt, dass die Effizienz dieses Quenchprozesses nicht nur diffusionskontrolliert war, sondern auch maßgeblich von der Ladung, der Geometrie und der Art der Liganden abhängig ist.

In den Folgejahren ist eine Vielzahl von Publikationen erschienen. Allein ein Review-Artikel aus dem Jahr 1988 von Juris et al. fasst über 500 Publikationen zusammen, die sich mit photophysikalischen und physikochemischen Charakterisierungen beschäftigen.⁷² Schon damals standen sowohl der Elektronen- als auch der Energietransfer im Fokus, die nach optischer Anregung möglich sind (Abb. 13). Hier waren auch die Redoxpotentiale der angeregten Zustände Gegenstand der Forschung, da diese ein maßgeblicher Parameter für eine Elektronenübertragung auf einen Katalysator darstellen (siehe Kap. 1.5.2.4).

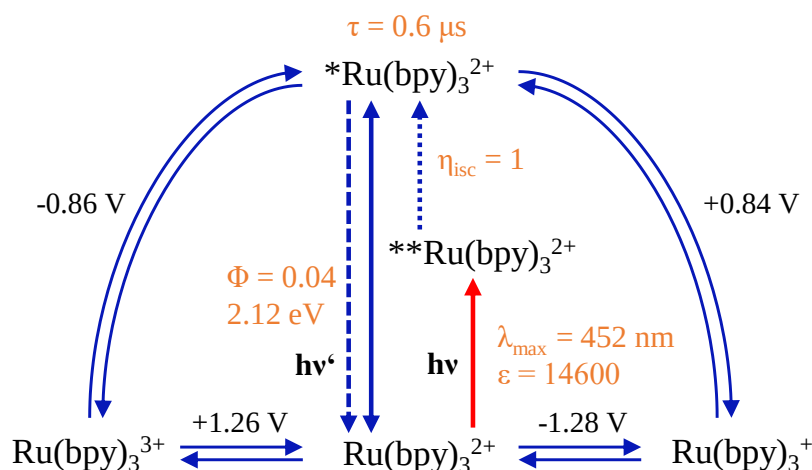


Abb. 13: Prozesse in $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, die für Elektronen- oder Energieübertragung relevant sind; $^1\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$: $^1\text{MLCT}$, $^3\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$: $^3\text{MLCT}$. (Grafik reproduziert⁷²)

Auch die Lebensdauer der teils lumineszenten $^3\text{MLCT}$ -Zustände wurde eingehend untersucht. Für eine Vielzahl von Derivaten von $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ und für diverse Lösungsmittel wurden die Lebensdauern bestimmt, die typischerweise im Bereich von $0.1\text{-}1 \mu\text{s}$ liegen. Mit fortschreitender Entwicklung in zeitaufgelöster Spektroskopie (fs) wurden diese Messungen in den Folgejahren präzisiert; sogar die Verteilung der Elektronendichte auf die bipy-Liganden von $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ nach entsprechendem photoinduzierten charge transfer konnte damit untersucht werden.^{92,93} In gleicher Weise erkannte man früh, dass sich die energetische Lage von angeregten Zuständen des MC- bzw. des MLCT-Typs durch die Wahl der Liganden, das daraus resultierende Ligandenfeld und die Redox Eigenschaften

des Ruthenium-Zentrums steuern lassen (Abb. 14). Mit Liganden, die ein starkes Ligan-

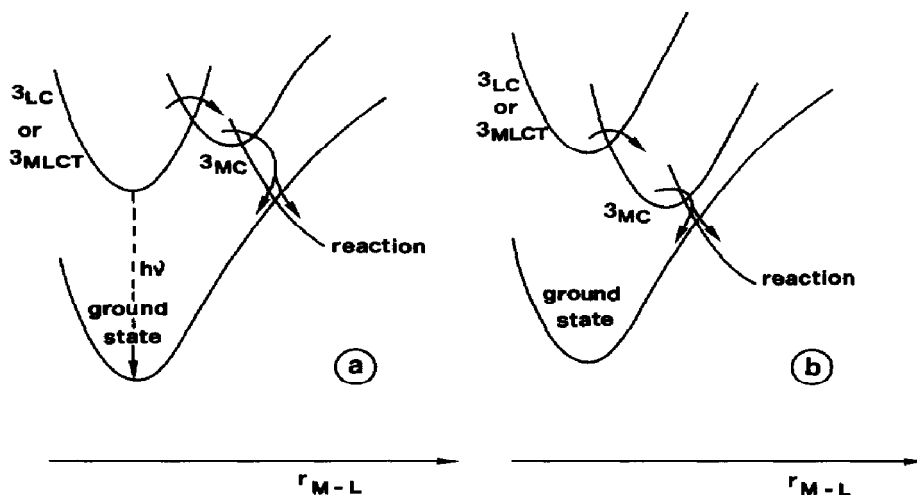


Abb. 14: $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$: Lage der 3MC und 3MLCT -Zustände für starke (a) bzw. schwache Ligandenumgebung (b). (Grafik übernommen⁹⁴)

denfeld induzieren, findet sich im Allgemeinen der MC-Zustand energetisch über dem dann oftmals intensiv phosphoreszierenden MLCT-Zustand. Dies wird in der Regel für $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ gefunden. Liegt dagegen der MC-Zustand unterhalb des MLCT und schneidet dessen Potentialkurve aufgrund der nur geringfügig größeren Schwingungsauslenkung von r_{M-L} die Potentialkurve des MLCT, dann erfolgt der Abfall in den Grundzustand strahlungslos mit dementsprechend kurzer Lebensdauer des MLCT-Zustandes. Zusätzlich kann durch die Besetzung des antibindenden MC-Zustandes Ligand-Dissoziation eintreten, insbesondere wenn koordinierende Anionen oder Lösemittelmoleküle mit Donor-Funktionen anwesend sind (siehe Kap. 1.5.2.5). Eine gängige Strategie besteht daher in der Absenkung der MLCT- und/oder in der Anhebung der MC-Zustände. Dieser Sachverhalt wird in Kap. 1.5.6 für Eisensysteme noch einmal aufgegriffen.

Bidentate Liganden führen in heteroleptischen Komplexen grundlegend nachteilig zu Diastereomeren, die sich nur mühsam durch Kristallisation oder Säulenchromatographie auftrennen lassen. Generell liegt ein Komplex des Typs $\text{M}(\text{bipy})_3^{2+}$ immer in zwei enantiomeren Formen vor. Mit einem einzigen Substituenten an einem bipy-Liganden werden faciale bzw. meridionale Anordnungen möglich, die wiederum beide als Enantiomerenpaar vorliegen.^{71,95} Dies erschwert sowohl die NMR-Analytik als auch die Aufreinigung. Ferner können beide Formen Unterschiede in der MLCT-Lebensdauer oder dem elektrochemischen Verhalten aufweisen.⁹⁶ Daher wurden des Weiteren tridentate Liganden untersucht. Ein einfacher Vertreter ist Terpyridin (terpy), welches entsprechend zu $\text{Ru}(\text{terpy})_2^{2+}$ führt. Problematisch sind im Vergleich zum bidentaten Analogon aber die schwache Lumineszenz

und die kurze Lebensdauer der MLCT - Zustände⁹⁷ als Konsequenz aus dem ungünstigen Bisswinkel und der somit schlechteren Überlappung der Ligandorbitale mit dem Metallzentrum, die in einer schwächeren Ligandenfeldaufspaltung resultiert. Daher relaxieren die zuvor angeregten MLCT-Zustände effizienter strahlungslos über die energetisch niedrig liegenden MC-Zustände.⁹⁸ Die Lebensdauer des ³MLCT in Butyronitril wurde mit TA-Spektroskopie ermittelt und betrug lediglich 210 ps.⁹⁹ Dabei ist die Photodynamik stark Solvenz-abhängig, sodass beispielsweise in Acetonitril eine Verkürzung der Lebenszeit auf 120 ps beobachtet wurde.¹⁰⁰

Dementsprechend werden im Folgenden verschiedene Strategien diskutiert, die die Verwendung von tridentaten Ligandsystemen mit langen Lebenszeiten der MLCT-Zustände ermöglichen.

1.5.3.1 Erweiterung des π -Systems und der Einfluss von π -Akzeptoren Um diese Nachteile aufzuheben, wurden in 4'-Position des terpy elektronenziehende bzw. schiebende Substituenten untersucht. Durch die Kombination von Akzeptor- und Donorgruppen (push-pull-System) konnten Maestri et al. zeigen, dass insbesondere durch Akzeptorgruppen die MLCT-Zustände stark abgesenkt und deren Lebenszeit deutlich verlängert wird,¹⁰¹ wohingegen Donorgruppen insbesondere die MC-Zustände energetisch kaum beeinflussen. Einen gleichen Effekt zeigten Triarylpyridinium-Gruppen im Rückgrat; dennoch schwächte sich der positive Effekt auf die Lebensdauer der MLCT-Gruppen ab, wenn Phenylringe als Spacer verwendet wurden.¹⁰²

Auch die Erweiterung des delokalisierten π -Systems kann in gleicher Weise zur Absenkung der MLCT-Energien beitragen.¹⁰³ In Arbeiten von Meyer et al. wurde dieses Konzept zunächst für bidentate Liganden auf bimetallische Komplexe übertragen.¹⁰⁴ Ein ausgedehntes Linkersystem, welches die Elektronendelokalisation optimierte, senkte die MLCT Energie ab und verlängerte somit die Lebensdauer. Dazu wurden Acetylen-verbrückte Bipyridine verwendet. Diese Strategie wurde auch von Ziessel et al. berichtet, die basierend auf den beschriebenen Terpyridinsystemen nun in 4'-Position Acetyleneinheiten einbrachten. Die entsprechenden bimetallischen Komplexe (siehe Abb. 15) zeigten eine deutliche Verlängerung der MLCT-Lebensdauer. Phenylringe zwischen terpy und Acetyleneinheit hoben diesen Effekt wieder auf, was mit der schwachen Überlappung bzw. Kopplung von Phenylringen mit Alkinen begründet wurde.¹⁰⁵ Dagegen führten zwei Acetyleneinheiten in Reihe zu einer Verstärkung dieses Effekts.¹⁰⁶ Allerdings gibt es Einschränkungen in der Kettenlänge wie z.B. maximal 4 Acetyleneinheiten in Reihe, wobei diese Einschränkung durch zentrale aromatische Kerne zumindest teilweise wieder aufgehoben werden kann.¹⁰⁷ Funktionalisierung des Acetylen-Rückgrats mit Ferrocenyl¹⁰⁸ oder mit Pyren-Einheiten ermöglichte monomere Komplexe mit einer Triplett-Lebensdauer von bis zu 580 ns.⁹⁸

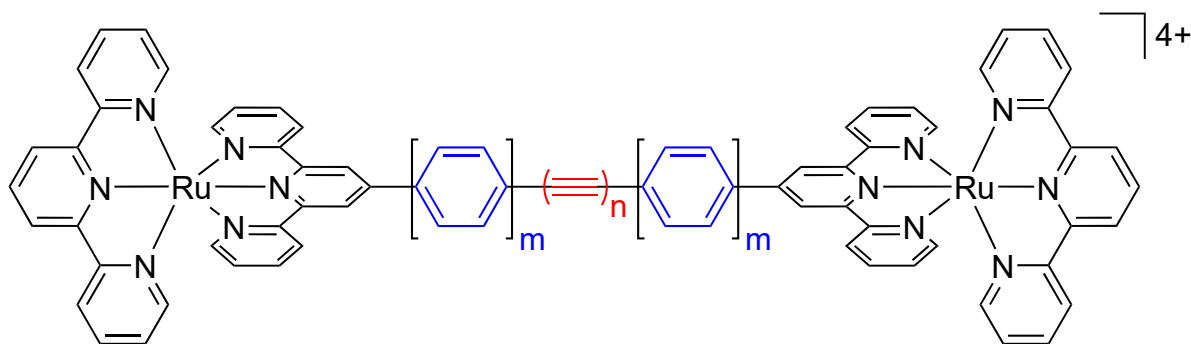


Abb. 15: Bimetallische Komplexe von Ziessel et al. mit variabler Anzahl an Acetylenbrücken (n, rot) bzw. Phenylspacern (m, blau).

Hervorzuheben ist auch der besondere Einfluss eines Phenylrings in 4' Position des Terpyridins.⁹⁸ Dieser Ligand führt in homoleptischen Komplexen zu einer besonders starken Stabilisierung des ³MLCT-Zustandes.¹⁰⁹ Ursache ist die Koplanarität im angeregten Zustand und damit ein großes delokalisiertes System, während im Grundzustand die planare Geometrie aufgrund der abstoßenden Wechselwirkung der ortho-ständigen H-Atome ungünstig ist. In dieser Komplexklasse wurde auch nach MLCT-Anregung auf einer einstelligen ps-Skala ein ILET (Interligand-Elektron-Transfer) nachgewiesen.¹⁰⁰

Zusammengefasst spielt ein großes delokalisiertes System im Rückgrat eine herausragende Rolle, um die MLCT-Energien abzusenken. Untermuert wird diese These durch Arbeiten von Fang et al., die Pyrimidinsubstituenten an der 4'-Position des Terpyridins eingeführt haben. Die dadurch signifikant verbesserte Planarität resultierte in Lebensdauern von bis zu 200 ns. Diese wiederum war abhängig von Substituenten in der para-Position der Pyrimidineinheit.⁹⁵ Allerdings ist ein planares System nicht immer erwünscht: Arbeiten von Spettel et al. zeigen, dass für die Ladungsübertragung auf TiO₂ sterisch anspruchsvolle Reste in ortho-Position des Phenylrings an 4'-Position des Terpyridins den entsprechenden Diederwinkel vergrößern und damit auch die Effizienz der Ladungsinjektion verringern (siehe oben), aber gleichzeitig die Ladungsrekombination durch die verringerte Kopplung effektiv unterbinden und damit die gesamte Effizienz dieser Systeme in Solarzellen steigern.¹¹⁰

Arbeiten von Polson et al. verdeutlichten, dass die Absenkung von MLCT-Energien auch durch Substitution des zentralen Pyridinrings in terpy durch aryl-substituierte Triazine gelingen kann, woraus eine Verlängerung der Lebenszeit und eine Erhöhung der Fluoreszenz-Quantenausbeute resultiert.¹¹¹ Wichtig ist hier die Planarität zwischen Arylring und Triazin, die das ausgedehnte π -System generiert. Die Autoren diskutieren allerdings auch eine Wechselwirkung von Solvenz-Molekülen mit den nicht bindenden Stickstoffatomen des Triazins, die nicht-strahlende Relaxationswege begünstigen kann.^{98, 111} Eine ähnliche Funktion können auch Pyrazine wahrnehmen. Im 2,3,5,6-Tetrakis(2-pyridyl)pyrazin ist

entsprechend der mittlere Ring des terpy durch Pyrazin substituiert; die Absenkung des $^3\text{MLCT}$ wird auch an der bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden deutlich.¹¹² Gleiches ist konsequenterweise auch der Fall, wenn die äußeren Pyridinringe des terpy durch Pyrazin substituiert werden.¹¹³

1.5.3.2 Der Einfluss von Chromophoren Eine weitere Strategie besteht in der Anbindung von organischen Chromophoren an das Ligandrückgrat.⁹⁸ Dabei hat der nicht-emittierende Triplett-Zustand des Chromophors eine ähnliche Energie wie der emittierende $^3\text{MLCT}$ des Ruthenium-Fragments.⁹⁸ Allerdings sind die Faktoren, die ISC in die jeweiligen Triplett-Zustände sowie IC zwischen diesen Zuständen begünstigen, nicht immer in Gänze verstanden.¹¹⁴ Die Durchmischung der beiden Zustände kann jedoch zu einem Intraligand-Zustand mit verlängerter Lebensdauer führen, wobei die beiden Zustände eben für eine starke Wechselwirkung eine ähnliche Energie aufweisen müssen (Bichromophor).¹¹⁵ Dies wurde beispielsweise im heteroleptischen bidentaten Fall mit einer Pyren-Funktion in 4'-Position an einem von drei Bipyridinen angewandt, sodass hieraus eine $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer von etwa 50 μs resultierte.¹¹⁶ Auf terpy-Systeme lässt sich dieses Konzept aber nicht erfolgreich transferieren, da der Triplett-Zustand des Pyrens höher und der Triplett-Zustands von Anthracen (AN) deutlich niedriger liegt als der $^3\text{MLCT}$ des terpy-basierten Komplexes.⁹⁸ Somit wurde im System $[\text{Ru}(\text{AN}-\text{terpy})_2]^{2+}$ keine Fluoreszenz beobachtet, da der emissive $^3\text{MLCT}$ dieses Komplexes durch den nicht-strahlenden Triplett-Zustand des Anthracens gequencht wurde.¹¹⁷ Wird dagegen die $^3\text{MLCT}$ -Energie durch die Koordination eines Pyrimid-2-yl-Rests (pm) in 4'-Position des Terpyridins abgesenkt (vergrößertes π -System, siehe oben), so ist dieser Zustand in einem homoleptischen Komplex $[\text{Ru}(\text{terpy}-\text{pm}-\text{AN})_2]^{2+}$ (Abb. 16) quasi isoenergetisch zu ^3AN .⁹⁸ In solchen

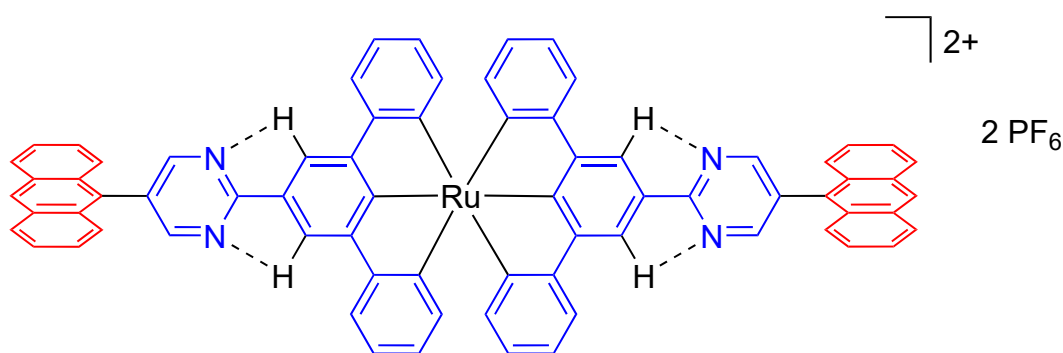


Abb. 16: Homoleptischer Komplex $[\text{Ru}(\text{terpy}-\text{pm}-\text{AN})_2]^{2+}$ mit Anthracen-Einheiten (AN) im Rückgrat als Energie-Reservoir (rot).

Systemen ist AN 90° zur Pyrimidin-Ebene gedreht und folglich sollte die Photophysik beider Untereinheiten unterscheidbar sein. Die Photophysik konnte biexponentiell beschrieben werden, wobei die Lebenszeit von 6 ns dem $^3\text{MLCT}$ zugeordnet werden konnte und die extrem lange Komponente 1806 ns der Wechselwirkung von ^3AN mit dem $^3\text{MLCT}$ geschuldet war.^{98, 118} Dabei wirkt die Anthracen-Einheit quasi als Energie-Reservoir für die Rückpopulation in den $^3\text{MLCT}$.¹¹⁹ Dieses Phänomen konnte auch für das entsprechende heteroleptische System mit terpy beobachtet werden. Ebenso müssen die beiden involvierten Zustände nicht zwingend in einem Liganden lokalisiert sein, sondern können in heteroleptischen Komplexen auch räumlich separiert werden. Dennoch kann der diskutierte bi-exponentielle Zerfall beobachtet werden.⁹⁸

Die bisher diskutierten Arbeiten zielten auf eine Absenkung der MLCT-Zustände bzw. die Kopplung dieser Zustände mit Chromophoren. Komplementär ist auch die Anhebung der MC-Zustände möglich, um eine strahlungslose Desaktivierung aus den MLCT-Zuständen in den Grundzustand zu unterbinden.

1.5.3.3 Stark σ -donierende Liganden Um die energetisch niedrig liegenden MC-Zustände anzuheben, ist entsprechend Abb. 14 (Seite 22) der Einsatz stärker koordinierender Liganden die logische Konsequenz, sodass die MC-Zustände energetisch oberhalb der MLCT-Zustände liegen. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 1.5.6 nochmals im Detail für Eisen-basierte Photosensitizer diskutiert.

Werden beispielsweise die äußeren Pyridinringe des Terpyridins durch (deprotonierte) [1,2,4]Triazole oder [1,2,3,4]Tetrazole substituiert, resultiert daraus Liganden mit erhöhter Donorfähigkeit.¹²⁰ Als Konsequenz wurden verlängerte Lebenszeiten von 24 - 77 ns gefunden ($[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$: 0.25 ns). Nachteilig ist die Ausbildung von drei Diastereomeren im Falle von heteroleptischen Bis-[1,2,4]Triazol-Komplexen, die aufwendig über Säulenchromatographie und semipräparative HPLC aufgetrennt werden müssen. Durch Substitution der äußeren Pyridinringe des Terpyridins durch *N*-heterozyklische Carbenliganden und der damit verbundenen Anhebung der MC-Zustände konnten Son et al. 2004 ebenfalls zeigen, dass die Lebensdauer der fluoreszierenden MLCT-Zustände in Acetonitril von 0.25 ns auf 600 ns (Bromid als Anion) bis 800 ns (Hexafluorophosphat als Anion) gesteigert werden konnte.⁹⁷ Die gemessenen Lebensdauern wurden stark durch das nicht koordinierende Anion beeinflusst, welche offenbar als unterschiedlich effiziente Lumineszenzquencher aktiv sind. Dies zeigt, dass andere Desaktivierungskanäle wie die strahlungslose Relaxation in den Grundzustand vergleichsweise ineffizient ablaufen.

Dagegen zeigte ein homoleptisches System mit 1-(2-Pyridyl)-imidazol-2-yliden in Analogie zu $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ nur eine geringe photochemische Aktivität. In heteroleptischen Komplexen mit Isothiocyanat wurden jedoch mit diesem bidentaten Ligandentyp Photoeigenschaften

ermittelt, die vergleichbar waren mit denen von N-719-Farbstoffen für Solaranwendungen.¹²¹ In Folgearbeiten wurde konsequenterweise auch der Einfluss abnormaler Carbe-

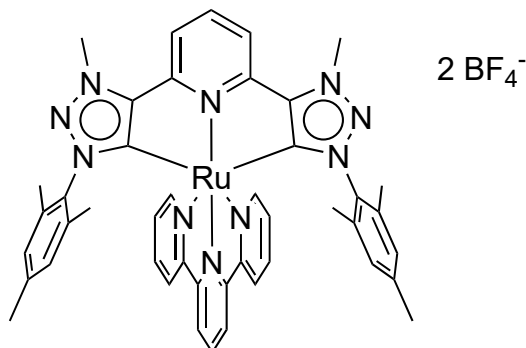


Abb. 17: Heteroleptischer Ruthenium(II)-Komplex mit abnormalen Carbenliganden.¹²²

ne untersucht. Hier wurde ein tridentater Ligand mit 1,2,3-Triazol-5-yliden anstelle von klassischen NHC-Systemen (siehe Abb. 17) in einem heteroleptischen Komplex mit terpy koordiniert.¹²² Diese mesoionischen Carbene, die über Klick-Chemie, also effiziente [3+2] Cycloadditionen von Acetylen-Derivaten mit Aziden zugänglich sind, sind im Vergleich zu klassischen Carbenen für ihre besseren σ -Donoreigenschaften^{123–125} und moderaten π -Akzeptoreigenschaften bekannt.¹²² Die Lebensdauer des angeregten Zustandes war mit 615 ns gemessen in CH_2Cl_2 vergleichbar mit der von $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ (680 ns in CH_2Cl_2). In einer weiteren Arbeit von Schubert et al. wurde dieses Konzept durch die Einführung von Donorgruppen (EDG, 2-Furyl) am terpy-Liganden und Akzeptorgruppen (EWG, Bromid anstelle von Methyl) am Mesityl-Rest optimiert. Durch die somit erzielte Anhebung der MC-Zustände bei gleichzeitiger Absenkung der MLCT-Zustände wurden Lebenszeiten von bis zu 7.9 μs erreicht, wobei dieser Wert bisher in mono-nuklearen Komplexen nicht übertroffen wurde.¹²⁶ Dabei wurde ein dem energy-gap-law inverses Verhalten beobachtet, woraus die Autoren die Dominanz der energetischen Separierung zwischen MLCT- und MC-Zuständen schlussfolgerten. Das kleinere energetische Abstand zwischen MLCT und GS spielte dagegen eine untergeordnete Rolle. Interessanterweise war durch die genannten Substituenten das LUMO nun am Carben-Gerüst anstatt am terpy-Liganden lokalisiert. Bezüglich einer intensiven photophysikalischen Charakterisierung wurde allerdings auf Folgearbeiten verwiesen.

1.5.3.4 Cyclometallierte Komplexe Anstelle von klassischen Carben-Donoren wurden auch cyclometallisierende Liganden erfolgreich an Ruthenium koordiniert. Diese können

durch formale Substitution eines Stickstoffdonors in terpy oder bipy gegen ein Kohlenstoff-Anion beschrieben werden. Da ein Kohlenstoff-Anion aufgrund der geringeren Kernladung und Elektronegativität des Kohlenstoffs im Vergleich zu Stickstoff eine stärkere Lewis-Base darstellt, können so effektiv metallzentrierte Molekülorbitale (e_g^*) destabilisiert werden.⁹⁸ Zugleich werden die quasi-nichtbindenden t_{2g} Orbitale durch die höhere Elektronendichte angehoben. In heteroleptischen Komplexen mit terpy als NNN-Donor und einem cyclometallisierenden Liganden des Typs CNN bzw. NCN befindet sich das LUMO ungeachtet des ausgedehnten π -Systems in der Regel auf dem isoelektronischen, aber neutralen nicht-cyclometallisierenden Liganden und folglich wird mit der Anhebung der HOMOs der MLCT-Zustand energetisch abgesenkt.^{98, 127, 128} Gleiches wurde auch für bidentate Systeme gefunden:¹²⁹ Das sinkende energy-gap zwischen MLCT und GS fördert allerdings nicht-strahlende Relaxationswege (energy-gap-law, siehe Kap. 1.5.2.6). Dies wurde systematisch für verschiedene Substituenten an beiden Ligandmotiven in heteroleptischen Komplexen des Typs $\text{Ru}(\text{NN})_2(\text{CN})^+$ von Motley et al. untersucht. Zentrales Ergebnis der 2017 publizierte Studie ist die verringerte Lebenszeit des $^3\text{MLCT}$ (3-40 ns) im Vergleich zu $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$. Allerdings ist die erhöhte Photostabilität dieser Komplexklasse hervorzuheben, da keine metallzentrierten, antibindenden MOs (MC) populiert werden können (Abb. 18).⁸⁷ Auch in Photosensitizern für die Ladungsinjektion auf TiO_2 können

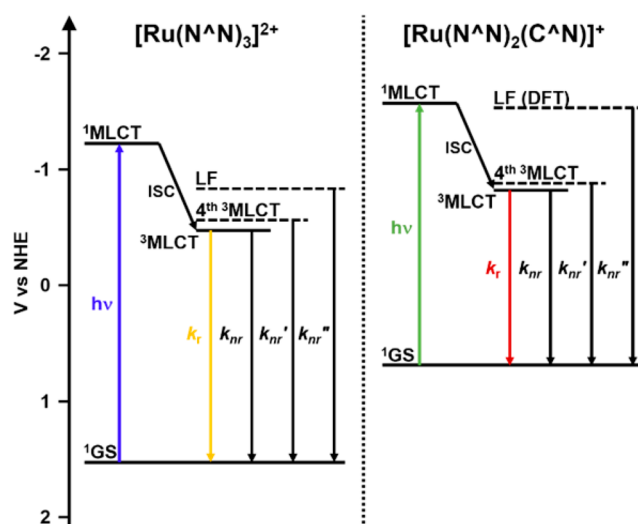


Abb. 18: Jablonski-Termschemata für $\text{Ru}(\text{NN})_3^{2+}$ (links) und $\text{Ru}(\text{NN})_2(\text{CN})^+$ (rechts). (Grafik übernommen¹³⁰)

tridentate cyclometallisierende Liganden für hohe Aktivitäten dienlich sein.¹³¹ Hier zeigte sich wieder der große Einfluss von Substituenten auf die energetische Reihenfolge der MOs und damit die Effizienz des Systems.

Synthetisch gelingt die Darstellung dieser Komplexklasse effizient, wenn eine Koordination von NNN-Donoren verhindert wird. Hierzu können beispielsweise 6-Phenyl-2,2'-Bipyridin verwendet werden¹³² oder 2,2':6',4''-Terpyridin eingesetzt werden.¹³³ Diese Synthesen erfolgen typischerweise in hoch-siedenden Lösemitteln wie Ethylenglycol, die die energieintensive C-H-Aktivierung begünstigen. Allerdings scheint auch eine hohe Dielektrizitätskonstante des Lösemittels, die verknüpft ist mit der Polarisierbarkeit α und dem permanenten Dipolmoment μ , die Cyclometallierung zu begünstigen.¹³²

1.5.3.5 Verbesserte Oktaeder-Geometrie Um den Nachteil bidentater Liganden hinsichtlich der Bildung von unerwünschten Diastereomeren zu umgehen und gleichzeitig trotz tridentater Liganden eine nahezu perfekte Oktaedergeometrie zu erreichen, sind Terpyridine und auf diesem Strukturmotiv basierende Liganden bezüglich des Oktaederwinkels optimiert worden.¹³⁴ Durch das Einführen einer Methylengruppe zwischen zwei Pyridinringen des terpys wurde die Überlappung der Ligandorbitale mit den Orbitalen des Metalls und damit die Ligandenfeldaufspaltung verbessert, sodass Lebenszeiten von etwa 17 ns erreicht wurden.^{135,136} Durch systematische Erweiterung dieses Konzepts sind Lebenszeiten bis zu 1.36 μ s erreichbar.^{137,138} In einem homoleptischen Komplex mit 2,6-Bis(8'-Chionoyl)pyridin wurden ³MLCT-Lebensdauern von 3 μ s erzielt.¹³⁹ Bei der hier diskutierten Strategie ist von Bedeutung, dass die Verlängerung der Lebenszeiten nicht mit einer Absenkung der MLCT-Energien einhergeht und damit die Redox Eigenschaften im angeregten Zustand nicht verschlechtert werden. Durch Modifikation des Ligandgerüsts mit Ester-Funktionen wurde die Lebenszeit auf 5.5 μ s verlängert.¹⁴⁰ Experimentelle Befunde dieser Art werden stets begleitet durch eine Weiterentwicklung theoretischer Methoden, siehe hierzu beispielsweise die Publikation über multidimensionale Potentialhyperflächen von Österman et al..¹⁴¹

1.5.3.6 Zusammenfassung Durch Variation des Ligandgerüsts lassen sich viele Eigenschaften von Photosensitizern variieren und für die jeweilige Anwendung optimieren. In den letzten Jahren sind dazu eine Vielzahl von Ligandsystemen sowie deren Komplexe entwickelt worden, die hier nicht näher erläutert werden können.¹⁴² Dabei lassen sich jedoch zusammenfassend grundlegende Strategien ableiten, die der Verbesserung der Lebensdauern der angeregten Zustände dienlich sind. Dazu gehören insbesondere starke σ -Donorliganden, die die MC-Energien anheben. Gute π -Akzeptoren senken komplementär dazu die MLCT-Energien ab. Auch Intraligand-Zustände mit Farbstoffmolekülen im Rückgrat sowie eine optimierte Oktaedergeometrie können im Vergleich zu den Polypyridyl-Referenzkomplexen zu längeren MLCT-Lebenszeiten beitragen. Kapitel 1.5.6 (Seite 33) wird sich erneut mit einigen dieser Methoden beschäftigen.

1.5.4 Iridium

Neben den diskutierten Ru(II)-Systemen sind auch Iridium(III)-Komplexe als effiziente Photosensitizer bekannt. So konnten Bernhard et al. 2005 für eine Serie von Komplexen des Typs $[\text{Ir}(\widehat{NN})(\widehat{CN})_2]\text{Cl}$ mit $[\text{Co}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ als Katalysator die hohe Effizienz dieser Metallkomplexe in der photokatalytischen Wasserreduktion demonstrieren.³⁸ Die bidentaten

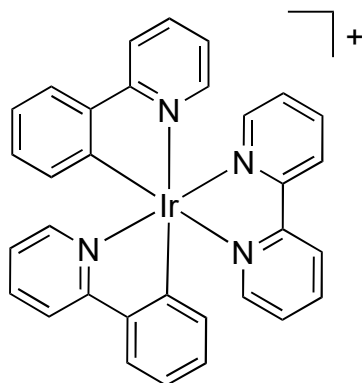


Abb. 19: Heteroleptischer Iridium(III)-Komplex mit cyclometallisierenden Liganden (phenpy).

Liganden des Typs $\widehat{NN}$ stellten dabei Bipyridine, Phenanthroline sowie Diphenylphosphinoethan dar, die Liganden des Typs $\widehat{CN}$ waren cyclometallisierende Liganden basierend auf (deprotoniertem) Phenylpyridin (phenpy) (Abb. 19). Quenching-Experimente zeigten auf, dass die Iridiumkomplexe in einen oxidativen Quenching-Mechanismus involviert waren, da der angeregte Komplex effizienter von $[\text{Co}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ gequenchet wurde als von TEOA. Für alle untersuchten Iridiumkomplexe war die Quantenausbeute für die Wasserstoffproduktion 20 - 37 mal höher als die für $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$.^{38, 143}

Schnell wurde basierend auf diesen Arbeiten erkannt, dass die diskutierten Iridium-Komplexe aufgrund der hohen Ligandenfeldaufspaltung und der somit energetisch sehr hoch liegenden ^3MC -Zustände hervorragend geeignet sind, um mittels Variationen an sowohl den cyclometallisierenden Liganden als auch an den Hilfsliganden systematisch die photo-physikalischen Eigenschaften zu variieren.¹⁴⁴

Im angeregten Zustand ist für diese Komplexklasse ein Triplett-Zustand charakteristisch, der aus einer Durchmischung von MLCT und ligandenzentrierten (LC)-Übergängen resultiert (Abb. 20). Die starke Spin-Bahn-Kopplung fördert dabei das ISC zum ^3T -Zustand. Die Energie dieses Triplett-Zustandes kann durch die Energien der Metall- und insbesondere der Ligandorbitale gezielt beeinflusst werden.¹⁴⁴ Als effizient haben sich Substituenten am Liganden erwiesen, wobei Hilfs- und cyclometallisierender Ligand separat modifiziert werden können.^{144, 145} Für ein einfaches Iridiumsystem bestehend aus zwei cyclometallisierenden

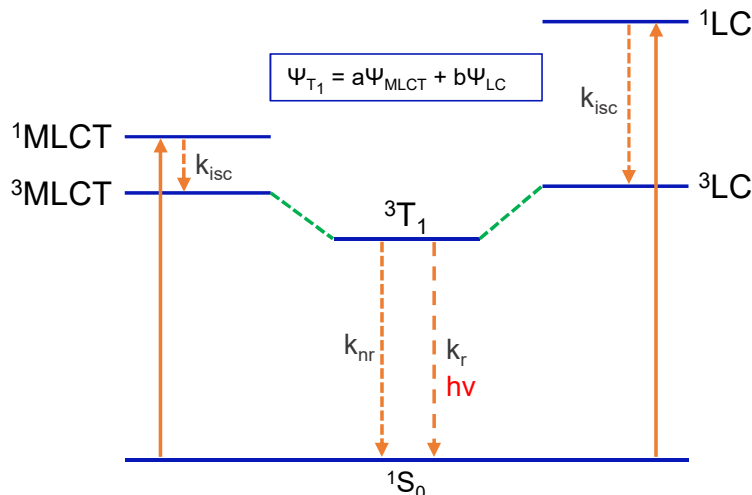


Abb. 20: Angeregter Zustand 3T_1 durch Durchmischung von 3MLCT und 3LC -Übergängen mit den Anteilen a bzw. b (mit Zerfallskonstanten für strahlende (k_r), nicht-strahlende (k_{nr}) sowie ISC-Übergänge (k_{isc})). (Grafik reproduziert¹⁴⁴)

renden $\widehat{CN}$ - Funktionen mit einem Hilfsliganden wie bipy wurden hierzu theoretische Studien auf TD-DFT-Basis durchgeführt. Hier zeigte sich, dass mehrere MLCT-Zustände zugänglich sind, die auf jeweils verschiedene Liganden zurückzuführen sind.¹⁴⁶ Dies wurde durch photophysikalische Studien bestätigt, die die Relaxation nach optischer Anregung ausgehend aus zwei 3MLCT -Zuständen lokalisiert an bipy und an phenpy sowie aus einem 3LC belegen.¹⁴⁷ Im oben genannten Beispiel wird diskutiert, dass LC-Übergänge auf die cyclometallisierenden Liganden zurückzuführen sind, wohingegen der 3MLCT stark durch den Hilfsliganden beeinflusst wird.¹⁴⁴ Damit gilt: Durch gezielte Modifikationen an den verschiedenen Liganden ist es in Iridiumkomplexen in besonderem Maße möglich, den 3T bezüglich der Energie und damit hinsichtlich des Redoxpotentials, der Charakteristik sowie der Lebensdauer gezielt zu beeinflussen.

Folgende Möglichkeiten werden in der Literatur diskutiert: 1.) Vergrößerung des delokalisierten π -Systems resultiert in einer bathochromen Verschiebung der Emission. Modifiziert werden kann sowohl der 3LC und der 3MLCT -Übergang. Alternativ kann die Delokalisation auch durch sperrige Substituenten verringert werden.¹⁴⁴ 2.) Gegenätzlich führt eine gezielte Aufhebung der Delokalisation durch geometrische Verzerrung zu einer Anhebung der LC- / MLCT-Energien. Dies kann jedoch nachteilige Einflüsse auf die Lebenszeiten angeregter Zustände oder die Lumineszenzintensität haben.¹⁴⁴ 3.) Modifikation der Ligandstruktur durch elektronenziehende bzw. -schiebende Gruppen beeinflusst die Ligandenfeldaufspaltung sowie die energetische Lage von HOMO und LUMO.

Beispielsweise wurde der Hilfsligand bipy (siehe Abb 19) ersetzt durch Phenyl-Imidazol-Einheiten.¹⁴⁸ Diese stark koordinierenden NHC-Gerüste heben die HOMO-Energien an, sodass die Emissionsenergien gezielt gesteuert werden können.¹⁴⁹ Durch Funktionalisie-

rung des Phenylrings lassen sich die HOMO-Energien ebenfalls gezielt einstellen, wohingegen die LUMOs hauptsächlich an den Pyridinringen der cyclometallisierenden Liganden lokalisiert sind.¹⁴⁸ Insgesamt zeigen Iridiumsysteme damit interessante Photoeigenschaften. Eine große Einschränkung sind aber die bedenklichen ökonomischen und ökologischen Eigenschaften dieser Edelmetalle, sodass im Folgenden Edelmetall-freie Alternativen diskutiert werden.

1.5.5 Edelmetall-freie Photosensitizer

Die in den vorherigen Kapiteln diskutierten Photosensitizer zeigen zum einen zwar teils hohe photokatalytische Aktivitäten, zum anderen sind sie aber als Edelmetalle ökologisch und ökonomisch bedenklich. Ihre langfristige Verfügbarkeit ist nicht gesichert und ihr hoher Preis samt der sukzessiven Verteuerung macht eine industrielle Anwendung auch auf lange Sicht gemessen an den bisher vergleichsweise niedrigen Aktivitäten unattraktiv. Insbesondere folgende Grafik, die für verschiedene Edelmetalle (Gold, Platin, Palladium, Rhodium) die Preisentwicklung im Vergleich zu Eisen aufzeigt, macht diesen Aspekt eindrucksvoll deutlich (Abb. 21). Es ist klar zu erkennen, dass die gezeigten Edelmetalle

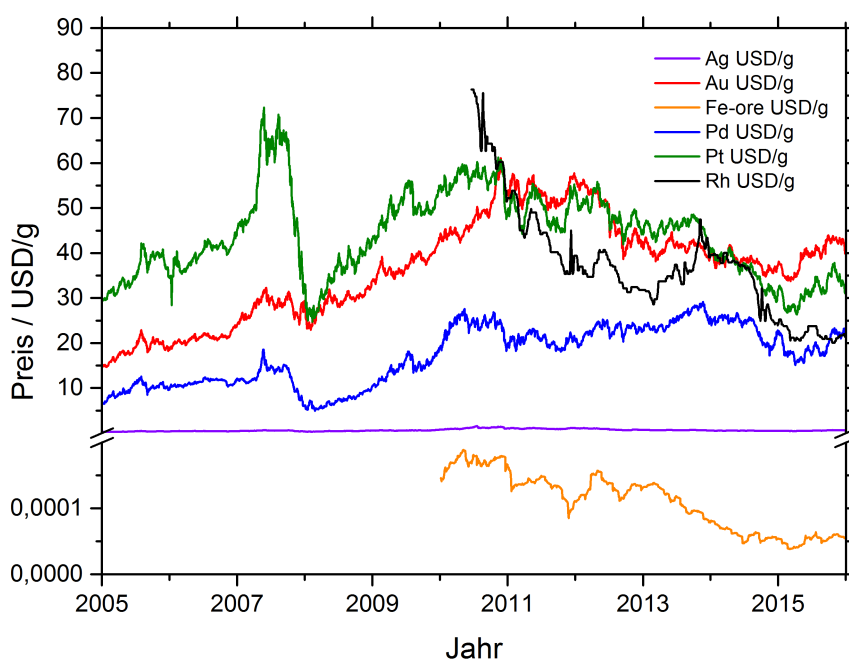


Abb. 21: Kurse einiger bedeutender Katalysatormetalle im Vergleich zu Eisen. (Daten übernommen¹⁵⁰)

etwas um fünf Größenordnungen teurer sind als das einfach verfügbare 3d-Element Eisen. Im Gegensatz zu diesem unterliegen die Handelspreise von Edelmetallen teils großen

Preisschwankungen. Daher ist es durchaus attraktiv, Edelmetall-freie Photosensitizer zu erforschen und gegebenenfalls geringere Aktivitäten in Kauf zu nehmen. Als erste Beispiele gelten hier kupferbasierte Photosensitizer aus der Arbeitsgruppe um Beller.²⁷ Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus allerdings auf Eisen, welches ausführlich im Folgenden diskutiert wird.

1.5.6 Eisen

1.5.6.1 Photophysik Eisen als günstiges und gut verfügbares Element kam bisher nicht als Metallzentrum in Photosensitizern zum Einsatz. Dies ist auf mehrere Charakteristika von Eisenkomplexen zurückzuführen. Zum einen nimmt grundsätzlich die Stabilität von Metallkomplexen mit zunehmender Periode zu, da die d-Orbitale zunehmend weiter aus dem Rumpfelektronenbereich ragen und Valenzelektronencharakter annehmen: Damit wird die Überlappung mit den Ligandorbitalen verstärkt. Folglich sind Eisenkomplexe tendenziell weniger (photo)stabil als zum Beispiel Ruthenium- und Iridiumsysteme. Die Lebensdauer der MLCT-Zustände ist zum anderen bei klassischen Polypyridyl-Komplexen des Eisens zu kurz,¹⁵¹ um einen effizienten Elektronentransfer auf einen Katalysator zu gewährleisten. Beide Verhalten lassen sich exemplarisch im Vergleich von Ruthenium und Eisen mit der bereits diskutierten schwächeren Wechselwirkung zwischen Metall und Ligand und damit geringeren Ligandenfeldaufspaltung in der Reihe $\text{Fe(II)} < \text{Ru(II)} < \text{Ir(III)}$ ¹⁵² im Falle von Eisen verstehen (Abb. 22).¹⁵³

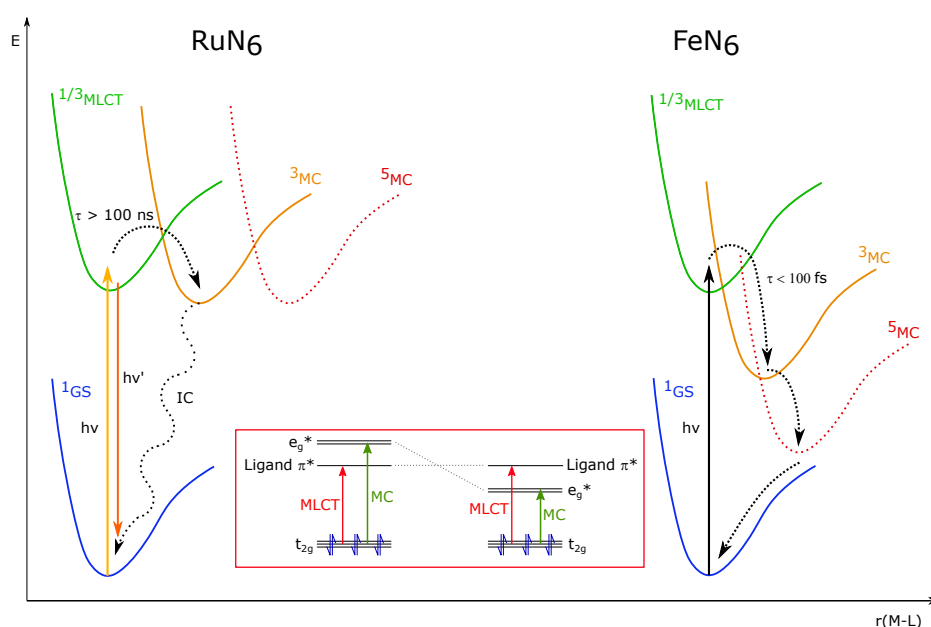


Abb. 22: Vergleich von RuL_6^{2+} und FeL_6^{2+} : Energien der angeregten MLCT- bzw. MC-Zustände. Kasten: Schematisches MO-Diagramm des ^1GS . (Grafik reproduziert¹⁵⁴)

Wesentlich für die Lebensdauer der MLCT-Zustände, die in beiden Fällen aus einem ^1GS populiert werden, ist die energetische Lage der $^3,^5\text{MC}$ -Zustände. Dieser Sachverhalt wurde anhand von Ruthenium in Kap. 1.5.3 bereits erörtert. Diese metallzentrierten Zustände deaktivieren die MLCT-Zustände und fungieren als spin-trap, da sie eine gegensätzliche Lebensdauer verglichen zu der MLCT Zustände aufweisen und aufgrund des ungünstigen Redoxpotentials und des Metall-Charakters keine effiziente Elektronenübertragung zulassen. $^3,^5\text{MC}$ -Zustände entsprechen den beiden möglichen high-spin Zuständen in den Eisenkomplexen, die bei den Elementen der höheren Perioden (Ruthenium, Iridium) energetisch weitaus höher liegen. Liegen diese unter oder auf ähnlicher energetischer Lage zu den MLCT-Potentialtöpfen bzw. zu den Energie-Hyperflächen (PSE, potential energy surface), so kann in Anlehnung an die diskutierten Theorien zur Elektronenübertragung (siehe Kap. 1.5.2.4 bzw. 1.5.2.6) ein Elektronentransfer in die MC-Zustände stattfinden. Dieser ist umso wahrscheinlicher und schneller, je geringer die strukturelle Veränderung wie die Bindungslänge Metall-Ligand auf der Reaktionskoordinate in den high-spin-Zuständen ist. Es ist unmittelbar ersichtlich, dass diese Potentialtöpfe im

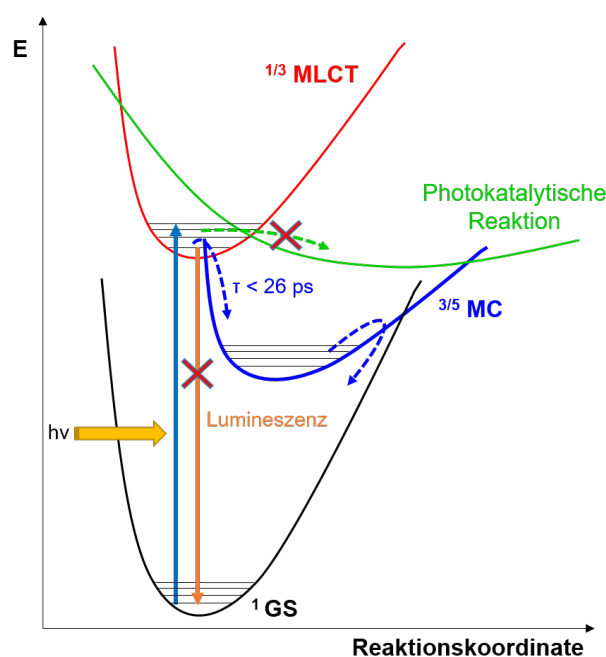


Abb. 23: Photodynamik von typischen Eisen-Photosensitizern.

Fälle von Eisen auf der Reaktionskoordinate deutlich enger beieinander liegen (Abb. 22), was auf die schwächere Metall-Ligand-Bindung und damit den weniger antibindenden Charakter der MC-Zustände zurückzuführen ist. Somit sind die für Eisen benötigten geometrischen Verzerrungen für eine Elektronenübertragung geringer. Gleichzeitig steigt

die Geschwindigkeit des Übergangs mit steigender Potentialdifferenz zwischen beiden Zuständen. Daraus kann eine kürzere Lebensdauer der MLCT-Zustände für Eisenkomplexe im Vergleich zu analogen Rutheniumkomplexen abgeleitet werden. Zusätzlich werden auch grundlegend verschiedene Lumineszenzeigenschaften von Eisen-Komplexen gefunden. Während Ruthenium- und Iridiumkomplexe oftmals intensive Phosphoreszenzbanden bereits bei Raumtemperatur zeigen, wurden für die Komplexe $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{phen})^{2+}$ und $\text{Fe}(\text{terpy})_2^{2+}$ selbst bei etwa $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in Ethanol keine Lumineszenz detektiert.¹⁵² Wie in Abbildung 23 gezeigt wird, sind die schnellen und strahlungslosen Relaxationswege über die metallzentrierten Zustände dafür verantwortlich, die in Konkurrenz zu einer etwaigen Lumineszenz oder einer photochemischen Reaktion stehen. Beispielsweise konnte mittels fs-zeitaufgelöster Röntgen-Fluoreszenzspektroskopie für $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ gezeigt werden, dass der $^1/3\text{MLCT}$ innerhalb von 150 fs in den ^3MC depopuliert wird und anschließend innerhalb von 70 fs in den ^5MC übergeht.¹⁵⁵ Der ^5MC -Zustand ist mit 5 ns dagegen sehr langlebig, da die elektronische Kopplung zur strahlungslosen Desaktivierung in den Grundzustand ineffizient ist. Daher ist eine erneute Anregung des Elektrons nur langsam möglich (spin-trap).

Die Berechnung und theoretische Vorhersage dieser angeregten Zustände mittels TD-DFT ist allerdings komplex. Daher sind einfache, idealerweise mittels günstiger DFT-Berechnungen des Grundzustandes oder spektroskopischer Methoden zugängliche Parameter notwendig, die auf die angeregten Zustände rückschließen lassen. In einfacher Näherung muss der energetische Abstand des LUMOs (dieses führt entspricht vereinfacht einem $^3\text{MLCT}$) und dem niedrigsten e_g^* Orbital (dieses führt zu einem ^3MC) möglichst groß werden.¹⁵⁶ Betrachtet man als Weiterentwicklung dieses Modells anschließend die elektronische Reorganisation im angeregten Zustand gefolgt von der Relaxation der Kerne, so zeigt sich, dass dieser Parameter sehr gut die tatsächliche elektronische Situation der angeregten Zustände widerspiegelt.¹⁵⁷ Je größer die diskutierte Energiedifferenz, umso energetisch höher liegt in erster Näherung der ^3MC -Zustand im Vergleich zum $^3\text{MLCT}$ -Zustand. Insbesondere eine starke energetische Stabilisierung der MC-Zustände ist hier zu verhindern, sodass MC-Zustände weniger effizient als Desaktivierungskanal zur Verfügung stehen.

Ziel bei der Entwicklung aktiver Eisen-Photosensitizer ist es also, MLCT-Zustände energetisch unter den ^3MC -Zustand zu verschieben bzw. komplementär die MC-Zustände stark zu destabilisieren. Ferner ist es notwendig, die Relaxation in die MC-Zustände stark zu verlangsamen, indem die für die Besetzung dieser MC-Zustände notwendige und idealerweise große Strukturänderung verhindert wird.¹⁵⁸

Damit ist klar, dass bei Eisenkomplexen energetisch betrachtet zu hohe MLCT- bzw. relativ dazu zu niedrige MC-Zustände vorliegen. Entsprechend obiger Diskussion erfor-

dert letzteres ein Anheben der e_g^* Orbitale bzw. stark koordinierende Liganden, während ersteres ein Absenken des LUMOs durch π -Akzeptorliganden erfordert. Entsprechende Strategien zur Effizienzsteigerung von eisenbasierten Photosensitizern werden im folgenden Kapitel im Detail diskutiert.

1.5.6.2 Strategien zur Effizienzsteigerung Erste Arbeiten zu Beginn dieser Dissertation auf diesem Gebiet zeigten, dass durch die Einführung von tridentaten Bis-NHC-Liganden die Ligandenfeld-Aufspaltung im Vergleich zu den Terpyridin-Analoga die Lebensdauer des $^3\text{MLCT}$ um den Faktor 100 verlängert werden konnte.¹⁵¹ Diese Strategie wurde zuvor bereits erfolgreich bei Ruthenium-Komplexen eingesetzt (siehe Kapitel 1.5.3). Eine Struktur dieser verzerrt oktaedrischen Komplexklasse ist in Abb. 24 gezeigt. Die beiden äußeren Pyridinringe eines Terpyridins sind jeweils durch klassische NHC-Liganden mit verschiedenen Alkyl-Resten substituiert. Mit Hilfe von TA-Messungen (Transiente

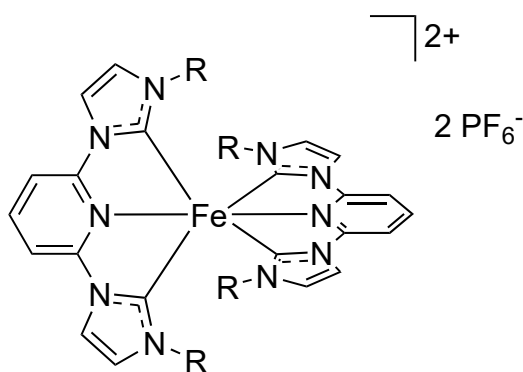


Abb. 24: Tetra-NHC-Komplex von Liu et al. mit R = Me bzw. ^tBu.

Absorption) wurden die Lebensdauern der nicht lumineszierenden MC- und $^3\text{MLCT}$ -Zustände in Abhängigkeit verschiedener Reste R (Me und ^tBu) ermittelt (Abb. 25). Hier zeigte sich anhand der NHC-Bindungslänge die Donorstärke der Liganden, die wiederum unmittelbar die Lebensdauer der $^3\text{MLCT}$ -Zustände beeinflusste: Aus der geringeren sterischen Wechselwirkung der Methylgruppen in 1 im Vergleich zu tert-Butylgruppen in 2 resultierte ein kürzerer Fe-C-Abstand, der wiederum eine signifikant stärkere Anhebung der MC-Zustände zur Folge hatte. Entsprechend Abb. 25 wurde für 1 somit eine $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer von 9 ps gefunden, wogegen in 2 die $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer mit nur 0.3 ps gegenüber 3 mit 0.145 fs nur unwesentlich gesteigert war. Wichtig bei einer Photoanregung ist, dass zwar entsprechend der Spin-Erhaltung zunächst ein $^1\text{MLCT}$ besetzt wird (siehe Abb. 4). Anschließendes ISC in den $^3\text{MLCT}$ erfolgt aber gewöhnlich schnell und oft unterhalb der apparativen Auflösung.

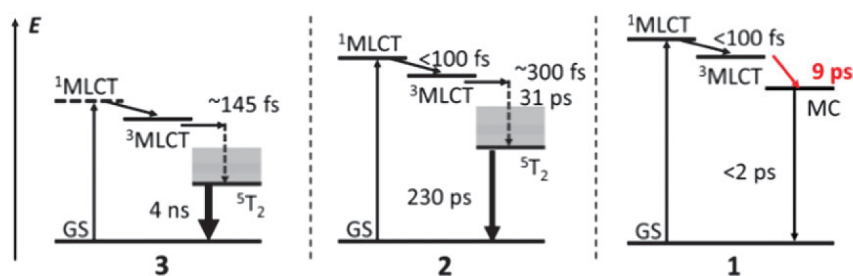


Abb. 25: Photodynamik für Tetra-NHC-Komplexe mit $R = \text{Me}$ (**1**) bzw. $t\text{Bu}$ (**2**) im Vergleich zu einem Bis-Terpy-Komplex (**3**). (Grafik übernommen¹⁵⁹)

Aus Abb. 25 lässt sich ebenfalls das inverse Verhalten der MC-Lebensdauer im Vergleich zur $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer erkennen: Je tiefer der MC-Zustand energetisch liegt, umso eher fungiert er als langlebige spin-trap. In **1** leistet dieser MC-Zustand somit nur einen kleinen Beitrag zur gesamten Abklingzeit und in **3** den einzig signifikanten Beitrag. Im Falle von **1** verläuft die Desaktivierung außerdem ausschließlich über ^3MC -Zustände, wie im Folgenden erläutert wird. In nachfolgenden DFT- und TD-DFT-Berechnungen wurde die experimentell gefundene Anhebung der MC-Zustände theoretisch bestätigt.^{57, 160} Es wurde für **1** gefunden, dass im Gegensatz zu $\text{Fe}(\text{terpy})_2^{2+}$ auf dem Relaxationsweg auf der PES ein ^5MC , der einem klassischen high-spin-Zustand ($S = 2$) entspricht, nicht erreichbar ist. Dieser ist auf der Reaktionskoordinate entsprechend weit zu großen Bindungslängen verschoben, sodass kein ISC von einem ^3MC (hier ist nur ein Elektron in die e_g^* -Orbitale angeregt, der Gesamtspin beträgt somit 1) in einen ^5MC beobachtet wird. Wesentlich ist im Falle von **1** der größere energetische Abstand zwischen $^3\text{MLCT}$ und ^3MC , sodass dieser Abklingweg ineffizienter wird.⁵⁷ Gleichzeitig hat der Abklingweg aus diesem $^3\text{MLCT}$ über den ^3MC -Zustand zurück in den 1 Grundzustand nur eine geringe Energiebarriere, folglich erklärt dies die somit verkürzten Lebenszeiten dieser MC-Zustände.¹⁶⁰ Abb. 26 fasst die Ergebnisse im Vergleich zu einem klassischen Tris-bipy-Komplex des Eisens zusammen. Bemerkenswert ist hier sowohl die Anhebung beider MC-Zustände als auch die besprochene Verschiebung des highspin-Zustandes auf der Reaktionskoordinate. Am Beispiel von Komplex **2** wurde diese Geometrieaufweitung im ^5MC mittels TR-WAX (time-resolved wide angle X-Ray scattering) sichtbar gemacht.¹⁶² Ferner konnte in diesen Untersuchungen erstmal auch die Energie dieses high-spin Zustandes experimentell bestimmt werden. Diese Arbeit von Leshchev et al. zeigt ebenfalls auf, dass die Effizienzsteigerung der neuen NHC-Systeme zum einen auf der energetischen Anhebung der MC-Zustände beruht. Zum anderen bewirken diese stark gebundenen Liganden, dass die high-spin - Zustände auf der Relaxationskaskade teilweise nicht mehr bzw. mit höheren Aktivierungsbarrieren zugänglich werden (siehe auch Kap. 1.5.2.4, Seite 15).

Die eingangs diskutierten Arbeiten von Wärnmark und Sundström zeigten den Kenntnis-

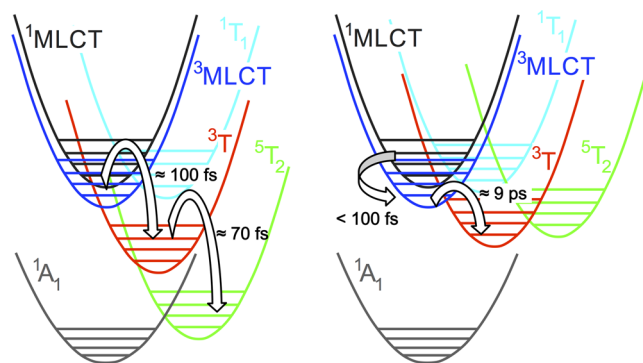


Abb. 26: Photodynamik des Tetra-NHC-Komplexes mit R = Me (rechts) im Vergleich zu einem Tris-bipy-Komplex (links). (Grafik übernommen¹⁶¹)

stand zu Beginn dieser Dissertation. Nachfolgend werden weiterführende Arbeiten diskutiert, die parallel zur Forschung im Arbeitskreis Bauer entstanden sind.

Die diskutierten Komplexe von Liu et al. markierten nur den Beginn der Untersuchung von eisenbasierten Photosensitizern, denn diese Systeme haben aus mehreren Gründen Verbesserungspotential. Zum einen definiert die Ligandenumgebung durch den zu geringen Bisswinkel der Bis-NHC-Liganden keine perfekte Oktaedergeometrie. Daher ist die Überlappung der Ligandorbitale mit den d-Orbitalen am Metall nicht optimal. Zum anderen sind die Bis-NHC-Systeme vergleichsweise schlechtere π -Akzeptoren. Zwar ist die Fähigkeit zur π -Rückbindung für NHC-Liganden im Vergleich zu deren sehr großen σ -Donorfähigkeit nicht vernachlässigbar,¹⁶³ aber dennoch bedeutend geringer als für Polypyridin-Liganden. Die MLCT-Banden der diskutierten NHC-Komplexe sind somit im Vergleich zu Komplexen mit Polypyridylliganden wie bipy, phen oder terpy signifikant hypsochrom verschoben,^{151,164} was insbesondere für die Absorption von Sonnenlicht nachteilig ist. In diesem Zusammenhang stellte die Arbeitsgruppe um Sundström 2015 einen heteroleptischen Eisen(II)-Komplex mit einem bipy-Liganden und zwei mesoionischen 4,4'-Bis(1,2,3-triazol-5-yliden)-Liganden vor (Abb. 27).¹⁶⁵ Durch die Verwendung bidentater Liganden gelang es, eine bessere Oktaedergeometrie zu realisieren, gleichzeitig koordinierten weiterhin 4 NHC-Donorfunktionen. Mesoionische Carben-Liganden sind im Vergleich zu klassischen NHC-Liganden bessere σ -Donoren.¹²⁴ Darüber hinaus besitzen sie moderate π -Akzeptoreigenschaften,^{122,154,165} die der unerwünschten hypsochromen Verschiebung der MLCT-Banden entgegenwirken. Durch gute Akzeptoreigenschaften sowohl der Carben- als auch der Bipyridin-Liganden werden die LUMOs abgesenkt, sodass der gezeigte Komplex eine signifikante Rotverschiebung der MLCT-Banden zeigt. In TA-Experimenten konnte die Lebensdauer des 3MLCT -Zustandes mit 13 ps bestimmt werden. Erneut spielt der 5MC -Zustand keine Rolle bei der Relaxation aus den MLCT-Zuständen, die ausschließlich über den 3MC -Zustand verläuft. Bemerkenswert ist hier das sehr niedrige, kathodisch verschobene Redoxpotential, welches -0.35 V gegen Fc/Fc⁺ beträgt. Das ursprüngliche

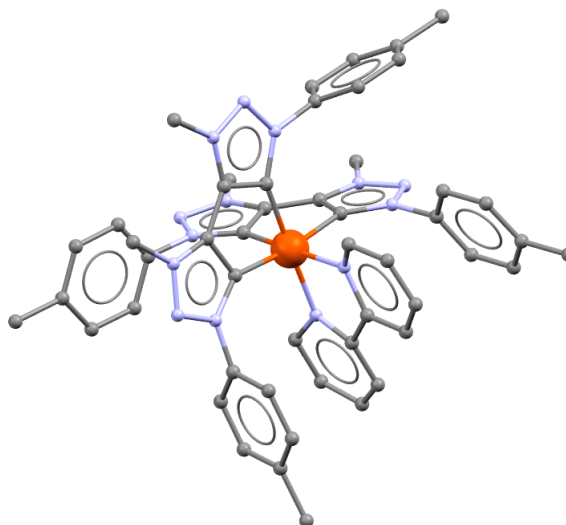


Abb. 27: Heteroleptischer Eisen-Komplex mit mesoionischen 4,4'-Bis(1,2,3-triazol-5-yliden)-Liganden (Kation ohne Wasserstoffatome, Anionen und Lösemittelmoleküle, CCDC 1018263¹⁶⁶); orange: Eisen, violett: Stickstoff, grau: Kohlenstoff.

NHC-System von Liu et al. zeigte 0.31 V.¹⁵¹ Kritisch betrachtet erschwert diese Tatsache die Regenerierung des Grundzustandes in einer photo-elektrochemischen Anwendung durch gewöhnliche Opferreduktanzien;¹⁶⁷ zusätzlich erhöht sich die Reaktivität solcher Systeme gegenüber Oxidationsmitteln.

Eine ähnliche Strategie zur Etablierung heteroleptischer Komplexe verfolgte die Arbeitsgruppe um Gros, die parallel zu dieser Dissertation einen heteroleptischen NHC-Komplex basierend auf tridentaten Liganden synthetisierte. Hierzu wurde ein Bis-NHC-Ligand ähnlich zu Abb. 25 mit 4'-(4-Pyridyl)-2,2':6',2''-Terpyridin kombiniert.¹⁶⁸ Hier bewirkt die Koordination des Polypyridyl-Liganden analog eine signifikante Rotverschiebung der UV-Vis-Banden. Eine Verstärkung dieses Effektes wurde durch die anschließende Protonierung des terminalen Stickstoffatoms beobachtet, im Einklang mit den dadurch erhöhten π -Akzeptoreigenschaften des mittleren Pyridinrings. Allerdings wurden die photophysikalischen Eigenschaften einschließlich der Photodynamik der angeregten Zustände nicht näher beschrieben. Basierend auf dem in Abb. 24 gezeigten homoleptischen Komplex stellten Gros et al. eine neue Strategie vor, um die Lebensdauer der ³MLCT-Zustände zu verlängern.¹⁵⁸ Hierzu wurden in 4-Position des zentralen Pyridinrings Carboxylgruppen angebunden (Abb. 28). Diese funktionelle Gruppe führte zu einer starken Stabilisierung des ³MLCT (siehe Kap. 1.5.6.1) und damit zu einem stärker ausgeprägten charge-transfer-Charakter.¹⁶⁷ Wird die Carboxylgruppe dagegen deprotoniert, verringert sich die Lebensdauer im Einklang mit den schlechteren Elektronen-Akzeptoreigenschaften dieser funktionellen Einheit. Bei Einführung der Carboxylgruppe blieb der ³MC-Zustand dagegen unverändert. Die stark vergrößerte Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen

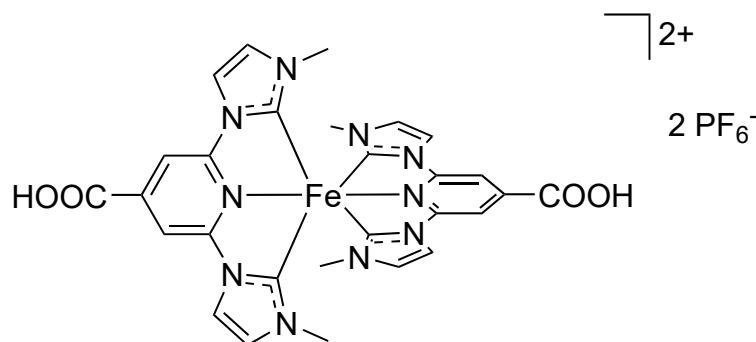


Abb. 28: Homoleptischer Eisen-Komplex der Arbeitsgruppe Gros mit Carboxylgruppen im Rückgrad.¹⁵⁸

und die somit reduzierte elektronische Kopplung des Liganden mit dem Eisenzentrum führte zu einer Lebensdauer des $^3\text{MLCT}$ von 16 ps. Diese Verbesserung ging einher mit einer bathochromen Verschiebung der MLCT-Banden. Durch die bessere π -Rückbindung wurde eine Vergrößerung des Redoxpotentials von 0.80 V auf 0.85 V vs. SCE beobachtet. Die verbesserte Delokalisierung des angeregten Elektrons auf den Liganden war von essentieller Bedeutung für die anschließende Anbindung von TiO_2 . Dies stellte erstmals eine erfolgreiche Anwendung solcher Photosensitizer in einer DSSC (dye-sensitized solar cell) dar, wenn auch mit einem geringen Photostrom von 0.41 mA cm^{-2} . Fast zur gleichen

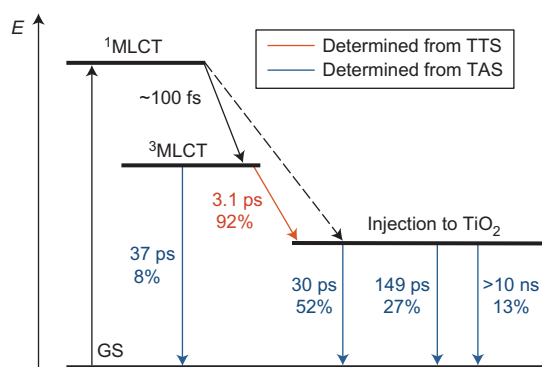


Abb. 29: Jablonski-Termschema für die Elektroneninjektion in TiO_2 . (Grafik übernommen¹⁶⁹)

Zeit veröffentlichte die Arbeitsgruppe um Wärnmark das identische Eisen-NHC-System. Auch hier erfolgte die Anbindung an TiO_2 über Carboxylgruppen. Im Gegensatz zu den Arbeiten von Gros belegen die Autoren eine Elektroneninjektion in TiO_2 mit einer Effizienz von 92 %.¹⁷⁰ Das in Abb. 29 gezeigte Jablonski-Schema fasst die Erkenntnisse aus EPR, TA-Messungen und Transienter Terahertz-Spektroskopie zusammen. Insbesondere werden aus diesen verschiedenen spektroskopischen Untersuchungen anteilige Abklingwe-

ge berechnet, was durchaus auch Kritik an dieser Arbeit rechtfertigt. Demnach wird ein Großteil (92 %) der angeregten Elektronen im $^3\text{MLCT}$ -Zustand in TiO_2 injiziert. Hier rekombinieren diese Elektronen mit stark unterschiedlichen Zeitkonstanten (30 ps bis 10 ns) über verschiedene Pfade in den Grundzustand. Bemerkenswert ist die vergleichsweise hohe Zeitkonstante von 37 ps für die direkte Rückkehr in den Grundzustand. Diese wurde nach Crafting auf Al_2O_3 -Nanofilmen ermittelt und ist signifikant höher als die Zeitkonstante in Lösung (18 ps). Allerdings macht dieser Zerfallsweg nur etwa 8 % aus, 92 % der $^3\text{MLCT}$ -Besetzung relaxieren demnach auf TiO_2 . Die Autoren schlussfolgern aber aus ihren Untersuchungen, dass neben langlebigeren MLCT-Zuständen auch die Verlangsamung der Rekombinationsprozesse von herausragender Bedeutung ist, um diese Systeme effizient nutzbar zu machen: Die Relaxation im TiO_2 -Gerüst erfolgt zu 52 % auf einer zweistelligen ps-Zeitskala.

Als Weiterentwicklung der diskutierten Systeme wurden in einer Folgearbeit die Imidazolinheiten der Carboxyl-substituierten Komplexe durch Benzimidazole ersetzt (Abb. 30). Mit einer Lebensdauer von 26 ps wurde 2016 damit ein neuer Rekord für die Lebens-

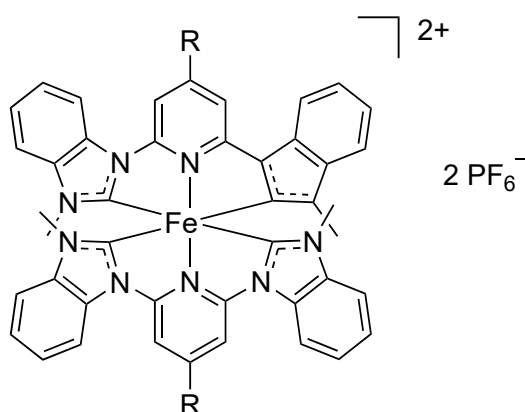


Abb. 30: Homoleptischer Eisen-Komplex der Arbeitsgruppe Gros auf Benzimidazol-Basis mit $\text{R} = \text{COOH}$ oder H .¹⁶⁷

dauer des $^3\text{MLCT}$ in Lösung aufgestellt.¹⁶⁷ Benzimidazol-2-yliden wird zwar gegenüber Imidazol-2-yliden eine schwächere σ -Donorstärke zugeordnet.¹⁷¹ Ziel war es aber, durch eine vergrößerte Delokalisierung in den Benzimidazol-Einheiten die MLCT-Banden energetisch abzusenken. Damit gelang es TD-DFT-Berechnungen zur Folge im Carboxyl-substituierten Komplex (Abb. 30) erstmals, den $^3\text{MLCT}$ Zustand energetisch unter den ^3MC -Zustand zu verschieben und damit die typische Reihenfolge der angeregten Zustände umzukehren. Allerdings muss diskutiert werden, ob standardmäßige TD-DFT-Berechnungen geeignet sind, die angeregten Zustände dieser Systeme adäquat zu beschreiben. Es ist zu

erwähnen, dass diese Verlängerung der Lebenszeiten gelang, ohne das Redoxpotential im Vergleich zum ursprünglichen Tetra-NHC-System (Abb. 24, Seite 36) drastisch zu erniedrigen.¹⁶⁷ Vielmehr war das Redoxpotential des unsubstituierten Komplexes ähnlich dem eines klassischen $\text{Fe}(\text{terpy})_2^{2+}$. Dies ging einher mit einer hypsochromen Verschiebung der Carben-Eisen-MLCT-Banden im Vergleich zu klassischen Tetra-NHC-Komplexen. Dieser Sachverhalt kann mit der schwächeren σ -Donorstärke und der erwartungsgemäß stärkeren π -Rückbindung durch das elektronenziehende Rückgrat in Benzimidazol-2-ylidenen im Vergleich zu Imidazol-2-ylidenen in Einklang gebracht werden, die zu einer deutlich verringerten Elektronendichte am Eisen bzw. zu energetisch niedrigeren t_{2g} -Orbitalen führen. Gleichzeitig führt die stärkere Delokalisation durch die Benzimidazole zu geringfügig niedrigeren MLCT-Energien, die ursächlich sind für deren lange Lebenszeit.

Im Jahr 2017 wurden die besprochenen Konzepte durch die schwedische Arbeitsgruppe um Wärnmark und Sundström fortgeführt. Hier wurden erneut mesoionische Carbene als Liganden eingesetzt. Durch die Koordination von insgesamt sechs starken Donorfunktionen in drei bidentaten Liganden wurde auch durch die fast perfekte Oktaedergeometrie ein so starkes Ligandenfeld induziert, dass durch das erniedrigte Redoxpotential ($E_{1/2} = -0.58 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$) der entsprechende Eisen(III) - Komplex in low-spin - Konfiguration erhalten wurde, obwohl die Synthese ursprünglich von einem Eisen(II)-Precursor ausging.¹⁷² Dementsprechend wird das Elektron optisch in einen $^2\text{LMCT}$ -Zustand angeregt, der formal $[\text{Fe}^{II}(\text{MIC}^+)(\text{MIC})_2]^{3+*}$ entspricht (MIC = mesoionisches Carben, Abb. 31).¹⁷³ Diese Übergänge sind analog zu den MLCT-Übergängen sowohl Laporte- als auch

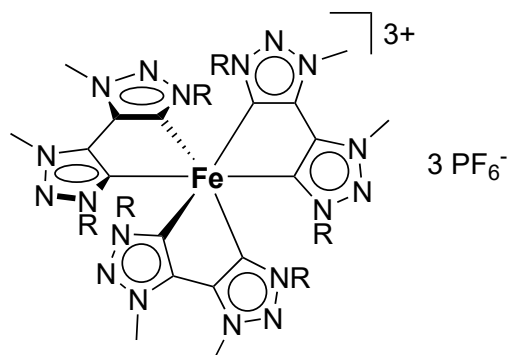


Abb. 31: Homoleptischer Eisen-Komplex auf Basis von 3,3'-Dimethyl-1,1'-bis(p-toloyl)-4,4'-bis(1,2,3-triazol-5-yliden), mit R = p-Toluol.¹⁷²

Spin-erlaubt und demnach vergleichsweise intensiv. Im direkten Vergleich mit klassischen $\text{Fe}(\text{II})$ -NHC-Komplexen erweisen sich die Extinktionskoeffizienten allerdings um den Faktor 10 verringert. Dennoch zeigt dieser Komplex eine LMCT-basierte Photolumineszenz auch bei Raumtemperatur, die für Eisensysteme bisher einmalig ist. Zusätzlich ist die

LMCT-Lebensdauer mit 100 ps im Vergleich zu den oben diskutierten Systemen sehr lang, sodass auch effiziente photokatalytische Anwendungen möglich scheinen.¹⁵³ Die berechneten Potentialkurven dieses Systems erläutern diese Beobachtungen, da die metallzentrierten Zustände $^4/6\text{MC}$ auf der Reaktionskoordinate weit verschoben sind und ein ISC in diese Zustände mit höherem Spin nicht auftritt.

Allerdings ist diskussionswürdig, inwiefern ein am Metall zentrierter, niedrig-energetischer angeregter Zustand, wie er durch die Anregung in einen LMCT auftritt, als effektiver Elektronenüberträger agieren kann.¹⁷⁴ In einer kürzlich erschienenen Folgearbeit wurde der diskutierte Eisen(III)-Komplex chemisch mit Dithionit reduziert; der so erhaltene, überaus luftempfindliche Eisen(II)-Komplex zeigte eine Rekordlebensdauer des MLCT-Zustandes von 528 ps.¹⁷⁵

Zusammengefasst zeigen bisherige Arbeiten, dass starke σ -Donoren durch das verstärkte Ligandenfeld MC-Zustände energetisch anheben. Gleichzeitig werden dadurch die MC-Zustände auf der Reaktionskoordinate zu größeren Bindungslängen verschoben, sodass diese in der Relaxationskaskade kinetisch nicht mehr zugänglich sind. Allerdings wird durch diese Donorliganden das Redoxpotential des Fe(II)/Fe(III)-Übergangs erniedrigt, sodass die erhaltenen Komplexe teilweise nicht mehr in der Oxidationsstufe +II isoliert werden können. Daher ist die Kombination mit π -Akzeptoren sinnvoll, die komplementär die MLCT-Energien absenken und zugleich das diskutierte Redoxpotential anheben. In jedem Fall muss eine ausreichend große Nullpunktsenergie $\tilde{E}_{00}$ gewährleistet werden, um einen effizienten Elektronentransfer zu gewährleisten.

Die bisher diskutierten Systeme stellten aufgrund der starken Donorliganden low-spin Komplexe dar. Durch den Einsatz von Chlorosubstituenten in 6- und 6''-Position des Terpyridins waren in der Arbeitsgruppe von Damrauer et al. high-spin Komplexe zugänglich.¹⁷⁶ Durch optische Anregung wurde ein $^5/7\text{MLCT}$ -Zustand populierte, dessen Lebensdauer 16 ps beträgt. In einer Folgearbeit wurde systematisch der Einfluss verschiedener Halogene (Fluorid, Chlorid und Bromid) untersucht. Es wurde demonstriert, dass mit steigendem sterischen Anspruch die Lebensdauer des MLCT auf 17.4 ps gesteigert werden konnte. Bei Verkleinerung des Substituenten hin zu Fluorid nahm dagegen das spin-crossover Verhalten zu: Da bei Raumtemperatur eine Mischung aus high-spin und low-spin vorlag, war durch selektive optische Anregung sowohl der $^1\text{MLCT}$ als auch der diskutierte $^5\text{MLCT}$ zugänglich.¹⁷⁷ In dieser Publikation wurden auch die angeregten Zustände detailliert charakterisiert: Die high-spin MLCT-Zustände waren bezüglich der metallzentrierten Zustände zu größeren Änderungen auf der Reaktionskoordinate verschoben. Durch den

steigenden sterischen Anspruch der Substituenten wurde dabei die Aktivierungsbarriere für eine strahlungslose Relaxation erhöht, da sowohl die Krümmung der Potentialtöpfe als auch die Energie der MC-Zustände angehoben wurde.

Insgesamt wurden in diesem Kapitel damit eine Vielzahl von Strategien vorgestellt, die helfen können, die Photoeigenschaften von Eisenkomplexen zu verbessern. So unterschiedlich die Ansätze auch waren, allen gemeinsam sind diverse Methoden der Charakterisierung, die Einblicke geben in die physikochemischen und photophysikalischen Eigenschaften. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Techniken werden im folgenden Kapitel diskutiert.

2 Methoden der physikochemischen und photophysikalischen Charakterisierung

2.1 Röntgenspektroskopie

Der Arbeitskreis Bauer hat sich auf die Untersuchung chemischer Systeme mittels moderner Methoden der Röntgenspektroskopie spezialisiert. Viele der Methoden sind auch im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz gekommen und sollen dementsprechend kurz erläutert werden.

Bei der Röntgenspektroskopie wechselwirkt Röntgenstrahlung bzw. ein Röntgenphotonen mit einer gelösten oder festen Probe. Dabei sind mehrere Prozesse denkbar, beispielsweise die Streuung dieser Photonen oder bei geeigneter Energie auch die Absorption durch spezifische Elemente der Probe. Die Absorptionswechselwirkung des Photons mit dem Element einer Probe zeigt folgende Grafik auf:

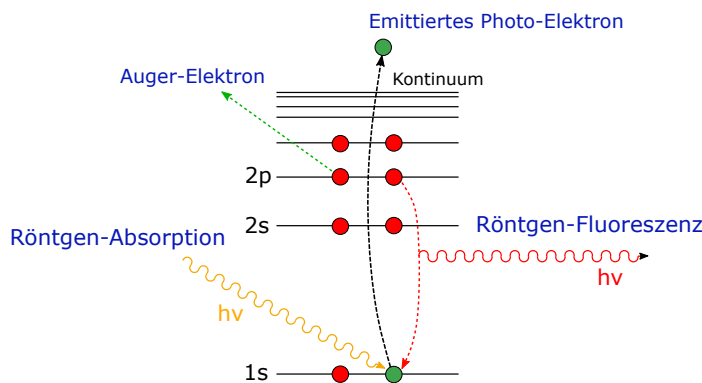


Abb. 32: Wechselwirkung eines Röntgenphotons mit dem Element einer Probe. Die daraus resultierenden Methoden der Detektion sind eingezeichnet.

Durch die Einstrahlung eines Röntgenphotons wird ein Elektron entweder in unbesetzte Orbitale angeregt oder nach Überschreiten des Kontinuums durch Photoionisation aus dem Atom entfernt. Basierend auf dem Gesetz von Lambert und Beer (Gleichung 2.4, Seite 49) wird durch die Absorption die Intensität der Röntgenstrahlung hinter der Probe abgeschwächt. Das Absorptionsvermögen eines Elements ist dabei sehr unterschiedlich und hängt sowohl von der Kernladungszahl Z , der Atommasse A , der Dichte ρ und von der Strahlungsenergie E ab (Gleichung 2.1).¹⁷⁸

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3} \quad (2.1)$$

Ein Transmissionsspektrum kann in der Praxis erhalten werden, indem durch Ionisationskammern vor und nach der Probe entsprechend die Intensität der Röntgenstrahlung gemessen wird. Alternativ kann auch orthogonal zur Einstrahlrichtung der Röntgenquelle ein Fluoreszenzsignal gemessen werden, das durch das Relaxieren von Elektronen aus höheren Energieniveaus auf das vakante Energieniveau entsteht.

Prinzipiell sind die Transmissions- und Fluoreszenzspektren vergleichbar, da die Fluoreszenzintensität mit der Anzahl der vakanten Energieniveaus variiert, die wiederum von der Übergangswahrscheinlichkeit durch die Absorption des Röntgenphotons abhängt. Dieses Messverfahren bietet sich insbesondere für verdünnte (meist gelöste) Proben an, da hier keine Eigenabsorption zu erwarten ist und die Signalstärke die der Transmissionsmessung übersteigt. Eine dritte Methodik stellt die Detektion von Auger-Elektronen dar. Hier wird die freiwerdende Energie nicht als Photon abgegeben, sondern als Elektron mit definierter kinetischer Energie. Dieses Prinzip soll hier aber nicht näher erläutert werden.

Betrachtet man die Energieniveaus eines Atoms, ergeben sich grundsätzlich mehrere Möglichkeiten, Absorptions- bzw. Emissionsspektren zu messen (Abb. 33). Dabei werden die Energieniveaus des betrachteten Atoms entsprechend der jj -Spin-Bahn-Kopplung für vorzugsweise schwere Atome aufgespalten. Der Absorptionsübergang bzw. die Absorptionskante wird nach dem Hauptenergieniveau bezeichnet, aus dem das Elektron angeregt wird (K, L, M etc.). Dementsprechend werden dann die Emissionslinien deklariert, die durch das Zurückfallen von Elektronen aus höheren Energieniveaus auf diese vakanten Positionen entstehen (K-, L_I -, L_{II} -, L_{III} -, ... Serien). Nach der Siegbahn-Notation werden die einzelnen Linien außerdem nach den (durch die Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen) Ausgangsniveaus bezeichnet (Abb. 33). Beispielsweise resultiert die K_α Emission aus dem L-Niveau und ist zur Doppellinie aufgespalten ($K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$).¹⁷⁹

Betrachtet man einen Absorptionsvorgang an einer definierten Kante, ergibt sich daraus ein charakteristisches Spektrum (Abb. 34).

Dieses wird typischerweise in drei Hauptbereiche unterteilt, nämlich die Prepeak-Region

mit der angrenzenden XANES-Region (X-Ray Absorption Near Edge Structure) und den EXAFS-Bereich (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). XANES und EXAFS werden in den folgenden Kapiteln erörtert.

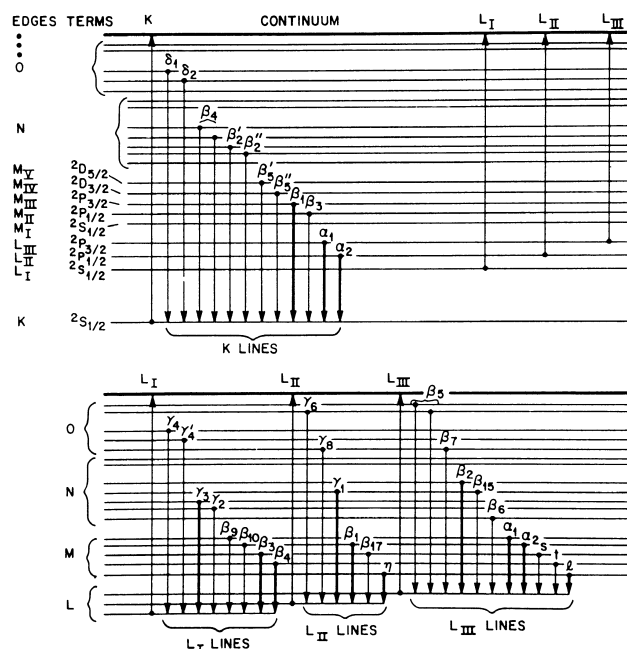


Abb. 33: Verschiedene Absorptionskanten mit den daraus resultierenden Emissionslinien. (Grafik übernommen¹⁸⁰)

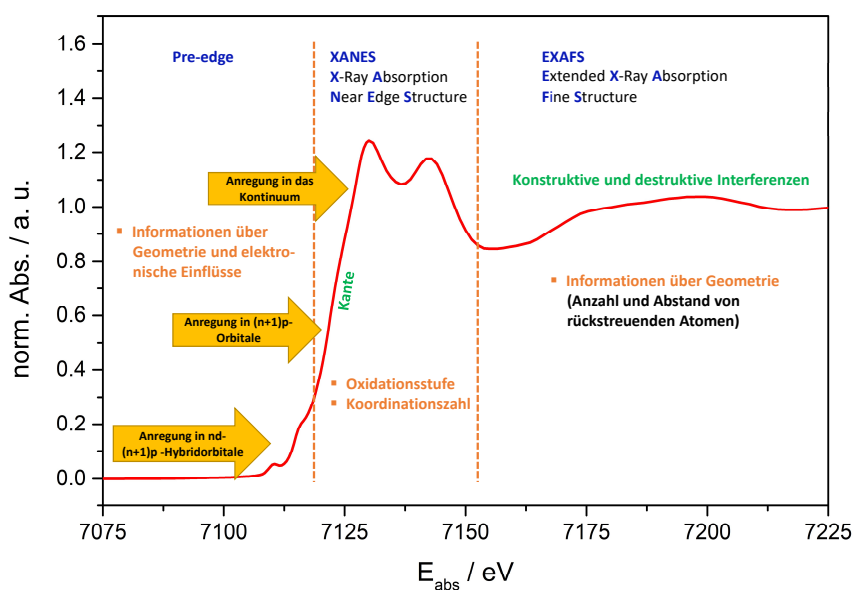


Abb. 34: Verschiedene Absorptionskanten mit den daraus resultierenden Emissionslinien.

2.1.1 XANES

Der Prepeak-Bereich, welcher genauso wie die Kante selbst mit XANES untersucht wird, liefert Informationen über die Geometrie und die elektronischen Eigenschaften des untersuchten Atomkerns. Hier werden in erster Näherung Elektronen in die d-Orbitale des Atoms angeregt. Entsprechend der Laporte-Regel (Kap. 2.2) sind diese Übergänge eigentlich verboten und folglich erscheinen z.B. in oktaedrischen Verbindungen quasi keine Prepeaks. In Koordinationsumgebungen mit geeigneter Symmetrie (z.B. Tetraeder) kann dagegen eine Hybridisierung dieser nd-Orbitale mit den (n+1)p-Orbitalen auftreten. Da der Übergang in diese Hybridorbitale nun erlaubt ist, ist der Prepeak deutlich intensiver. Damit geben die Prepeaks Hinweise auf die Koordinationsgeometrie eines Elements und damit auch auf dessen Energieniveau.

Im Bereich der Kante (XANES-Bereich) finden die Anregungen dagegen konform mit der Laporte-Regel in die (n+1)p-Orbitale statt; der Kantensprung resultiert im weiteren Verlauf dann aus einer Anregung in das Kontinuum (vergl. Abb. 33). Im Allgemeinen ist die Lage der Kante bei vergleichbarer Ligandumgebung charakteristisch für die Oxidationsstufe eines Elements, da diese mit steigender Oxidationszahl im Einklang mit der stärkeren Kontraktion der Energieniveaus zu höheren Energien verschoben wird.

Wird die XANES-Spektroskopie in hoher Auflösung mit Fluoreszenz-Detektion (HERFD-XANES, HERFD = high energy resolution fluorescence detected) durchgeführt, ergibt sich daraus ein detailliertes Bild der unbesetzten MOs (LUMOs). Insbesondere durch die theoretische Berechnung dieser Spektren mit TD-DFT können einzelne Features im XANES den entsprechenden Übergängen zugeordnet werden.

2.1.2 EXAFS

Nach dem Kantensprung findet sich mit steigender Energie der EXAFS-Bereich. Im Falle eines isolierten Atoms würde der Absorptionskoeffizient entsprechend Gleichung 2.1 mit steigender Energie abfallen. Wird das freigesetzte Photoelektron als Welle beschrieben, so wird diese aber an Nachbaratomen zurückgestreut. Durch konstruktive oder destruktive Interferenz mit den Wellen der emittierten Photoelektronenwellen entstehen charakteristische Oszillationen im EXAFS-Spektrum. Zur Beschreibung wird eine EXAFS-Funktion wie folgt definiert:¹⁷⁹

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_o(E)}{\mu_o(E)} \quad (2.2)$$

Auf Basis dieser Gleichung kann ein EXAFS-Spektrum grundlegend wie folgt ausgewertet werden:

- Zur Datenauswertung wird zunächst der Prepeak-Bereich, üblicherweise mit ein Victoreen-Spline subtrahiert.¹⁸¹
- Entsprechend Gleichung 2.2 erfolgt dann die Subtraktion des Atomuntergrunds $\mu_o(E)$, der anschaulich dem Absorptionskoeffizienten eines Atoms in der entsprechenden Umgebung entspricht, bei dem die Effekte des Nachbaratoms ausgeblendet sind.¹⁸¹ So können die niederfrequenten Oszillationen des Atomuntergrunds von den hochfrequenten EXAFS-Oszillationen getrennt werden. Zuletzt erfolgt eine Normierung auf eben $\mu_o(E)$.
- $\chi(E)$ wird im Anschluss in Abhängigkeit des Wellenvektors k (Kreiswellenzahl) dargestellt. Anschließend wird beispielsweise mit k^3 gewichtet, um die Oszillationen bei großen k -Werten zu verstärken.
- Anschließend erfolgt eine Anpassung an ein theoretisches Modell. Im Arbeitskreis Bauer wird hierzu EXCURV98^{182,183} verwendet, welches $\chi(k)$ hinsichtlich einer radialen Verteilungsfunktion als sinusförmige Welle mit folgender EXAFS-Formel beschreibt:

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2(k) F_j(k) \int P_j(r_j) \frac{e^{-2r_j/\lambda}}{kr_j^2} \sin[2kr_j + \delta_j(k)] dr_j \quad (2.3)$$

Enthalten sind hier in vereinfachter Betrachtung j Schalen im Abstand r_j zum Zentralatom mit den elementspezifischen Rückstreu-Amplituden F_j . Durch die e -Funktion wird eine Dämpfung der Funktion beschrieben, die inelastischen Streuprozessen und der freien Weglänge des Photoelektrons geschuldet ist.

- Mit einer Fourier-Transformation in den R -Raum wird $\chi(k)$ als radiale Verteilungsfunktion dargestellt. So können die Anzahl der verschiedenen Rückstreuer in ihrem spezifischen Abstand zum untersuchten Atom ermittelt werden, sodass sich zumindest für die ersten Schalen um das untersuchte Atome ein detailliertes Bild über die chemische Umgebung ergibt.

Mit EXAFS können somit selektiv verschiedene Elemente einer Probe untersucht werden, da die Absorptionskanten verschiedener Elemente oft energetisch so weit separiert sind, dass die EXAFS-Bereiche nicht überlappen.¹⁸⁴ Dabei können wie in der XANES-Spektroskopie sowohl feste Proben als auch gelöste Proben untersucht werden, sodass bei genügender Konzentration auch *in-situ* - Messungen zur Untersuchung katalytisch aktiver Spezies zugänglich werden.

2.1.3 XES

Während die HERFD-XANES-Spektroskopie erlaubt, die LUMOs zu charakterisieren (siehe Kap. 2.1.1), ist es mit VtC-XES (valence-to-core X-ray emission spectroscopy) analog möglich, die besetzten Orbitale (HOMOs) zu untersuchen. Abbildung 35 zeigt diesen Sachverhalt vergleichend auf. Dabei wird die Emission untersucht, die aus dem Relaxieren von

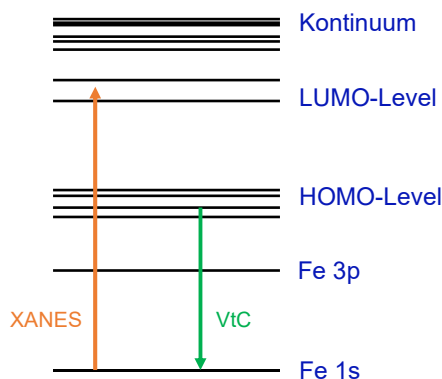


Abb. 35: Anfangs- und Endzustände für XANES und VtC-XES.

Elektronen aus den HOMO-Zuständen in das leere 1s-Orbital resultiert. Ähnlich wie bei XANES diskutiert, kann eine Interpretation der Spektren durch Vergleich mit Rechnungen (hier auf DFT-Basis) erfolgen.

2.2 UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektroskopie ist ebenso wie die diskutierten Röntgenmethoden eine Elektronenspektroskopie, mit der die Absorption von UV- bzw. sichtbarer Strahlung (ca. 200 nm bis 800 nm) durch ein Chromophor untersucht wird. Hierbei werden Elektronen in höhere, unbesetzte Molekülorbitale angeregt. Durch diese Absorption wird bei einer gegebenen Wellenlänge die Intensität des eingestrahnten Lichtes abgeschwächt. Wesentlicher Zusammenhang zur Interpretation von UV-Vis-Spektren bzw. deren Banden in verdünnter Lösung ist erneut das Gesetz von Lambert und Beer:

$$E_{\bar{\nu}} = \log \left(\frac{I_o}{I} \right)_{\bar{\nu}} = \epsilon_{\bar{\nu}} c d \quad (2.4)$$

$E_{\bar{\nu}}$ wird als Extinktion bzw. Absorbanz bezeichnet und mathematisch durch den dekadischen Logarithmus von I_o (monochromatisches Licht, welches in die Probe eindringt)

dividiert durch I (austretendes Licht) beschrieben. Apparativ arbeiten viele Spektrometer als Zweistrahlgerät: Hinter der Probenküvette wird I gemessen und hinter einer mit Lösemittel gefüllten Referenzküvette parallel dazu I_o , sodass die Einflüsse durch die Küvette und das Lösemittel minimiert werden.

Die Probe hat dabei die Konzentration c und die Schichtdicke d . Der wellenzahlabhängige Faktor $\epsilon_{\tilde{\nu}}$ ist der molare Extinktionskoeffizient. In einem typischen Absorptionsspektrum wird dieser gegen die Wellenzahl oder die Wellenlänge aufgetragen. Augenscheinlich können die Extinktionskoeffizienten für verschiedene elektronische Übergänge einen großen Wertebereich einnehmen. Dieses Verhalten lässt sich mit Hilfe der Quantenmechanik verstehen:

Aus Fermi's Goldener Regel kann für die Übergangswahrscheinlichkeit von einem elektronischen Grundzustand Ψ_1 in einen elektronisch angeregten Zustand Ψ_2 folgender Zusammenhang gefunden werden:

$$W_{1 \rightarrow 2} = A \left(\int \Psi_1 \hat{\mu} \Psi_2 d\tau \right)^2 \rho(\nu) \quad (2.5)$$

Das Integral, welches neben den am Übergang beteiligten Wellenfunktionen auch noch einen Dipolmomentoperator enthält, wird auch als Übergangsmoment $\mu_{1,2}$ bezeichnet. Es erlaubt die Herleitung von Auswahlregeln, da mit dem Verschwinden des Integrals der Übergang als verboten bezeichnet wird. Zum einen gilt das Prinzip des Spinerhalts; nur Übergänge zwischen Zuständen mit gleichem Spin sind erlaubt. Da beide Wellenfunktionen einer Symmetrie unterliegen, lassen sich ferner Symmetrierauswahlregeln ableiten. Hier gilt, dass der Integrand invariant unter sämtlichen Symmetrieoperationen des Moleküls sein muss. Als Spezialfall für Moleküle mit Inversionszentrum gilt die Laporte-Regel, nach der sich die Parität des angeregten Zustandes von der des Grundzustandes bei erlaubten Übergängen unterscheidet. In einigen Fällen wird dieses Verbot aufgeweicht durch die Tatsache, dass Molekülschwingungen die Symmetrie des Moleküls erniedrigen können. Ferner gilt das Überlappingsverbot, das anschaulich gesprochen eine gute Überlappung von Ausgangs- und End-MO fordert. Dies ist auch die Erklärung für die relativ schwachen Charge-Transfer-Banden in metallorganischen Komplexen.

In einigen Fällen können elektronische Übergänge durch Schwingungsübergänge überlagert werden (vibronische Übergänge). Diese Übergänge basieren auf dem so genannten Franck-Condon-Prinzip, nach dem analog zur Born-Oppenheimer-Näherung die vergleichsweise schweren Atomkerne ihre Position während der schnellen Elektronenprozesse prinzipiell unverändert lassen. Daher ist der vertikale Übergang am wahrscheinlichsten, es wird eine

Schwingungsprogression mit verschiedenen Intensitäten beobachtet.¹⁸⁵

$$\mu_{1,2} = \mu_{1,2}^{elek} \int \Psi_{\nu_1} \Psi_{\nu_2} d\tau \quad (2.6)$$

Mit Gleichung 2.5 kann das Übergangsmoment bei der quantenmechanischen Erklärung dieses Phänomens unter Trennung der Wellenfunktion in eine Kernwellenfunktion Ψ_{ν} , die die Schwingung des Moleküls beschreibt, und in eine elektronische Wellenfunktion Ψ_e weiter separiert werden. Das in Gleichung 2.6 gezeigte Überlappungsintegral wird nach Quadrieren auch als Franck-Condon-Faktor bezeichnet. Als Bedingung für einen intensiven vibronischen Übergang müssen sich folglich die Schwingungsfunktionen von Ausgangs- und Endzustand möglichst gut überlappen. Eine unmittelbare Konsequenz ergibt sich damit für MLCT- bzw. LMCT-Banden, die aus diesem Grund oftmals nur wenig intensive Übergänge zeigen (siehe oben).

2.3 Fluoreszenz-Spektroskopie

Als Fluoreszenz wird die Emission von Strahlung verstanden, die nach Anregung einer Probe mit einer Strahlung von definierter Anregungswellenlänge auftritt. Die Fluoreszenz-Spektroskopie ist eine sehr sensible Methode, deren Aussagekraft damit maßgeblich von der Reinheit der untersuchten Probe abhängig ist. Als Entdecker dieses Phänomens gilt Herschel, der die Fluoreszenz bereits 1845 an Chinin untersuchte.¹⁸⁶ Dieser Prozess wurde ausführlich 1852 von Stokes beschrieben.¹⁸⁷ Nach ihm ist auch die typische Rotverschiebung der Fluoreszenzbande im Vergleich zur Absorptionsbande benannt (Stokes-Shift). Zum Verständnis der diesem Phänomen zu Grunde liegenden Vorgänge eignet sich das Jablonski-Termschema (Abb. 36), welches für chemische Systeme die Absorptions- und Emissionsvorgänge von elektromagnetischer Strahlung zusammenfasst. Durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung (in der Regel UV-Vis) wird ein Molekül vom elektronischen Grundzustand S_0 in einen angeregten Zustand S_1 überführt. Hierbei wird nicht nur dessen Grundzustand, sondern mit verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeiten entsprechend des Frank-Condon-Prinzips auch deren Schwingungszustände angeregt. Hierbei ergibt sich ein typisches Absorptionsspektrum mit Schwingungsprogressionen (A in Abb. 36). Durch thermal equilibration (te) kann das System nun in den Schwingungsgrundzustand von S_1 relaxieren. Von hier aus sind mehrere Abklingwege denkbar. Zum einen ist Internal Conversion (IC) möglich, wobei unter Erhalt der Spinmultiplizität ein isoenergetischer Übergang vom Grundzustand von S_1 in einen Schwingungszustand von S_0 erfolgt. Die Equilibrierung des Systems in den Grundzustand erfolgt anschließend schrittweise unter Abgabe von thermischer Energie (te). Zuletzt kann das Molekül durch den Übergang in verschiedene Schwingungszustände von S_0 Strahlung aussenden (Fluoreszenz). Zum an-

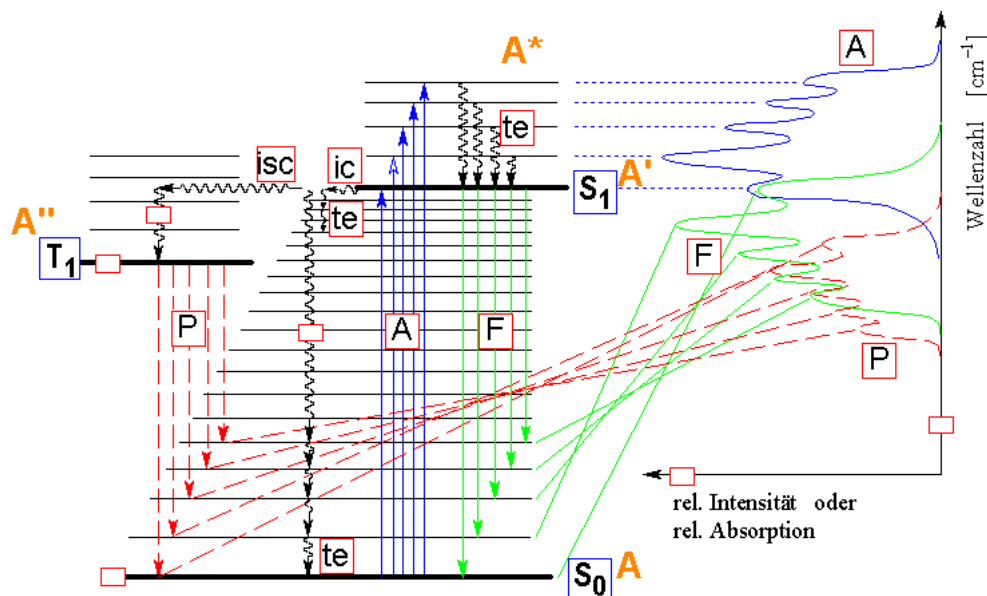


Abb. 36: Jablonski-Termschema (Abb. Chemgapedia¹⁸⁸)

deren ist nach einem Intersystem Crossing (ISC), also einem Übergang in einen Triplettzustand T_1 , Phosphoreszenz möglich. Auf diesen Aspekt soll hier nicht weiter eingegangen werden.² Dabei ist das Lumineszenzspektrum (F in Abb. 36) grundsätzlich spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum, da die Oszillator-Charakteristik von S_0 und S_1 vergleichbar ist. Durch das der Fluoreszenz vorhergegangene te ist das Fluoreszenzspektrum bezüglich des Absorptionsspektrums bathochrom verschoben (Stokes-Shift, siehe oben). Hinzu kommt die Lösemittelrelaxation. Hierbei bewirkt die Ladungsseparation bei der Anregung, bei der sich das Dipolmoment des Moleküls ändern kann, im Zusammenspiel mit einer gewissen Lebensdauer des angeregten Fluorophors eine Stabilisierung und damit energetischen Absenkung des angeregten Zustandes durch die Neuausrichtung der Solvathülle. Beim Übergang in den Grundzustand unter Ladungsrekombination bewirkt die nun ungünstig angeordnete Lösemittelhülle eine Destabilisierung des Grundzustandes.

Ein wichtiges Prinzip der Fluoreszenz ist deren Unabhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Selbst wenn die Anregung hochenergetisch in angeregte Zustände S_n mit $n > 1$ erfolgt, so bewirkt die normalerweise starke Kopplung der vibronischen Zustände in den einzelnen angeregten Zuständen eine sehr schnelle Relaxation in den niedrigsten angeregten Zustand. Aus diesem wird dann die Fluoreszenz beobachtet, da die Energiedifferenz zu S_0 sehr groß ist. Dieses grundlegende Verhalten wurde als Kasha-Regel bekannt,^{189, 190} bereits deutlich früher hat auch Wawilov die Unabhängigkeit der Quantenausbeute der Fluoreszenz von der Anregungswellenlänge festgestellt.¹⁹¹ Die Quantenausbeute als wichtiges Charakteristikum eines Fluorophors wird als Quotient aus der Zahl der emittierten

²Im Folgenden wird weiterhin von Fluoreszenz gesprochen, ohne Rücksicht auf die Spinmultiplizität des lumineszenten Zustandes.

Photonen zu den absorbierten Photonen gebildet:⁸³

$$\Phi = \frac{\text{Zahl emittierter Photonen}}{\text{Zahl absorbierter Photonen}} = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad (2.7)$$

Zweckmäßig erfolgt die Bestimmung von Quantenausbeuten durch Vergleich mit Referenzsubstanzen.⁷⁴

Treten in einem Fluoreszenzspektrum Banden auf, die sich mit der Anregungswellenlänge verschieben, so handelt es sich hierbei in der Regel nicht um Fluoreszenz, sondern um die elastischen Rayleigh–Tyndall bzw. inelastischen Raman-Streubanden des Lösemittels. Rayleigh-Streuung resultiert aus der Streuung des einfallenden Lichtstrahls an den Molekülen des Lösemittels, während Tyndall-Streuung auf kleinen, suspendierten Partikeln basiert.⁷⁴ Dieses Phänomen wird insbesondere bei großen Schlitzen und empfindlichen Detektoreinstellungen sichtbar, sodass die Anregungswellenlänge ggf. signifikant separiert von der Emissionsbande gewählt werden sollte. Raman-Banden resultieren aus einer Wechselwirkung des Anregungslichts mit den Schwingungsniveaus der (Lösemittel)-Moleküle.⁷⁴ Charakteristisch ist hier die konstante energetische Verschiebung zur Anregungsenergie. In Abb. 37 ist dieses Phänomen für Acetonitril gezeigt. Lediglich bei 296 nm ist eine ge-

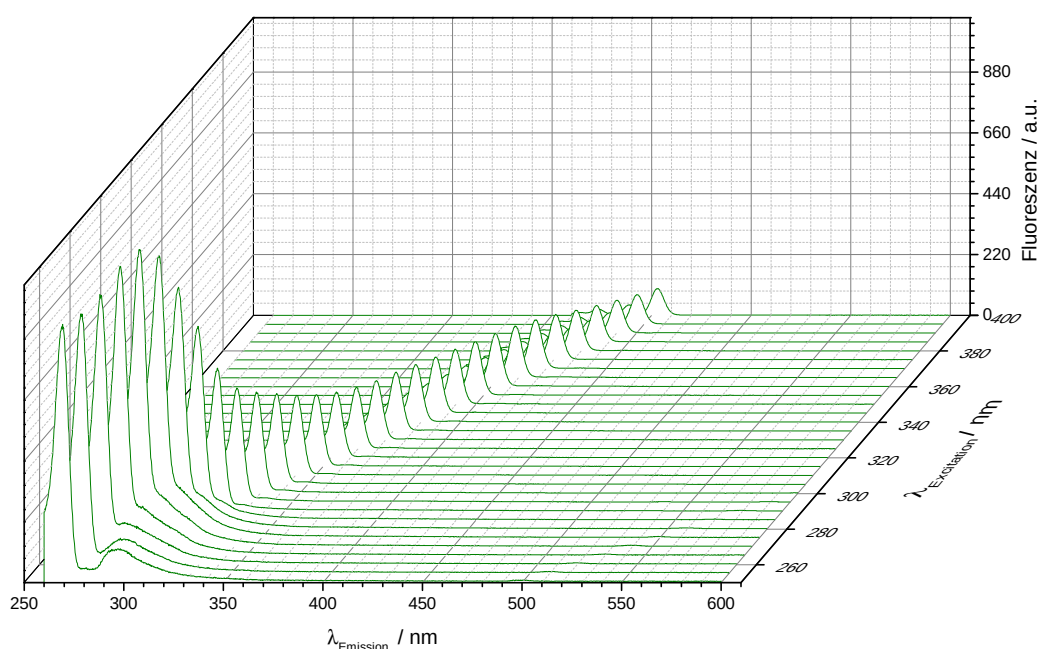


Abb. 37: Raman-Streuung in Acetonitril bei verschiedenen Anregungswellenlängen.

ringe Fluoreszenz zu beobachten, die von marginalen Verunreinigung herrührt. Zusätzlich können im Spektrum auch Banden erscheinen, die ein ganzzahliges Vielfaches der Anregungswellenlänge aufweisen. Hierbei handelt es sich um harmonische Banden höherer

Ordnung, die aus der Arbeitsweise des Monochromators nach dem Bragg-Prinzip resultieren. Im Allgemeinen sind die diskutierten Phänomene nur schwach ausgeprägt und nur bei Proben mit geringer Fluoreszenzintensität relevant. Hier empfiehlt es sich, ein Spektrum des Lösemittels aufzuzeichnen und zu subtrahieren. bzw. die Anregungswellenlänge zu verändern.

Problematisch in der Fluoreszenzspektroskopie ist, dass der gemessenen Intensität zunächst keinerlei physikalische Bedeutung zukommt. Eine Korrelation mit der Konzentration der Probe ist theoretisch nur dann möglich, wenn die Spektren hinsichtlich des Einflusses des Spektrometers (Intensität der Anregungsquelle, Einflüsse der Optiken, Signalverstärkung im Detektor etc.) korrigiert werden. Ferner müssen die Intensitäten beim Vergleich von Substanzen auf einer relativen Skala angegeben werden und unter identischen Bedingungen und Gerätekonfigurationen gemessen werden.⁷⁴ In der Praxis werden Fluoreszenzspektren daher oftmals normalisiert und häufig unkorrigiert angegeben.

Da die Fluoreszenzspektroskopie eine sehr sensitive Analytik darstellt, können Verunreinigungen auch in sehr geringer Konzentration die eigentliche Messung überlagern und unbrauchbar machen. In gleicher Weise können diese Verunreinigungen auch die zu messende Fluoreszenz quenchen, also deren Intensität signifikant verringern. Für die Stoßlöschung (dynamisches Quenching) kollidiert der Quencher mit dem Fluorophor innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes, sodass die Anregungsenergie strahlungslos in Form von Wärme freigesetzt wird. Dieser Prozess wird über die Stern-Volmer-Gleichung beschrieben, siehe dazu 1.3 auf Seite 14. Gute Beispiele für diese Quencher sind Amine, Halogene oder elektronenarme Moleküle wie Acrylamid.⁸³ Darüber hinaus dient auch Sauerstoff als äußerst effizienter Quencher, sodass das Entgasen der Probenlösungen mittels freeze-pump-thaw ratsam ist (siehe Kap. 6.1 auf S. 363). Möglich ist auch statisches Quenchen, wobei Quencher und Fluorophor einen Komplex mit verringerter Fluoreszenz bilden. Hier wird die Bildung des angeregten Zustandes unterbunden.⁷⁶ Ebenso kann ein Quencher im angeregten Zustand resonant die Anregungsenergie übertragen (FRET (Förster resonant energy transfer)¹⁹² bzw. Coulombic Mechanism, Abb. 38), sodass die Strahlungsemission abgeschwächt wird. Dabei überlappt das Absorptionsspektrum des Quenchers mit dem Emissionsspektrum des Fluorophors. Die Energieübertragung basiert dennoch lediglich auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, ohne dass eine Photonenübertragung stattfindet.⁸³ Daher handelt es sich um eine langreichweitige Wechselwirkung, die keinen physikalischen Kontakt der beiden Moleküle voraussetzt.⁷⁴ Durch diese Energieübertragung wird ist die beobachtete Fluoreszenz abgeschwächt. Für Komplexverbindungen ist dieser Mechanismus allerdings weniger von Bedeutung, da für eine große Effizienz spin-erlaubte Übergänge involviert sein müssen.¹⁹⁴ Ein weiterer Energieübertragungsmechanismus ist der Dexter-Mechanismus (Exchange Mechanism, Abb. 38). Es handelt sich hier um ei-

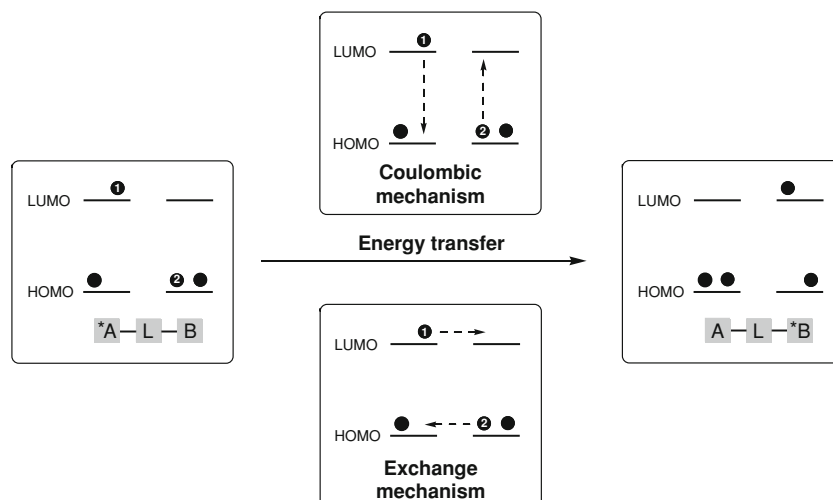


Abb. 38: Vergleich von Förster- (links) und Dexter-Mechanismus (rechts) zur Energieübertragung zwischen einem angeregten Donor A* und Akzeptor B (Quencher). (Grafik übernommen¹⁹³)

ne kurzreichweitige, auf quantenchemischen Effekten basierende Wechselwirkung, wobei die elektronische Kopplung zwischen Donor und Akzeptor exponentiell mit dem Abstand abnimmt.⁷⁴ In einem doppelten Elektronenaustausch wird dabei ein Elektron aus dem LUMO von Donor A* auf das LUMO des Quencher B transferiert. In Gegenrichtung wird ein Elektron aus dem HOMO von B in das von A übertragen. Dieser Prozess erfordert eine Orbital-Überlappung und damit eine Kollision¹⁹⁴ beider Partner oder ein verbrückendes System.⁷⁴ Im Gegensatz zum zuvor diskutierten Förster-Mechanismus ist der Spinerhalt des gesamten Systems notwendige Voraussetzung, sodass dieser Mechanismus für viele Übergangsmetall-Komplexe relevant ist.¹⁹⁴

Neben der diskutierten Energieübertragung kann natürlich auch eine erwünschte Elektronenübertragung die beobachtete Fluoreszenz abschwächen. Dieser Aspekt wurde bereits ausführlich im Kapitel 1.5.2.4 diskutiert. Konzentrationsabhängig können in einem Fluoreszenzspektrum auch weitere Banden entstehen. Dieses Phänomen ist auf die Bildung von Exciplexen (excited complex) bzw. Excimeren (excited dimer) zurückzuführen. Letzteres resultiert aus der Wechselwirkung gleicher Moleküle, während Exciplexe unterschiedliche chemische Naturen aufweisen.⁷⁴ Exciplexe bzw. Excimere existieren nur im angeregten Zustand,⁷⁶ wobei die Bildung reversibel ist. Es ist allerdings zu beachten, dass Exciplexe oder Excimere nicht zwangsläufig fluoreszieren. Falls doch, sind die Banden bathochrom verschoben, normalerweise schwach und relativ breit.^{74,76}

In Abhängigkeit von der Konzentration kann abschließend auch Selbst-Quenching auftreten, sodass die beobachtete Fluoreszenzintensität nur in einem eingeschränkten Konzentrationsbereich linear ist.

2.4 Elektrochemie

Die Analytik mit Hilfe der Elektrochemie erlaubt es, über messbare Größen wie Strom, Spannung, Widerstand oder elektrische Ladung Rückschlüsse auf chemische Vorgänge zu ziehen. Das Einsatzspektrum ist vielfältig, z.B. in der qualitativen und quantitativen Analytik oder bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Im Folgenden sollen die im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz gekommenen Messmethoden kurz erläutert werden.

2.4.1 Voltammetrie

Mit der Voltammetrie ist es möglich, durch die Auswertung von Strom-Spannungskurven Rückschlüsse auf das elektrochemische Verhalten der Analysenlösung an den verwendeten Elektroden zu ziehen. Insbesondere lassen sich oxidierbare bzw. reduzierbare Substanzen identifizieren sowie die Elektrodenprozesse hinsichtlich ihrer kinetischen und thermodynamischen Eigenschaften (Redoxpotential, Reversibilität, Folgereaktionen) charakterisieren.

2.4.1.1 Cyclovoltammetrie Die Cyclovoltammetrie ist sicherlich die am häufigsten verwendete Methode insbesondere zur Charakterisierung von Redoxpotentialen der zu untersuchenden Substanz. Das folgende Kapitel folgt einer Übersichtspublikation von Heinze.¹⁹⁵ In der Cyclovoltammetrie wird die Substanz mit einer Konzentration von 10^{-3} bis 10^{-4} mol/l sowie ein entsprechendes Leitsalz (oft Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat in einer typischen Konzentration von 0.1 mol/l) in einem Lösemittel mit variabler Polarität gelöst und unter Inertbedingungen in eine Messzelle eingebracht. In dieser befinden sich entsprechende Messelektroden, über die mit Hilfe eines Potentiostaten eine Strom-Spannungskurve aufgezeichnet wird. Der hier verwendete Versuchsaufbau besteht aus einer klassischen Drei-Elektroden-Anordnung, die wie folgt charakterisiert ist:¹⁹⁶

Arbeitslektrode	An dieser Edelmetallelektrode beispielsweise aus Platin läuft die elektrochemische Reaktion ab.
Gegenelektrode	Mit Hilfe der Gegenelektrode wird ein geschlossener Stromkreis gebildet.
Referenzelektrode	Hier kommt als Elektrode 2. Art eine Ag/AgCl-Elektrode zum Einsatz. Sie dient zur Festlegung eines Referenzpunktes für die Messung und garantiert die Reproduzierbarkeit. Durch die hohe Impedanz ist die Elektrode stromlos, sodass das Bezugspotential während der Messung nicht verfälscht wird.

Charakteristisch für die Cyclovoltammetrie ist das Anlegen einer Dreiecksspannung, in deren Abhängigkeit der Stromfluss gemessen wird. Dabei wird ausgehend von einem beliebigen Startwert auf einen entsprechenden Extremwert erhöht oder erniedrigt und anschließend wieder auf den Ausgangswert zurückgefahren. Damit ergibt sich im Idealfall ein Zyklus, also eine geschlossene Stromkurve in Abhängigkeit von $U(t)$. Maßgeblicher Parameter ist hier insbesondere die Scanrate $\partial U / \partial t = \text{const.}$, die auch als Vorschubgeschwindigkeit bezeichnet wird.

Die Strom-Spannungs-Kurven werden im Wesentlichen durch zwei grundlegende Vorgänge beeinflusst: i) diffusionskontrollierter Massetransport in der Lösung, da unter statischen Bedingungen gearbeitet wird (die Lösung wird während der Messung nicht gerührt) ii) heterogener Ladungstransfer (Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt). Diese Prozesse lassen sich beispielsweise für eine Oxidationsreaktion $A_{red} \rightarrow A_{ox} + e^-$ durch einfache Gleichungen modellieren. Der heterogene Ladungstransfer wird zunächst durch die universale Butler-Volmer-Gleichung wiedergegeben:

$$j_0(t) = \frac{i}{nFA} = k_0 \left\{ c_{A_{ox},0}(t) e^{\left(\frac{-\alpha n F (E - E^o)}{RT}\right)} - c_{A_{red},0}(t) e^{\left(\frac{(1-\alpha) n F (E - E^o)}{RT}\right)} \right\} \quad (2.8)$$

Dabei ist F die Faraday-Konstante und A die Elektrodenoberfläche; n beschreibt die Anzahl der Elektronen und α wird als Durchtrittsfaktor bezeichnet. k_0 ist die Geschwindigkeitskonstante der Durchtrittsreaktion, die von den Oberflächenkonzentrationen der beteiligten Spezies sowie deren elektrochemischen Potential abhängt. Der Nachtransport des Analyten an die Elektrode mit der Oberflächenkonzentration $c_{A_{ox},0}(t)$ ist diffusionskontrolliert und wird durch die Fickschen Gesetze beschrieben. Insbesondere zeigt das zweite Ficksche Gesetz die zeitliche Änderung des Konzentrationsgradienten an der Elektrode:

$$\frac{\partial c_{A_{ox}}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{A_{ox}}}{\partial x^2} \quad (2.9)$$

D beschreibt den Diffusionskoeffizienten, der in erster Näherung als konstant betrachtet wird. Betrachtet man den Ladungsfluss an der Arbeitselektrode, so ist dieser in Anlehnung an das 1. Ficksche Gesetz proportional zum Konzentrationsgradienten:

$$j_0(t) = D_A \left(\frac{\partial c_{A_{red}}}{\partial x} \right)_0 = -D_A \left(\frac{\partial c_{A_{ox}}}{\partial x} \right)_0 \quad (2.10)$$

Zusammengefasst wird der Strom durch die Arbeitselektrode also durch den Massetransport und den Ladungstransfer bestimmt, wie Gleichung 2.8 und 2.10 zeigen. Für einige in der Praxis häufig auftretende Grenzfälle können allerdings Vereinfachungen diskutiert werden.

1. Reversibler Fall

Hier wird angenommen, dass die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers so groß ist ($k_0 > 10^{-1} \text{ cm/s}$), dass sich an der Phasengrenzfläche zur Elektrode ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Da sich Gleichung 2.8 zur Nernst-Gleichung vereinfacht, ist die Konzentration der Analyten nur noch vom Elektrodenpotential abhängig, nicht aber mehr von heterogenen kinetischen Effekten. Die Diffusion ist geschwindigkeitsbestimmend für $j_0(t)$. Dies hat Konsequenzen für die Strom-Spannungskurve in der Cyclovoltammetrie (Abb. 39).

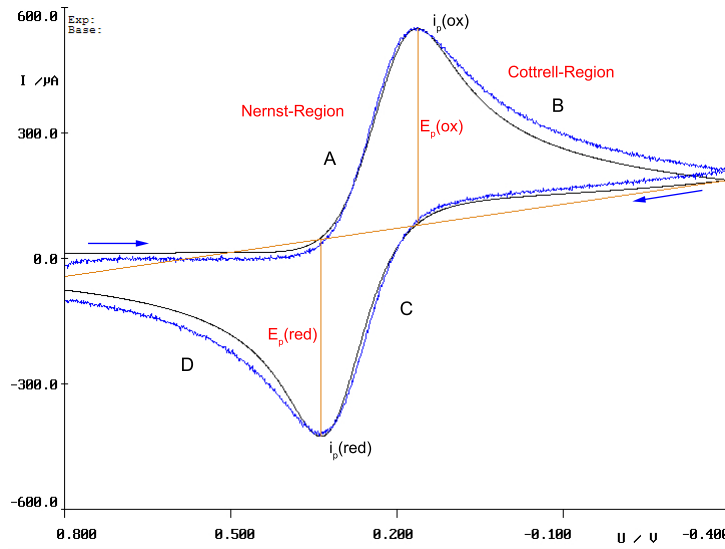


Abb. 39: Cyclovoltammogramm eines reversiblen Redox-Prozesses

A Mit steigendem $E(t)$ sinkt $c_{A_{ox}}(0)$, sodass $\partial c_A / \partial x$ steigt. Mit steigendem Gradienten steigt auch die transportierte Ladung an der Elektrode. Dieser Prozess in der Nernst-Region endet mit dem maximalen Peakstrom $i_p(ox)$ beim Potential $E_p(ox)$. Durch die Randles-Sevcik-Gleichung (Gleichung 2.11) kann der Peakstrom $i_p(ox)$ beschrieben werden. Wichtiger Parameter ist die Vorschubrate $v = \partial U / \partial t$.

$$j_0(t) = k \sqrt[3]{n} \sqrt{Dv} A c_{A_{ox},0}(t) \quad (2.11)$$

B Nach dem Überschreiten von $E_p(ox)$ wird $c_{A_{ox}}(0)$ quasi 0 und die Diffusionsschicht wächst. In dieser verarmt A_{ox} , der abnehmende Peakstrom durch den sinkenden Gradienten $\partial c_A / \partial x$ wird nun durch die potentialunabhängige Cottrell-Gleichung (2.12) beschrieben:

$$j_0(t) = \frac{nFDAc_{A_{ox}(0)}}{\sqrt{D\pi t}} \quad (2.12)$$

Im Nenner beschreibt dabei die Dicke der Diffusionsschicht an der Elektrode.

C/D Wird die Spannung nun zurückgefahren (Bereiche C und D), lassen sich die getroffenen Aussagen nun für die Spezies $A_{red}(0)$ analog erklären. Es ergibt sich im Idealfall ein geschlossener Zyklus. Das Halbstufenpotential $E_{1/2} = (E_{ox} + E_{red})/2$ entspricht dem Standard-Redoxpotential E_0 .

Aus den dargestellten Gleichungen können diagnostische Kriterien für einen reversiblen Übergang abgeleitet werden.⁶⁶ Folgende Bedingungen müssen erfüllt sein:

- 1.) Die Potentialdifferenz $\delta E = (E_{ox} - E_{red})$ beträgt für alle Scanraten $0.0565 V/n$. Dies gilt unter Nernstbedingungen bei 25 °C. Dieser Wert ist allerdings (gerade bei hohen Scan-Geschwindigkeiten) nur für ideale Systeme gültig; aufgrund von unzureichend kompensierten Lösungsmittelwiderständen werden auch für vollständig reversible Systeme Abweichungen von 10 - 20 mV beobachtet.⁶⁶
- 2.) Nach Gleichung 2.11 ist $i_p \propto \sqrt{v}$. Damit ergibt sich eine Gerade, wenn beide Variablen gegeneinander aufgetragen werden. In allen Fällen ist ein konstanter Quotient $i_p/\sqrt{v}$ zu erwarten.
- 3.) $i_p(ox)/i_p(red) \approx 1$. Dies gilt unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit und belegt, dass die elektrochemisch generierte Spezies zumindest auf der Zeitskala der Cyclovoltammetrie stabil ist.⁶⁶ Bei der Bestimmung der Peakströme ist auf die Korrektur der Basislinie zu achten, die durch den Nullstrom, der mit Leitsalz im Lösemittel messbar ist, beeinflusst wird.
- 4.) Die Peakposition U_p ist im Falle des ungehemmten Ladungsdurchtritts unabhängig von der Scangeschwindigkeit v .

2. Irreversibler Fall

Der irreversible Fall ist durch eine kleine Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers charakterisiert ($k_0 < 10^{-5} cm/s$). Der Transfer von Ladung ist hier geschwindigkeitsbestimmend. Ferner wird eine verkleinerte Rücklaufkurve beobachtet, da die Separation von Hin- und Rücklauf sehr groß sein kann oder aufgrund der hohen Aktivierungsbarriere des Elektronentransfers zu einer Zersetzung der elektrochemisch generierten Spezies führt.⁶⁶ Allerdings ist eine verkleinerte Rücklaufkurve kein hinreichendes Kriterium für Irreversibilität, da chemische Folgereaktionen einer elektrochemisch generierten Spezies einen ähnlichen Effekt haben können.⁶⁶ Da die Prozesse nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen, ist die Nernst-Gleichung nicht anwendbar und somit können kei-

ne Potentiale berechnet werden.

Auch hier können diagnostische Kriterien diskutiert werden.⁶⁶

- 1.) Das Peakpotential des Vorlaufs verschiebt sich mit steigender Scanrate; für reduktive Prozesse demnach zu mehr kathodischen Werten (bei oxidativen Prozessen zu mehr anodischen Werten).
- 2.) Auch hier ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Wurzel der Scangeschwindigkeit und dem Peakstrom. Es ist ein konstanter Quotient $i_p/\sqrt{v}$ zu erwarten, der sich aber vom reversiblen Fall unterscheidet.⁶⁶
- 3.) Das Peakstromverhältnis $i_p(ox)/i_p(re)$ ist nicht bestimmbar.

3. Quasi-reversibler Fall

Im Quasi-reversiblen Fall bei $10^{-1} > k^o > 10^{-5} \text{ cm/s}$ gilt dagegen die Nernstsche Gleichung näherungsweise. Hier ergibt sich die Möglichkeit, durch Variation der Vorschubgeschwindigkeit entweder durchtritts- oder diffusionskontrollierte Reaktionen zu bevorzugen. Als quasi-reversibel gelten damit alle Prozesse, die sich im Zwischenbereich der Extremfälle reversibel und irreversibel aufhalten.

Die diagnostischen Kriterien lassen sich wie folgt zusammenfassen:⁶⁶

- 1.) Die Peakposition U_p verschiebt sich bei steigender Scanrate. Bei Reduktionen wird beispielsweise eine kathodische Verschiebung beobachtet.
- 2.) Die Potentialdifferenz $\delta E = (E_{ox} - E_{red})$ steigt mit steigender Scanrate signifikant an.
- 3.) Der Quotient $i_p/\sqrt{v}$ ist teilweise nicht mehr konstant.
- 4.) Das Peakstromverhältnis kann in Abhängigkeit des Durchtrittsfaktors α sowohl positiv als auch negativ von 1 abweichen. Bezüglich dieser Thematik soll genauso wie bei Mehrelektronenprozessen auf einschlägige Literatur verwiesen werden.⁶⁶

2.4.1.2 Square-Wave-Voltammetrie Ein alternatives Verfahren neben der Cyclovoltammetrie ist das Square-Wave-Voltammetrie, welche ebenfalls zu den etablierten Messmethoden gezählt wird. Die Theorie ist komplex und wird in einigen Publikationen gut erläutert.^{197, 198} Grundlage ist das Anlegen einer Rechteck-Spannung überlagert mit einer stufenartig ansteigenden Spannung. Daraus ergibt sich eine schnelle und sehr empfindliche Messmethodik. Die Signale von redoxaktiven Substanzen entsprechen Peaks auf einer Baseline. Als Kriterium für einen reversiblen Übergang gilt die perfekte Symmetrie einer Kurve. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Verfahren oftmals als Ergänzung zur oben erläuterten Cyclovoltammetrie durchgeführt. Insbesondere im Anschluss an die Spektroelektrochemie, bei der teilweise durch Sekundärreaktionen Nebenprodukte entstehen, leistet diese empfindliche Methode wertvolle Dienste.

2.5 Chronoamperometrie

Bei der Chronoamperometrie wird in einer ruhenden Lösung ein Potentialsprung an einer Arbeitselektrode angelegt, bei dem eine Redoxreaktion einsetzt. Dabei wird zeitabhängig der in der Elektrode fließende Strom aufgezeichnet. Typischerweise folgt dieser der Cottrell-Gleichung, nach der der gemessene Strom antiproportional zur Wurzel der Zeit abfällt (Gleichung 2.12).¹⁹⁹ Über die Chronoamperometrie lässt sich demnach die Anzahl der übertragenen Ladungsmenge quantifizieren oder die Diffusionskonstante bestimmen, ferner kann eine Redoxreaktion hinsichtlich ihrer Reversibilität charakterisiert werden.

2.6 Spektro-Elektrochemie

Als Spektro-Elektrochemie bezeichnet man ein Verfahren, bei der eine Spezies elektrochemisch durch Bulk-Oxidation oder -Reduktion erzeugt und bei dem diese Spezies zeitabhängig während der Elektrolyse in-situ mittels spektroskopischer Methoden (UV-Vis, IR, NIR, EPR, XANES) untersucht wird.²⁰⁰ Diese Methode ist in herausragender Weise dazu geeignet, eine Vielzahl von (instabilen) Oxidationsstufen einer Verbindung zu generieren und in-situ zu spektroskopieren.⁷⁴ Ferner können Messungen auch bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden, sofern sich die gebildete Spezies als instabil herausstellt. Hierbei können die gebildeten Produkte auf kurzer Zeitskala direkt charakterisiert werden, ohne dass eine Isolierung notwendig wird. Apparativ wird dabei eine Arbeitselektrode mit möglichst großer Oberfläche verwendet. Gleiches gilt für die Gegenelektrode, deren Elektrodenraum analog zu dem der Referenzelektrode über ein Diaphragma abgetrennt sein muss. Prinzipiell besteht die Anforderung, diese Elektroden in die jeweiligen Messzelle des Spektrometers zu integrieren.

Entsprechend dem CV wird an der Elektrolysier-Elektrode ein konstantes Potential angelegt, das zuvor aus einem Cyclovoltammogramm, welches unter identischen Bedingungen aufgenommen wird, ermittelt wird.⁷⁴ Die Messung wird dann beispielsweise chronoamperometrisch oder chronocoulometrisch durchgeführt; der fließende Strom bzw. die übertragene Ladung wird in Abhängigkeit der Zeit verfolgt. Zu verschiedenen Zeitpunkten wird die Lösung in-situ spektroskopiert. Nach Erreichen eines Plataus im Strom- bzw. Ladungs-Zeit-Verlauf wird die Elektrolyse beendet. Es ist von großer Bedeutung, die Reversibilität beispielsweise durch ein abschließendes CV zu verifizieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde routinemäßig die UV-Vis-Spektroskopie zur Analyse verwendet. Werden zwei Spezies dabei ohne Neben- oder Folgereaktionen ineinander überführt, werden in der UV-Vis - Spektroskopie oftmals isosbestische Punkte beobachtet. Die UV-Vis - Differenzspektren sowohl der oxidierten als auch reduzierten Spezies im Bezug auf die neutrale Ausgangssubstanz werden benötigt, um transiente Absorptionss-

pektren zu simulieren (siehe Kap. 2.7.2) Mit dem in Abb. 40 gezeigten Aufbau können mit

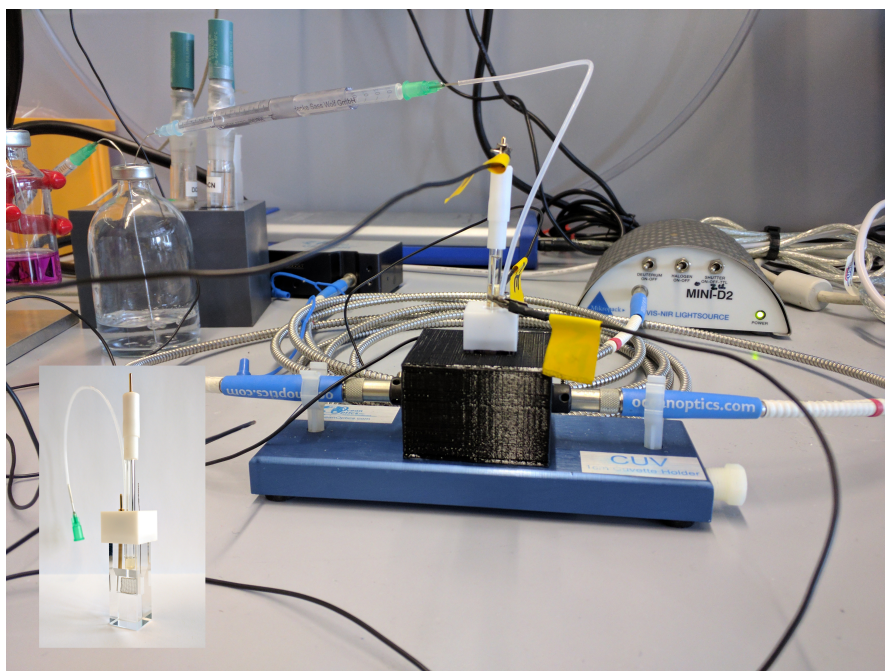


Abb. 40: Aufbau für UV-Vis-Spektroelektrochemie mit Küvette für Spektro-Elektrochemie zum Einsatz in UV-Vis-Spektrometern (Einschub).

Hilfe eines kleinen Dioden-Array-Spektrometers und der verwendeten Dünnschichtküvette (siehe Einschub in Abb. 40), in die sowohl die Platinnetz-Elektrode als auch die Platin-Gegenelektrode eingesetzt ist, innerhalb weniger Minuten vollständige Differenzspektren zum neutralen Zustand gemessen werden. Dabei wurde der Deckel der Zelle neu entworfen und aus Teflon gefräst. Hier wird die Referenzelektrode mittels O-Ring in den Deckel eingepasst. Dennoch lässt sich dieser Deckel nicht vollständig gasdicht verschließen; aus diesem Grund wurde das permanent überströmende Schutzgas in einer Durchflusszelle mit dem entsprechenden Lösemittel angereichert, um Abdampfverluste zu verhindern (siehe links oben in Abb. 40). Folgende CAD-Zeichnung fasst die Abmessungen des konstruierten Deckels detailliert zusammen.

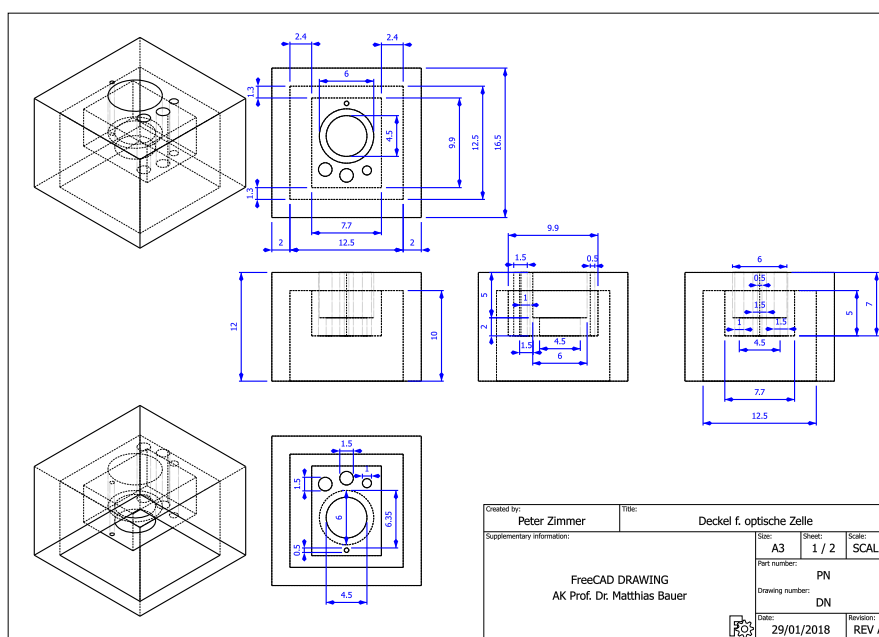


Abb. 41: CAD-Zeichnung für die Elektrodenaufnahme passend für eine Dünnschicht-UV-Vis-Küvette.

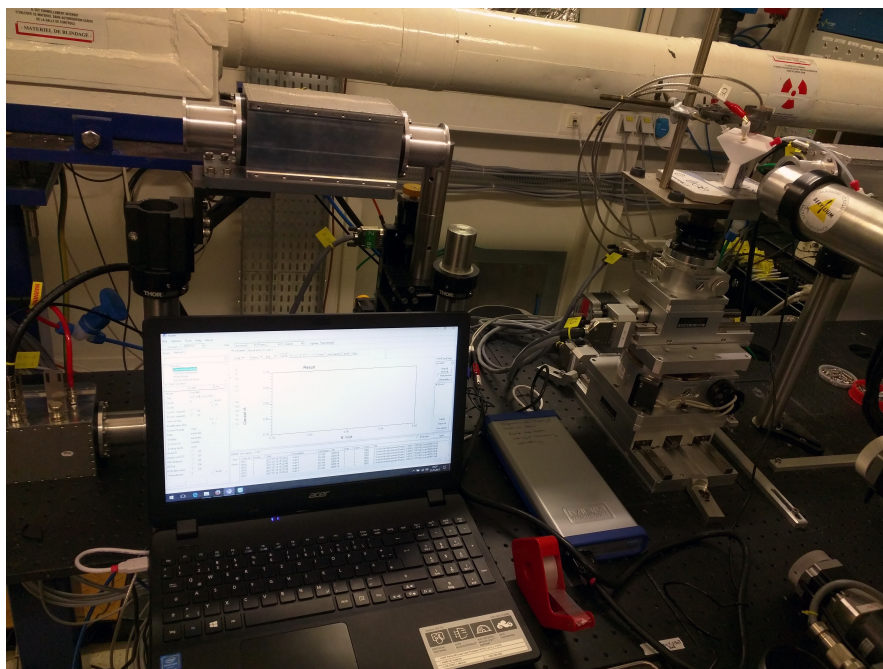


Abb. 42: Messaufbau für die Kombination von Bulk-Elektrolyse mit Synchrotron-basierten Methoden (XANES, EXAFS).

Die gemessenen Spektren werden allerdings durch das geringe Signal-zu-Rauschverhältnis des Diodenarray-Spektrometers limitiert, sodass viele der im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Spektroelektrochemie-Messungen mit einer von Dr. Adam Neuba entwickelten Zelle durchgeführt wurden, die in ein übliches UV-Vis-Spektrometer integriert werden kann. Im Arbeitskreis Bauer wird die Spektro-Elektrochemie auch mit XANES bzw. mit EXAFS durchgeführt. Der experimentelle Aufbau mit der im Arbeitskreis Bauer konstruierten elektrochemischen Messzelle (hier im Einsatz an BM25A, ESRF) ist in Abb. 42 gezeigt. Hier konnten insbesondere strukturelle Änderungen von Organometall-Verbindungen bei Oxidation oder Reduktion untersucht werden.

Die UV-Vis-Differenzspektren nach Oxidation bzw. Reduktion leisten einen wertvollen Beitrag zur Interpretation von transienten Absorptionsmessungen. Dieses Messverfahren dient der Bestimmung von Lebenszeiten angeregter Zustände und wird im folgenden Kapitel erläutert.

2.7 Lebenszeitmessungen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Messmethoden, die zur Bestimmung von Lebenszeiten angeregter Zustände herangezogen wurden. Diese Messungen sind in der Photokatalyse von enormer Bedeutung, die Wahrscheinlichkeit beispielsweise einer Elektronenübertragung ansteigt mit der Verweilzeit des Elektrons in einem geeigneten angeregten Zustand. Bezüglich der angeregten Zustände ist zu unterscheiden zwischen fluoreszierenden und nicht-fluoreszierenden Zuständen.

2.7.1 TCSPC

Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC) ist eine mächtige und empfindliche Methode, um Lebensdauern von angeregten, strahlenden Zuständen zu bestimmen. Hierzu wird eine Probe mit Hilfe einer gepulsten Lichtquelle (monochromatische LED oder Laser) angeregt und zugleich ein Startsignal gesendet. Sobald die Probe ein Fluoreszenzphoton einer zuvor definierten Wellenlänge emittiert und dieses auf den Detektor trifft, wird ein Stoppsignal gesendet. Die so errechnete Zeitspanne wird in einem Histogramm mit einer definierten Kanalzahl (hier ca. 16000) ausgegeben. Die Gesamtzahl der Kanäle stellt in Abhängigkeit der gewählten Zeitauflösung ein definiertes Zeitfenster t dar und jeder Kanal entspricht einem kleinen Ausschnitt δt . Es wird solange aufsummiert, bis der erste Kanal eine festgelegte Countzahl erreicht. Die so aufgenommene Zerfallskurve, auf der die Countrate gegen die Zeit aufgetragen ist, kann zur Bestimmung der Lebensdauer dieser Fluoreszenzbande ausgewertet werden. Abb. 43 stellt das Messprinzip schematisch da. Der theoretische Hintergrund lässt sich anhand grundlegender physikalischer Prinzipien

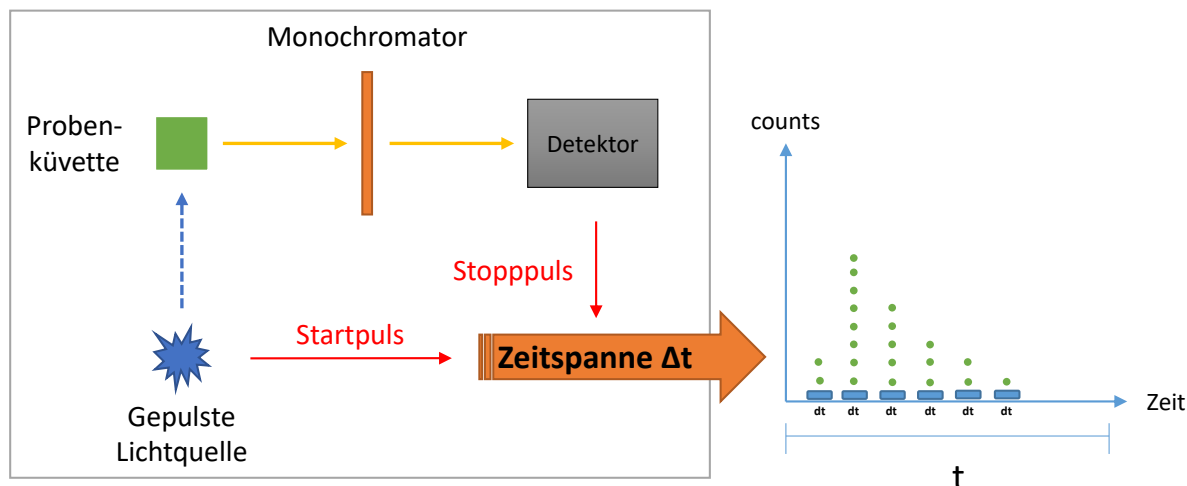


Abb. 43: Schematische Darstellung einer TCSPC-Apparatur und das somit erhaltene Counts-Zeit-Diagramm.

erklären. Werden N Moleküle durch die Einstrahlung von Licht angeregt, wird deren Abklingvorgang über ein einfaches Zerfallsgesetz wiedergegeben. Für die Zerfallsrate mit der Konstanten λ gilt:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -N(t)\lambda = -N(t) \sum_i r_i \quad (2.13)$$

Die Summation von r_i ergibt sich aus der Tatsache, dass neben einer Fluoreszenz auch andere (strahlungslose) Zerfallswege wie IC, ISC oder Quenching-Effekte möglich sind. Die Zerfallsrate λ wird dementsprechend als Summe aus den einzelnen strahlenden bzw. nicht-strahlenden Zerfallsraten gebildet.²⁰¹ Grundsätzlich gilt nach Integration von Gleichung 2.13 entsprechend Gleichung 2.14 für die Anzahl angeregter Zustände im Molekül:

$$N(t) = N_0 e^{-t\lambda} = N_0 e^{-t/\tau} \quad (2.14)$$

$$\text{mit } \tau = \frac{1}{\sum_i r_i} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.15)$$

Dabei ist τ die mittlere Lebenszeit des betrachteten Zustandes, die sich aus dem Kehrwert der Zerfallskonstante bildet. Dazu wird jeder Zeitpunkt mit der Anzahl der zu diesem Zeitpunkt vorliegenden angeregten Moleküle multipliziert. Nach Integration und Gewichtung mit der Gesamtsumme ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung 2.14 der Zusammenhang in Gleichung 2.16.⁸³ Es ist direkt ersichtlich, dass nach der mittleren Lebensdauer τ die Population des angeregten Zustandes um den Faktor e abgenommen hat. Allerdings ist insbesondere bei nicht- und multi-exponentiellen Decays Gleichung 2.15 nicht mehr gültig;

hier ist nur der linke Teil von Gleichung 2.16 zur Berechnung einer mittleren Lebensdauer universal.⁸³

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} t N(t) dt}{\int_0^{\infty} N(t) dt} = \frac{N_0 \frac{1}{\lambda^2}}{N_0 \frac{1}{\lambda}} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.16)$$

Die beobachtete Fluoreszenzintensität ist nun proportional zur Anzahl der Teilchen $N(t)$ im System, sodass $N(t)$ durch $I(t)$ substituiert werden kann. Für einen monoexponentiellen Zerfall gilt:

$$I(t) = I_0(t)e^{-t/\tau} \quad (2.17)$$

Für einen multiexponentiellen Zerfall, beispielsweise bei einer unterschiedlichen Zahl an Lösemittelmolekülen, die an den Fluorophor koordinieren, oder bei einer Mischung aus verschiedenen Fluorophoren, gilt analog:

$$I(t) = \sum_i \alpha_i e^{-t/\tau_i} \quad (2.18)$$

Damit können die Parameter α_i bzw. τ_i über einen Fit an die experimentelle Zerfallskurve (Abb. 43) ermittelt werden, sodass dadurch sowohl die Anzahl i an strahlenden Übergängen mit deren mittleren Lebensdauer τ_i als auch deren Anteil α_i am Gesamtprozess zugänglich wird. Die Güte des Fits entscheidet in der Praxis über die Anzahl der Komponenten. Bezüglich Interpretation der α_i muss jedes System individuell betrachtet werden, siehe dazu einschlägige Literatur.⁸³ Beispielsweise kann aus dem Mittelwert der einzelnen Lebenszeiten des multiexponentiellen Zerfalls mit den Faktoren α eine mittlere Lebenszeit ermittelt werden.²⁰²

Die erreichte Zeitauflösung wird generell von mehreren Faktoren beeinflusst. Gleichung 2.19 zeigt vereinfacht die Faktoren auf, die zur Signalverbreiterung des Systems beitragen.²⁰²

$$\Delta t_m \approx \sqrt{\Delta t_{exc}^2 + \Delta t_{det}^2 + \Delta t_{elect}^2 + \sum_i \Delta t_i^2} \quad (2.19)$$

Dabei spielen die Faktoren Δt_{exc} der Anregungsquelle und Δt_{det} des Detektors die Hauptrolle, während Δt_{elect} (hervorgerufen durch elektronische Einflüsse) und sonstige Effekte Δt_i eine untergeordnete Rolle spielen. Da diese instrumentellen Einflüsse die eigentliche Messung überlagern, gelingt es mittels Entfaltung unter Einbeziehung des so genannten *instrumental response*, die Zeitauflösung deutlich zu verbessern. Dazu wird zu Beginn

die *instrumental response function* aufgezeichnet, wobei eine Streulichtlösung mit SiO_2 in Wasser bei der gewünschten Anregungswellenlänge aufgenommen wird.²⁰² Für weitere Details bezüglich dieses durchaus komplexen Themas sei ebenfalls auf weiterführende Literatur verwiesen.⁸³ Die hier beschriebene Methodik zur Messung von Lebensdauern angeregter Zustände kann ausschließlich dann zum Einsatz kommen, wenn diese Zustände fluoreszieren. Zur Untersuchung von nicht strahlenden Zerfällen wurde auch die Transiente Absorption (TA) verwendet, die im folgenden Abschnitt erläutert wird.

2.7.2 Transiente Absorption

Die TA-Spektroskopie erlaubt es, auch die Photodynamik von nicht-strahlenden Prozessen zu untersuchen. Damit ist sie eine wertvolle Methode, um die elektronischen und strukturellen Eigenschaften von kurzlebigen, transienten (angeregten) Zuständen zu untersuchen.²⁰³ Diese Methodik kam auch im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung von photoaktiven Metallkomplexen zur Anwendung.

2.7.2.1 Messprinzip Die TA-Spektroskopie zählt zu den pump-probe-Techniken: Optisch, zumeist mit einer gepulsten Laser-Quelle, erfolgt eine Anregung eines photoaktiven Moleküls in einen definierten angeregten Zustand (pump). Typischerweise werden dabei zwischen 0.1 und 10 % der Spezies angeregt.²⁰⁴ Insbesondere die Verwendung von Lasern mit fs-Pulsdauern ermöglicht es mittlerweile, auch ultraschnelle Prozesse zu untersuchen.

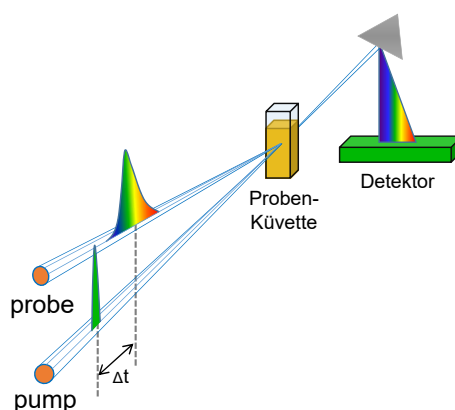


Abb. 44: Messprinzip bei der TA-Spektroskopie.

Zu verschiedenen Zeiten Δt nach dem pump-Puls wird die Dynamik der angeregten Zustände mit verschiedenen optischen Methoden charakterisiert (probe), wobei die Intensität des probe-Pulses zur Vermeidung von Multiphotonenprozessen ausreichend schwach sein muss.²⁰⁴ Hier kann beispielsweise weißes Licht verwendet werden, um von der ange-

regten Spezies zum Zeitpunkt Δt mit Hilfe einer Streak-Kamera ein vollständiges Vis-Spektrum aufzuzeichnen.

2.7.2.2 Auswertung TA-Spektren stellen Extinktions-Differenzspektren ΔA dar, die aus der Differenz der Extinktionen von gepumpter (p) und ungepumpter (u) Probe berechnet werden:²⁰⁵

$$\Delta A(\lambda, t) = A_p(\lambda, t) - A_u(\lambda) = \log \frac{I_o(\lambda)}{I_p(\lambda, t)} - \log \frac{I_o(\lambda)}{I_u(\lambda)} \approx \log \frac{I_u(\lambda)}{I_p(\lambda, t)} \quad (2.20)$$

Für verschiedene Zeiten Δt können nun die ΔA -Spektren aufgetragen bzw. überlagert werden. Grundsätzlich werden mehrere Beiträge unterschieden, aus denen ein typisches TA-Spektrum besteht.²⁰⁴

- 1.) ground-state bleach, GSB Durch Anregen der Probe sinkt der Anteil der Moleküle im Grundzustand. Folglich wird somit ein negatives Signal beobachtet.
- 2.) excited-state absorption, ESA Nach Anregung der Probe können auch optische Übergänge ausgehend vom angeregten Zustand angeregt werden. Dieser spektrale Beitrag resultiert in einem positiven Signal in den ΔA -Spektren.
- 3.) Stimulierte Emission Sofern im angeregten Zustand Fluoreszenz-Übergänge in den Grundzustand erlaubt sind, kann diese Emission durch Absorption eines probe-Photons stimuliert werden. Es ist hier ein negatives ΔA -Signal zu erwarten. Im Bezugs auf GSB und in Anlehnung an das Fluoreszenzverhalten des angeregten Zustandes muss dieses Signal einen typischen Stokes-Shift aufweisen.

Der so aufgezeichnete dreidimensionale Datensatz $\Delta A(\lambda_i, t_j)$ kann nun beispielsweise mit einer *global analysis* - Auswertung untersucht werden. Hierzu werden alle ΔA -Spektren als Matrix mit den Elementen $\Delta A(\lambda_i, t_j)$ zusammengefasst; die Matrixelemente A_{ij} nehmen dazu Werte an von $A_{1,1}$ bis $A_{m,n}$ mit m Probenwellenlängen λ und n Zeitabständen t . Die Lebenszeiten τ_k werden unabhängig von der Wellenlänge λ_i über eine Summe aus exponentiellen Abklingwegen mit r Zeitkonstanten τ beschrieben²⁰⁶ (siehe auch vorheriges Kapitel).

$$\Delta A(\lambda_i, t_j) = \sum_{k=1}^r a_{ki} e^{-t_j/\tau_k} \quad (2.21)$$

Aus den Amplituden a_{ki} resultieren für die einzelnen Lebensdauern τ_k die so genannten DAS (decay-associated amplitude spectra). Diese können auch als EADS bestimmt werden (evolution-associated difference spectra), sofern ein kinetisches Modell angewandt wird, bei dem die einzelnen Übergänge sequentiell und ohne Verzweigungen ablaufen.²⁰⁵ Das DAS mit einem charakteristischen Differenzspektrum entspricht somit einer bestimmten

Spezies k mit der charakteristischen Lebensdauer τ_k .

Die DAS verschiedener energetischer Zustände können auch aus den mit Hilfe der Spektroelektrochemie generierten Differenzspektren simuliert bzw. interpretiert werden (siehe Kapitel 2.6), da es sich formal betrachtet um eine lichtinduzierte intramolekulare Redoxreaktion handelt.²⁰⁷ So führt ein MLCT-Übergang in einem typischen $ls-d^6$ Metallkomplex zu einer formalen Oxidation des Metallzentrums bei gleichzeitiger Reduktion eines Liganden;²⁰⁸ in umgekehrter Weise wird der Ligand im Falle eines LMCT oxidiert und das Metall formal reduziert.



Die Differenzspektren der oxidierten bzw. reduzierten Spezies zum neutralen Grundzustand können mit den TA-Spektren korreliert werden.¹⁰⁰ Auch die Superposition der reduktiven und oxidativen Differenzspektren kann herangezogen werden, um ein DAS vollständig abzubilden,^{151,207} da die oxidative bzw. reduktive spektrale Änderung in Summe mit der jeweiligen rechten Seite der oben stehenden Gleichungen korrelieren sollte. Insgesamt bietet diese Methodik daher die Möglichkeit, von vielen Komplexverbindungen auch komplizierte photodynamische Prozesse aufzuklären und war im Rahmen dieser Arbeit das Mittel der Wahl, um Lebenszeiten der nicht-strahlender, angeregter Zustände zu bestimmen.

3 Aufgabenstellung und Motivation

Ziel dieser Arbeit ist die systematische und rationale Untersuchung eisenbasierter Photosensitizer hinsichtlich der Parameter, die die Absorptionseigenschaften, Redoxseigenschaften und die Photodynamik dieser Komplexe beeinflussen. Mit den gewonnenen Erkenntnissen soll ein tiefgreifendes Verständnis dieser Komplexklasse gewonnen werden, um diese Verbindungen als Photosensitizer zu etablieren.

Eine zu Beginn dieser Arbeit erschienene Studie zu Eisen(II)-Photosensitizern fokussierte ausschließlich die Verlängerung der Lebensdauern im angeregten ligandenzentrierten Zustand.¹⁵¹ Dies ist für diffusionskontrollierte Prozesse wie die photokatalytische Wasserreduktion in Mehrkomponentensystemen sicherlich maßgeblich. Für Prozesse wie Ladungsinjektion in Halbleiter zur Anwendung in einer Farbstoff-Solarzelle (Grätzelzelle) oder direkter intramolekularer Ladungstransfer sind aber bereits deutlich kürzere Lebensdauern ausreichend, sodass andere Parameter wie Absorptionseffizienz des eingestrahlt Lichts sowie maßgeschneiderte Redoxseigenschaften ebenfalls eine wichtige Rolle einnehmen.

Daher ist für ein systematisches Verständnis eisenbasierter Photosensitizer die Darstellung entsprechender Komplexreihen notwendig, mit denen der Einfluss einer variablen Zahl starker σ -Donoren bzw. π -Akzeptoren untersucht werden kann. Auch eine Untersuchung des Substituenteneinflusses am Ligandengerüst auf die genannten Eigenschaften ist vielversprechend, da ein Feintuning von vielen Parametern möglich wird. In allen Fällen ist zu Beginn die Ableitung eines entsprechenden Ligandendesigns (Anzahl und Position der σ -Donoren bzw. Einstellung der π -Akzeptoreigenschaften) notwendig, um die gewünschten Komplexe zielgerichtet und systematisch darstellen zu können. Wie in

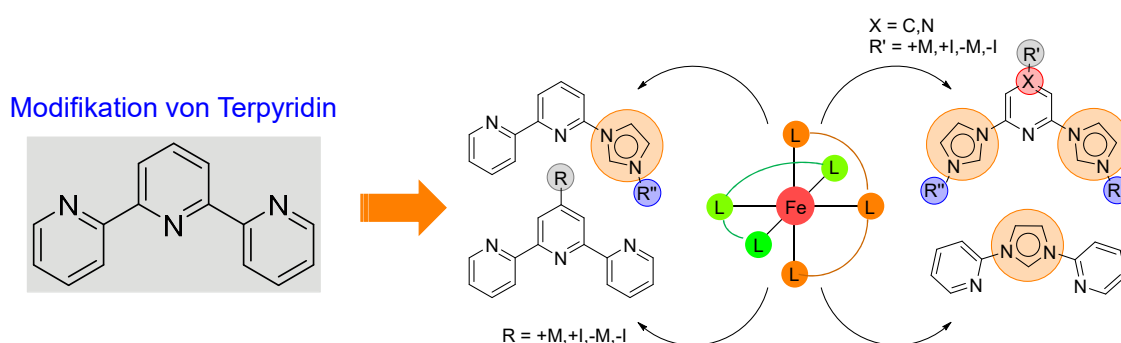


Abb. 45: Ableitung einer Ligandenbibliothek ausgehend von 2,2':6',2''-Terpyridin.

Abbildung 45 gezeigt, werden diese Liganden von 2,2':6',2''-Terpyridin abgeleitet. Dabei wird angestrebt, auf Grundlage dieser Daten die beiden in Abb. 46 gezeigten Strategien, nämlich die systematische Anhebung der MC-Zustände bzw. deren Auslenkung auf

der Reaktionskoordinaten (blaue Pfeile) sowie die Absenkung der MLCT-Zustände (rote Pfeile) auf ihre Wirksamkeit zu überprüfen. Solche Komplexreihen sind allerdings auch

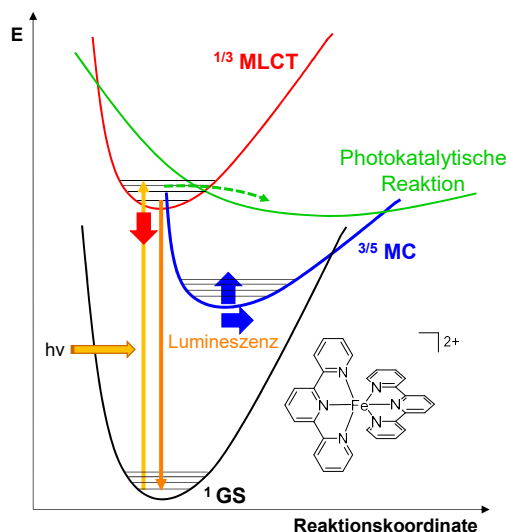


Abb. 46: Strategien zur Optimierung der Photoeigenschaften von Eisen-Komplexen ausgehend von $Fe(terpy)_2^{2+}$.

für die weitaus intensiver erforschten Rutheniumsysteme oftmals nicht verfügbar. Erschwerend können die Erkenntnisse der Rutheniumchemie nicht immer a priori auf die Eisenanaloga übertragen werden, sodass die Darstellung entsprechender Komplexreihen sowie deren umfassende photophysikalische und physikochemische Untersuchung zentrales Ziel dieser Arbeit ist. Insbesondere die transiente Absorption sowie elektrochemische Messungen und Röntgenmethoden wie HERFD-XANES und VtC-XES sind ideale Tools, um vertiefte Einblicke in die elektronischen Eigenschaften im Grundzustand bzw. im angeregten Zustand zu erhalten.

Zuletzt bietet auch die Darstellung entsprechender Einkomponentensysteme unter Verknüpfung der beiden Metallzentren von Photosensitizer und Katalysator die Möglichkeit für einen direkten Elektronentransfer, sodass auch sehr kurze Lebenszeiten angeregter aktiver Zustände nutzbar gemacht werden können. Zum grundlegenden Verständnis solcher Systeme wurde die Synthese eines einfachen Modellsystems angestrebt, das die Ausgangsbasis für weiterführende, zeitaufgelöste Röntgenmessungen darstellt.

Um die synthetisierten Komplexe erstmalig in der photokatalytischen Protonenreduktion testen zu können und grundlegende Struktur-Aktivitätsbeziehungen abzuleiten, ist zu Beginn die Schaffung einer entsprechenden Katalyse-Infrastruktur notwendig, mit der auch erwartungsgemäß geringe Volumina präzise gemessen werden können.

Insgesamt wird mit dieser Dissertation angestrebt, mit den gewonnen Erkenntnissen einen Beitrag zum Verständnis der Energielandschaft von eisenbasierten Photosensitizern zu leisten, sodass langfristig für ausgewählte photokatalytische Anwendungen der Ersatz von teuren Edelmetallen wie Ruthenium oder Iridium möglich wird.

Dabei wurde diese Arbeit in einzelne, voneinander unabhängige Projekte aufgeteilt. Zunächst wird der Aufbau einer Katalyse-Apparatur vorgestellt (Kap. 4.1, Seite 73) und die Darstellung einer Ligandenbibliothek diskutiert (Kap. 4.5, Seite 104). Darauf aufbauend werden Syntheserouten für homo- und heteroleptische Komplexe aufgezeigt (Kap. 4.4, Seite 97). Die einzelnen Komplexreihen werden dann hinsichtlich der Ligandensubstituenten charakterisiert (Kap. 4.5, Seite 104) und in einem Piloteinsatz in der photokatalytischen Protonenreduktion getestet (Kap. 4.6, Seite 110). Anschließend erfolgt die photo- und physikochemische Untersuchung des Einflusses der Anzahl an σ -Donoren (Kap. 4.7, Seite 200) bzw. π -Akzeptoren (Kap. 4.8, Seite 301).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Konstruktion einer Katalyse-Apparatur

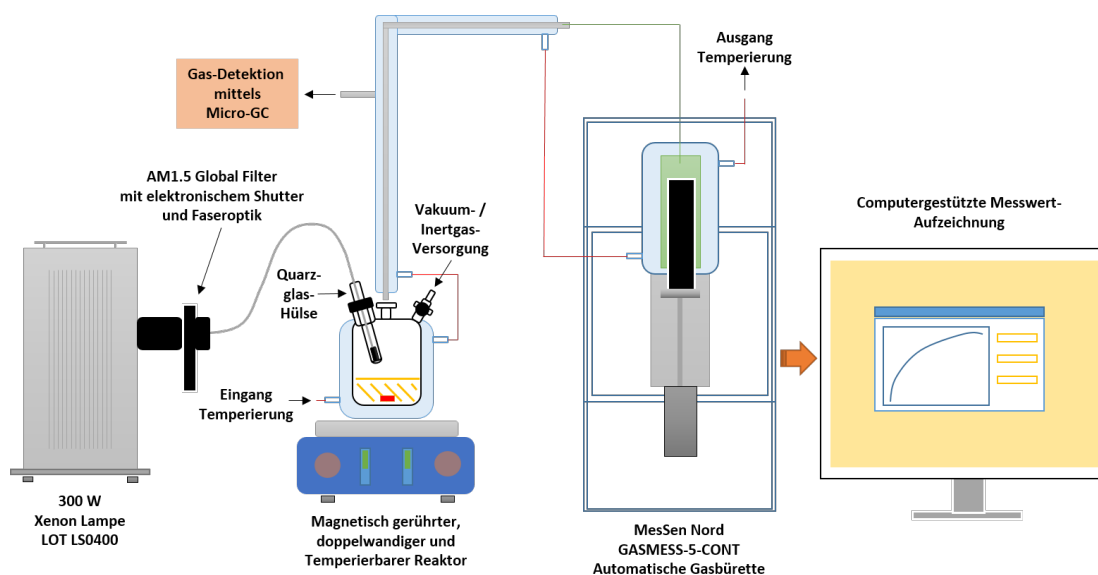
4.1.1 Anforderungen

Das folgende Kapitel widmet sich der Konstruktion und dem Bau einer Katalyse-Apparatur für die photokatalytische Wasserspaltung. Allgemein handelt es sich um ein universell einsetzbares System, das unter Bestrahlung einer Reaktionslösung mit UV-Vis-Strahlung zeitabhängig in der Lage ist, das entstandene Gasvolumen zu detektieren und aufzuzeichnen. Damit keine Rückreaktion durch einen steigenden Partialdruck des produzierten Gases eintritt, soll das System unter isobaren Reaktionsbedingungen arbeiten. Ferner besteht die Notwendigkeit, das komplette System zu temperieren, damit Schwankungen der Umgebungstemperatur keinen Einfluss auf den abgeschlossenen Gasraum im Inneren des Reaktors haben. Außerdem ist ein Einfluss des Luftdruckes auf potentiell deformierbare Werkstoffe wie Schläuche zu minimieren. Das nachfolgende Kapitel beschreibt den Aufbau der Anlage, wie sie im Rahmen dieser Dissertation entstanden ist (Abb. 47). Dabei orientiert die Konstruktion an bereits in der Literatur bekannten Anlagen, die erfolgreich für diesen Reaktionstypus verwendet wurden.^{29,209}



Abb. 47: Katalyse-Anlage für die photokatalytische Wasserspaltung.

Als wesentliche Komponenten sind ein Reaktor samt Schlenktechnik, ein Sonnensimulator, eine vollautomatische Gasbürette mit elektronischer Datenaufzeichnung sowie ein Kryostat zur Temperierung zu nennen. Das folgende Kapitel beschreibt die einzelnen Komponenten detailliert, die in nachfolgender Schema-Zeichnung zusammengefasst sind.



Schema 2: Schema-Zeichnung der Katalyse-Anlage.

4.1.2 Aufbau der Katalyse-Anlage

4.1.2.1 Reaktor Als zentrales Bauteil besteht die Katalyse-Apparatur aus einem doppelwandigen Glasreaktor. In diesem wird die Photokatalyse durchgeführt. Durch entsprechende Normschliff-Anschlüsse ist ein Arbeiten unter Inertbedingungen möglich. Dazu ist der Reaktor an eine Schlenkline angeschlossen, die sowohl das Evakuieren als auch das Befüllen mit Argon als Schutzgas ermöglicht. Durch den äußeren Mantel wird mit Hilfe eines Kryostaten ein Kühlmedium (niederviskoses Silikonöl oder Wasser) gepumpt, sodass das System auf diese Weise temperiert werden kann. Abb. 48 zeigt eine Schemazeichnung. Durch die gewählten Abmessungen ist ein Reaktionsvolumen von mindestens 10 mL praktikabel. Das Fassungsvermögen beträgt bis zu 100 mL. Generelle Herausforderung beim Betrieb von Glasreaktoren für die Photokatalyse ist immer die Bestrahlung mit Licht. Zum einen ist durch ein geeignetes Glasmaterial eine entsprechende Durchlässigkeit im gewünschten Spektralbereich zu gewährleisten, zum anderen muss für eine ausreichende Lichtintensität in der Reaktionslösung gesorgt werden. Hier wurde, anstatt wie üblich den Reaktor seitlich zu bestrahlen, über ein entsprechend vakuumfestes und gasdichtes SVG-Gewinde eine Glashülse im Deckel des Reaktors eingebracht (Abb. 48). In dieser

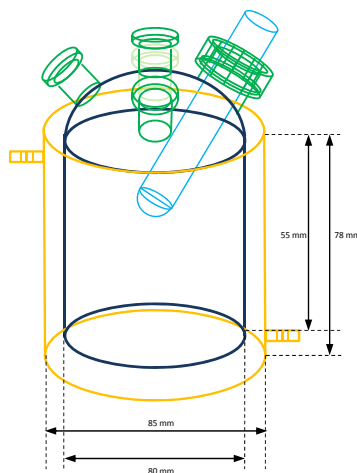


Abb. 48: Schemazeichnung des Katalyse-Reaktors.

Hülse befindet sich dann der Lichtleiter der Strahlungsquelle (siehe Kapitel 4.1.2.2). Diese Glashülse besteht aus Quarzglas, sodass kostengünstig ein universales optisches Fenster installiert wurde, das auch für UV-Licht durchlässig ist. Ferner sind der Abstand der Hülse sowie die Position der Lichtquelle zur Lösung reproduzierbar einstellbar. Durch Austausch der Quarzhülse durch ein Boranglas-Analogon ist auch einfach ein kostengünstiger UV-Filter realisierbar. Genauso können verschiedene kommerziell in großer Vielfalt erhältliche Filterplättchen in die Glasröhre eingebracht werden, um nur Licht in einem definierten Wellenlängenbereich passieren zu lassen.

4.1.2.2 Sonnensimulator Als Lichtquelle für die photokatalytischen Experimente wird ein kommerziell erhältlicher Sonnensimulator der Firma LOT-QuantumDesign eingesetzt. Hauptmerkmal ist hier die 300 W Xenon-Lampe, die zusammen mit einem AM-1.5 Global Filter das Sonnenlicht unserer Breiten nachahmen kann. Der genannte Filter erzeugt dabei ein Spektrum, welches dem schrägen Durchtritt des Sonnenlichtes durch die Erdatmosphäre, aus dem eine 1.5 fache Schichtdicke resultiert, entspricht. Um die entsprechende Strahlungsintensität zu gewährleisten, wird das generierte Licht über eine Faseroptik zu einer Linse geleitet, die in einem Abstand von 20 cm einen gebündelten Spot (15 mm Durchmesser) generiert. Mit Hilfe eines Diodenarray-UV-Vis-Spektrometers von Ocean Optics wurde eine spektrale Verteilung der hier verwendeten Lampe ermittelt (Abb. 49). Im Wesentlichen wird kaum UV-Strahlung abgegeben, vielmehr dominiert der sichtbare Bereich des Lichtes (vergl. Abb. 6, Seite 9). Das Maximum wird bei etwa 500 nm erreicht. In diesem Fall haben die Materialien der Glashülse keinen Einfluss auf das Spektrum, dies ist nur beim Betrieb der Lampe ohne AM-1.5 Global Filter von Bedeutung. Da die punktuelle Bestrahlung einer Reaktionslösung in den meisten Fällen ungünstig ist, wurde der Sonnensimulator alternativ ohne Linse am Ende des Lichtleiters betrieben.

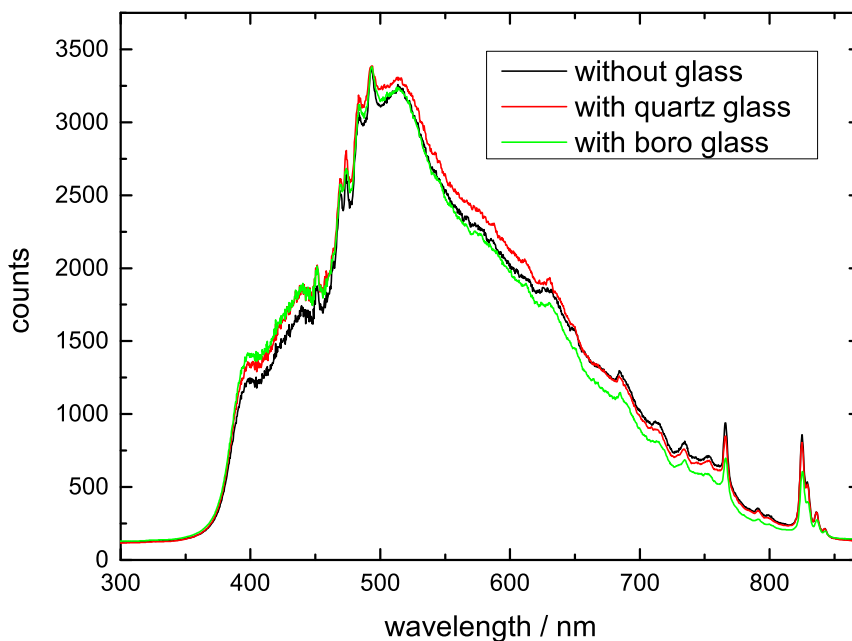
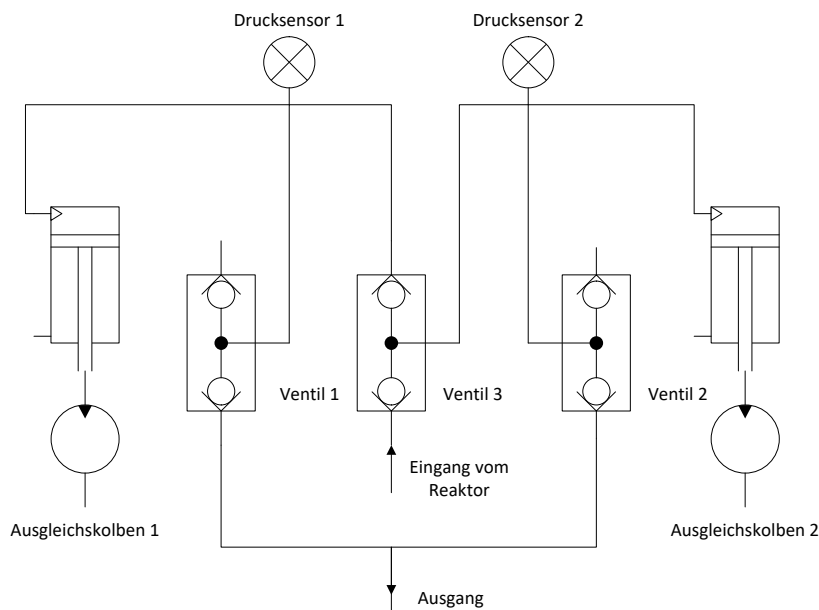


Abb. 49: Normierte spektrale Verteilung gemessen für verschiedene Glashülsen.

Beim direkten Austritt der Strahlung aus dem optischen Leiter konnte ein größerer Abstrahlwinkel erreicht werden, sodass auch die komplette Oberfläche der Reaktionslösung im Reaktor bestrahlt werden konnte. Eine gezielte Steuerung des Lichtes war durch einen programmierbaren Shutter möglich.

4.1.2.3 Gasbürette Wesentliches Merkmal der hier vorgestellten Apparatur ist die Verfolgung von Reaktionsverläufen hinsichtlich der produzierten oder verbrauchten Gasmenge. Dies wird durch eine vollautomatische Gasbürette von MessenNord realisiert. Diese stellt wie bereits erwähnt eine isobare Reaktionsumgebung im Reaktor sicher. Durch die permanente Überwachung des Innendruckes in der abgeschlossenen Apparatur wird eine Gasentwicklung (oder entsprechend dem gewählten Messmodus auch Gasverbrauch) erkannt und der Druckänderung wird durch die Bewegung eines Kolbens in der Bürette entgegengewirkt. Durch die gefahrene Strecke des Schrittmotors kann die Volumenänderung mittels angeschlossenem PC ausgewertet werden. Schema 3 zeigt die Funktionsweise der Bürette auf: Wesentliche Komponenten sind neben den Ausgleichskolben zwei Drucksensoren sowie drei Umschaltventile. Von großer Bedeutung für den kontinuierlichen Betrieb ist Ventil 3. Damit ist ein Umschalten zwischen beiden identischen Messkolben im Betrieb möglich, sodass prinzipiell beliebig große Gasvolumina gemessen werden können. Die Ventile 1 und 2 dagegen sorgen im geschlossenen Zustand für einen abgeschlossenen Reaktionsraum.

Durch die Temperierung der Gasableitung vom Reaktor zur Gasbürette sowie der einzelnen Messzylinder wird auch hier der Einfluss von äußeren Temperaturschwankungen



Schema 3: Schaltschema der Gasbürette von MessenNord.

verringert. Ferner wurden alle Verbindungsschläuche aus im Vergleich zu herkömmlichen PVC druckfestem Polyurethan von Festo gefertigt. Dadurch werden auch Schwankungen des Luftdruckes egalisiert, die ebenfalls von den hochempfindlichen Drucksensoren registriert und entsprechend fehlinterpretiert werden.

Trotz der umfangreichen Temperierung, Dämmung der Verbindungsschläuche und der sorgfältigen Materialwahl für Verbindungen zeigte sich, dass das gemessene Volumen von Schwankungen der Umgebungstemperatur beeinflusst wird. Sicherlich ist dieser Einfluss geringer als bei einem untemperierten System, dennoch führen bereits kleine und häufige Temperaturänderungen insbesondere während längerer Messungen (z.B. über 24 h) zu unbrauchbaren Datensätzen, wenn die produzierten Gasvolumina klein sind. Dazu zählen vor allem Volumina im einstelligen mL - Bereich, wie sie bei Laborsystemen häufig anzutreffen sind. Im folgenden Abschnitt wird daher ein Korrekturverfahren vorgestellt, das mit dem Ziel entwickelt wurde, die Zahl der auswertbaren Datensätze zu maximieren.

4.1.2.4 Temperaturkorrektur Mit Hilfe der Temperaturkorrektur ist es möglich, den externen Temperatureinfluss auf einen gemessenen Datensatz (Gasvolumen vs. Laufzeit des Experiments) zu minimieren. Dazu wird mit einem präzisen Temperaturlogger die Temperatur unmittelbar neben der Messanlage aufgezeichnet. Mit Hilfe des zuvor ermittelten Innenvolumens der Anlage, welches über einen automatischen Messmodus zugänglich ist, kann dann damit für jeden Messpunkt das gemessene Gasvolumen des Experi-

ments korrigiert werden. Dazu wurde folgende Korrekturformel entwickelt:

$$V(t) = V_g(t) - a \frac{[T_g(t) - T_o][V_g(t) + V_R]}{T_g(t)} - V_b(t) \quad (4.1)$$

mit

$V(t)$	Korrigiertes Gasvolumen zum Zeitpunkt t , verursacht durch eine katalytische Umsetzung
$V_g(t)$	Volumen zum Zeitpunkt t , welches durch die automatische Gasbürette gemessen wird
a	Experimenteller Korrekturfaktor (siehe unten)
$T_g(t)$	Gemessene Temperatur zum Zeitpunkt t
T_o	Bezugstemperatur zu Beginn der Messung
V_R	Gesamtes Gasvolumen des isobaren Prozesses
$V_b(t)$	Blindvolumen zum Zeitpunkt t

Diese Gleichung basiert auf dem allgemeinen Gasgesetz bzw. spezieller auf dem Gesetz von Gay-Lussac, nachdem bei konstantem Druck und Teilchenzahl der Quotient aus Volumen und Temperatur konstant ist. Diesbezüglich wurde hier als Vereinfachung ein ideales Gas angenommen. Somit ist auch eine Volumenänderung ΔV , die durch eine Temperaturänderung ΔT im System verursacht wird, proportional zu eben diesem Quotienten. Dieser kann aus dem Gesamtvolumen der Apparatur und der gewünschten Referenztemperatur (normalerweise T_o zu Beginn der Messung) errechnet werden.

Dennoch ist die Auswirkung einer externen Störung wie Erwärmung oder Abkühlung der Umgebung zunächst nicht experimentell bestimmbar, da diese von vielen Faktoren wie beispielsweise Wärmeleitfähigkeiten der Vielzahl der verbauten Materialien oder Luftfeuchtigkeit abhängt. Daher wurde der experimentelle Korrekturfaktor a eingeführt, der zu jeder Messung manuell so angepasst wird, dass eine Störung aufgehoben wird. Dieser wird so klein wie möglich gewählt. Um Fehler auszumitteln, werden grundsätzlich immer mehrere Messungen durchgeführt und nach erfolgter Temperaturkorrektur das arithmetische Mittel der einzelnen Messpunkte gebildet. Folgende Abbildung fasst exemplarisch die Problematik zusammen: Es handelte sich hier um einen Blindtest, bei dem kein produziertes Gasvolumen erwartet wurde. Dennoch wurde nach ca. 8 h Laufzeit ein Volumenanstieg registriert (rote Kurve). Dieser korrelierte mit der Temperaturentwicklung, sodass diese als Ursache für den Volumenanstieg verantwortlich war. Im Prozess der Temperaturkorrektur wurde der Korrekturfaktor so angepasst, dass die resultierende Messkurve gerade

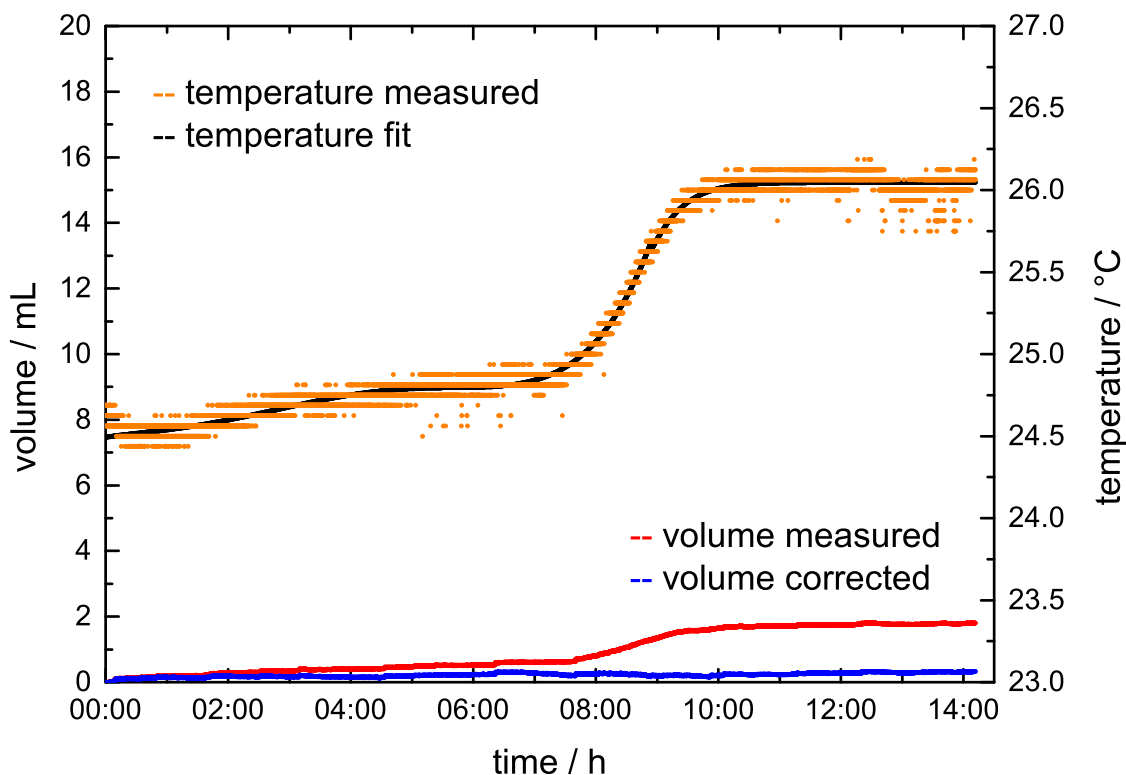


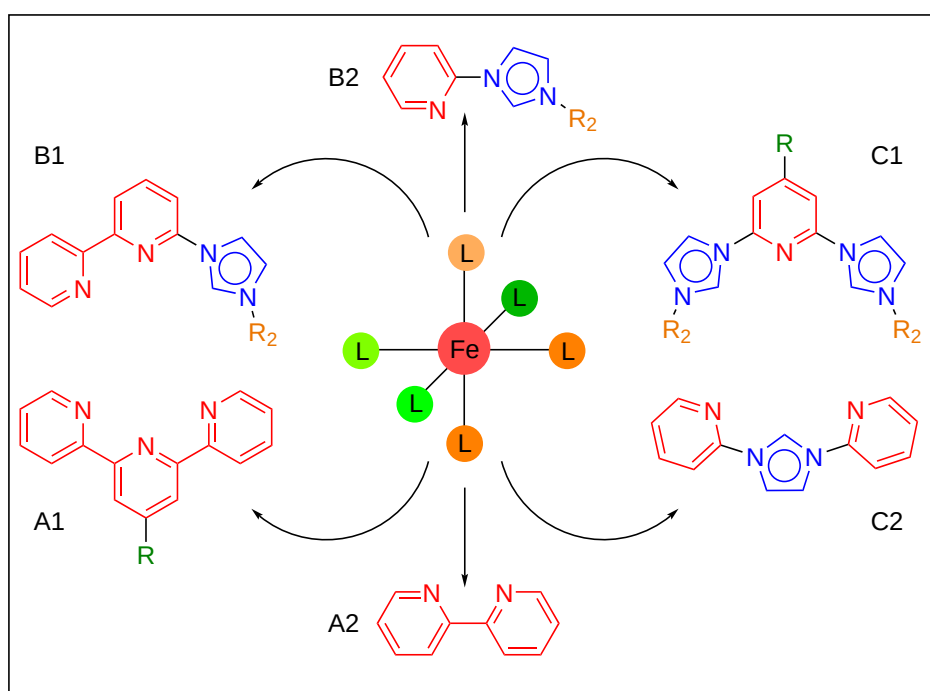
Abb. 50: Anwendung der Temperaturkorrektur auf eine Blindmessung ohne ein intrinsisch generiertes Gasvolumen.

eine Nulllinie darstellte, wie es physikalisch auch zu erwarten war. Zuvor ist es aber notwendig, den Temperaturverlauf mit einem Polynom n . Ordnung ($n = 4 - 8$) zu fitten. Dies diente zum einen der Glättung der Daten, zum anderen unterschied sich die Schrittweite der Temperaturmessung von der der Gasbürette.

Die hier vorgestellte Anlage wurde im Rahmen dieser Arbeit stetig weiterentwickelt. Beispielsweise wurde eine Gasanalytik mittels Micro-GC realisiert oder fehleranfällige Young-Hähne (Produran-Ventilhähne) durch robuste und gasdichte Swagelok-Ventile ersetzt. Die in dieser Arbeit vorgestellten Pilotexperimente in der Photokatalyse wurden dann mit der beschriebenen Anlage durchgeführt.

4.2 Ligandendesign

Das Ligandendesign ist von herausragender Bedeutung für die Photophysik von Metallkomplexen, da sich beispielsweise die Absorptionseigenschaften, die Energie der angeregten Zustände sowie deren Abklingmechanismen und die Redox Eigenschaften gezielt einstellen lassen. Schema 4 fasst die systematischen Modifikation zusammen, mit denen im Rahmen dieser Dissertation Struktur-Eigenschaftsbeziehungen untersucht wurden. Zentrale Anforderungen waren aromatische Chelatliganden, die die notwendige Stabilität bezüglich Solvolyse und photolytischer Zersetzung gewährleisten. Ferner sollten die entsprechenden Komplexe in zumindest anteilig wässrigen Lösungsmittelmischungen löslich sein. Gleichzeitig wurde eine modulare Struktur angestrebt, um die Anzahl an π -Akzeptoren (rot) und starken σ -Donoren (blau) zu variieren, den sterischen Anspruch einzustellen (orange) und mit Ligandmodifikationen (grün) die elektronischen Eigenschaften flexibel zu verändern.



Schema 4: Design von Liganden für oktaedrische Eisen(II)-Komplexe: Starke σ -Donorfunktionen sind blau markiert, π -Akzeptorfunktionen rot.

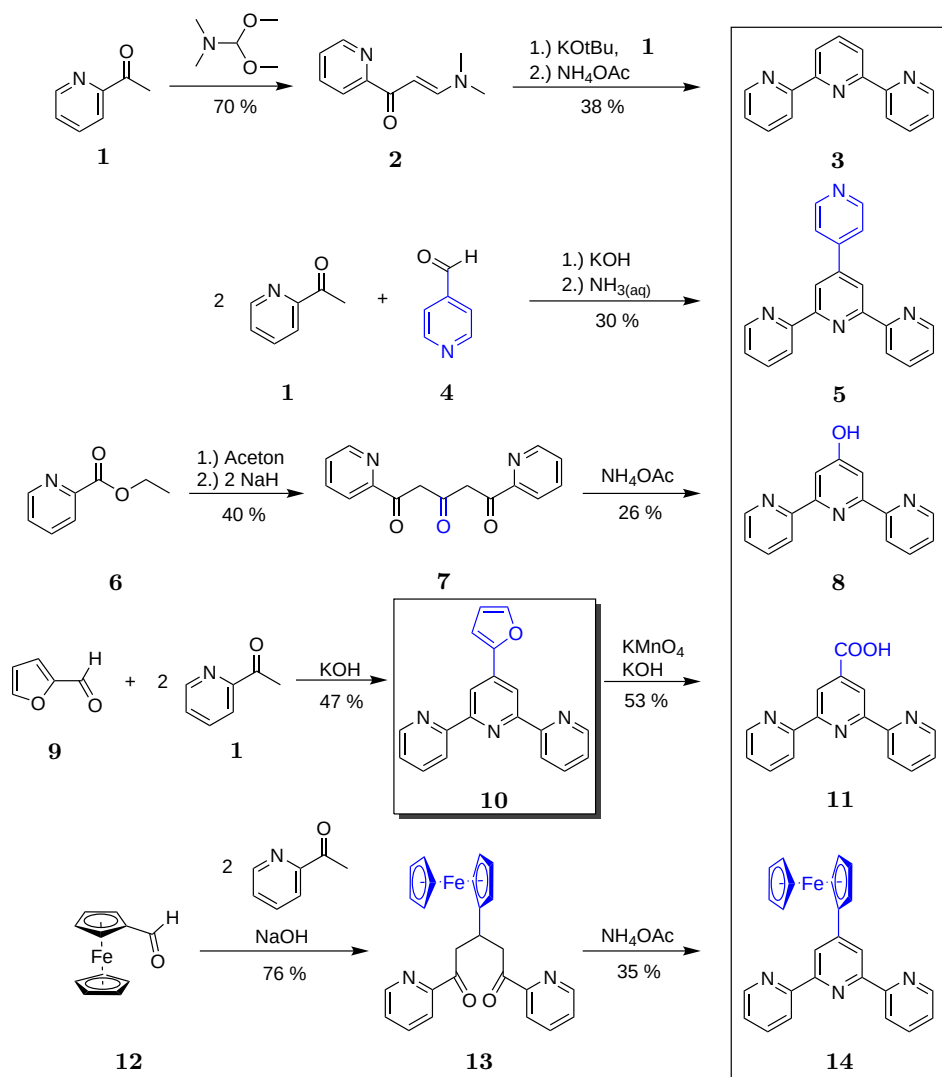
Klassische Liganden für Photosensitizer basieren auf Polypyridylsystemen. Hier kamen sowohl tridentate, auf Terpyridin basierende Liganden (A1) als auch bidentate Bipyridine (A2) zum Einsatz. Tridentate Liganden binden hinsichtlich des Chelateffekts stabiler und sind dementsprechend für photostabile Komplexe von Vorteil. Dagegen überlappen bidentate Systeme durch die optimierte Oktaeder-Geometrie besser mit den Metallorbitalen,

woraus größere Ligandenfeldaufspaltungen resultieren. Die Liganden des Typs A1 wurden in para-Position des zentralen Pyridinrings mit verschiedenen Resten R modifiziert, wobei elektronenziehende, elektronenschiebende und zur Ausbildung bimetallischer Komplexe auch verbrückende Substituenten eingeführt werden können. Typische Reste waren hier 2-Furyl, Hydroxy, Carboxyl, Ferrocenyl, 4-Pyridinyl und 1-Methylpyridin-4-yl. Pyridylfunktionen wurden außerdem mit NHC-Donorfunktionen zu bi- bzw. tridentaten Liganden kombiniert. Daraus resultieren zum einen unsymmetrische Systeme (B1) sowie symmetrische Liganden (C1/C2). Diese Liganden erlauben es, Komplexe mit variabler Anzahl an starken σ -Donoren (und somit mit variabler Zahl an π -Akzeptoren) darzustellen. Mit den Resten R₂ kann der sterische Anspruch der Liganden gesteuert werden. Hier kamen typischerweise die Reste Methyl, Isopropyl sowie 2,6-Diisopropylphen-1-yl zum Einsatz. Analog zu A1 kann C1 ebenfalls im Rückgrat funktionalisiert werden (R). Die Liganden A2 und B2 erlauben es ferner, auch tris-bidentat koordinierte Komplexe mit variablen Eigenschaften darzustellen.

4.2.1 Darstellung der Ligandklasse A

Klassische Polypyridinliganden wie Terpyridin und Bipyridin sind weit verbreitet und daher kommerziell leicht erhältlich. Allerdings sind modifizierte Liganden oftmals teuer bzw. nicht erhältlich, sodass im Folgenden Syntheserouten beschrieben werden (Schema 5). Die Darstellung von 2,2':6',2''-Terpyridin (**3**, terpy) geht von 2-Acetylpyridin (**1**) aus.^{210,211} Hier addiert das α -CH-azide Kohlenstoffatom von **1** zunächst in einer Aldoladdition an die Carbonylgruppe des als Acetal geschützten N,N-Dimethylformamid-dimethylacetal. Nach anschließender Aldolkondensation wird (E)-3-(dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-one (**2**) mit einer Ausbeute von 70 % erhalten. Zweckmäßig wird diese Reaktion neat durchgeführt.²¹² Im zweiten Schritt kondensiert das Michael-System **2** mit einem weiteren Äquivalent **1** in Gegenwart von K^tBu als Base, wobei Dimethylamin eliminiert wird. Das in-situ generierte 1,5-Endion wird direkt mit Ammoniumacetat in schlechten Ausbeuten in einer Ringschlussreaktion zu **3** umgesetzt.²¹⁰ Diese Reaktion ist in herausragender Weise dazu geeignet, die außenstehenden Ringe unterschiedlich zu funktionalisieren. 4'-Pyridyl-2,2':6',2''-Terpyridin (**5**) konnte hingegen in einer Eintopfsynthese dargestellt werden.²¹³ Dabei wird analog zur vorherigen Reaktion **1** mit Pyridin-4-carbaldehyd (**4**) umgesetzt, wobei die Cyclisierung mit wässriger Ammoniaklösung durchgeführt wurde. Die notwendige Oxidation des Dihydropyridins zum Pyridin erfolgt durch Luft. Diese Variante verzichtet auf die Isolierung des 1,5-Bis(2-pyridyl)-3-(4'-pyridyl)pentan-1,5-dions,²¹⁴ sodass höhere Ausbeuten (30 %) erzielt werden konnten. Bei dieser bzw. den nachfolgenden Synthesen sind allerdings nur symmetrische Liganden zugänglich.

Die Synthese von 4'-Hydroxy-2,2':6',2''-Terpyridin (**8**) basierte ebenfalls auf dem Aufbau



Schema 5: Darstellung verschiedener Liganden der Klasse A. Reste mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften sind blau markiert.

des zentralen Rings, hier ausgehend von 1,5-Bis-(2'-pyridyl)-1,3,5-tricarbonylpentane (**7**) mit Ammoniumacetat als Nucleophil. **7** konnte mit einer Ausbeute von 40 % durch die nucleophile Addition von Aceton in Gegenwart von Natriumhydrid als Base an Ethyl-2-Picolinat (**6**) erhalten werden.²¹⁵⁻²¹⁸ **8** ist anschließend eine hervorragende Ausgangssubstanz zur weiteren Funktionalisierung: Beispielsweise können mit Triflat²¹⁸ oder Nonafluorobutansulfonat²¹⁹ gute Abgangsgruppen angebracht werden, sodass die Terpyridine beispielsweise in Sonogashira-Kupplungen Alkin-funktionalisiert werden können oder Vinyl-Derivate zugänglich werden.²¹⁸ Durch Substitution der Hydroxyfunktion durch Halogenide durch die Umsetzung mit Phosphorpentahalogeniden sind auch 4'-Halogenido-Terpyridine zugänglich.²¹⁵

Analog zur Syntheseroute von **5** verläuft die Eintopfsynthese von 4'-(2-Furyl)-2,2':6'2''-

Terpyridin (**10**). Hier wird Furfural (**9**) mit 2 Äquivalenten **1** in Gegenwart von KOH und aq. NH_3 zu **10** umgesetzt. Durch anschließende Oxidation mit Kaliumpermanganat bei $\text{pH}=10$ kann die Furylgruppe zur Carboxylgruppe umgewandelt werden (**11**), wobei diese Modifikation auch nachträglich an Komplexverbindungen durchgeführt werden kann.²²⁰ Aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit von **11** in sehr vielen organischen Lösemitteln stellt diese postsynthetische Modifikation somit eine interessante Alternative dar.

Zur Darstellung von 4'-Ferrocenyl-2,2':6',2''-terpyridin als Beispiel für einen redox-aktiven Liganden sind grundlegend zwei Syntheserouten beschrieben worden. Zum einen kann in Analogie zur Darstellung von Zwischenstufe **2** in einer unsymmetrischen Syntheseroute zunächst in sehr schlechten Ausbeuten $< 5\%$ 2-[3-(Ferrocenyl)-1-oxoprop-2-enyl]pyridin isoliert werden. Entsprechend der Kröhnke-Pyridinsynthese addiert hieran 1-[2-Oxo-2-(2-pyridinyl)ethyl]pyridiniumiodid. Nach Eliminierung von Pyridin erfolgt in Gegenwart von Ammoniumacetat abschließend eine Cyclisierung zu **14**.²²¹ Eine alternative symmetrische Syntheseroute mit höheren Ausbeuten, die auch erfolgreich in dieser Arbeit verwendet wurde, zielt zunächst (völlig analog zu bereits diskutierten Mechanismen) auf die Darstellung von 3-Ferrocenyl-1,5-bis(2-pyridyl)pentan-1,5-dion (**13**),²²¹ welches in guten Ausbeuten isoliert werden konnte. Alternativ sind in der neueren Literatur auch Ein-

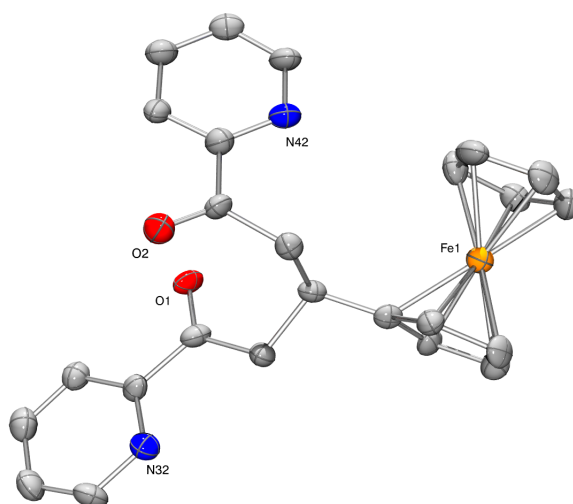


Abb. 51: Kristallstruktur von 3-Ferrocenyl-1,5-bis(2-pyridyl)pentan-1,5-dion (**13**), Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50 % wieder.

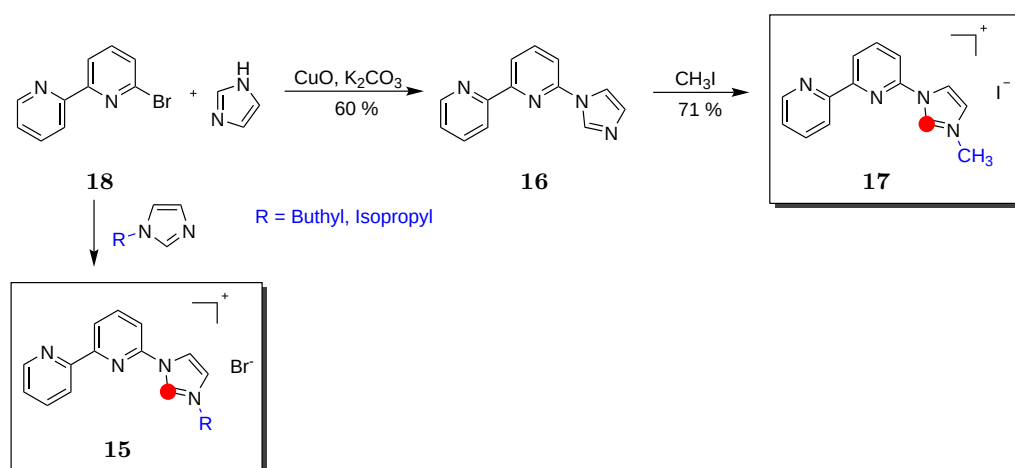
topfsynthesen beschrieben worden, die auf die Isolierung von **13** verzichten.²²² Durch Kristallisation aus CHCl_3 wurden von **13** Einkristalle erhalten. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 51 gezeigt, sie bestätigt die in Schema 5 gezeigte Struktur. Die Acylpyridin-

Reste sind versetzt in zwei Ebenen angeordnet, was der sterischen Wechselwirkung der Carbonyl-Sauerstoffatome geschuldet ist. Der Eisen-Cp-Abstand beträgt 2.038 ± 0.013 Å, der C-C-Abstand im Ferrocen 1.4102 ± 0.012 Å. Die Werte entsprechen aufgrund der nicht signifikanten Abweichungen somit denen von reinem Ferrocen²²³ (Fe-C: 2.046 ± 0.028 Å; C-C: 1.4061 ± 0.038 Å).³

Insgesamt ist durch die vorgestellten Syntheserouten ein Zugang zu vielfältig funktionalisierten Terpyridinen gegeben, deren Komplexe im Verlauf dieser Arbeit vorgestellt werden. Bezüglich weiterer möglicher Funktionalisierung von Terpyridin sei auf einschlägige Literatur verweisen.^{224, 225}

4.2.2 Darstellung der Ligandklasse B

Obwohl die Liganden der Klasse B auch in einer direkten nucleophilen Aromatensubstitution zugänglich sind (siehe Darstellung von **15**, Schema 6),²²⁶ wurde im Rahmen dieser Arbeit die Umsetzung von 6-Bromo-2,2'-Bipyridin mit Imidazol zu 1-([2,2'-Bipyridin]-6-yl)-3-methylimidazol (**16**) in einer vergleichsweise milden Ullmann-Kupplung unter Verwendung von CuO als Katalysator und K₂CO₃ in DMF katalysiert. **16**, welches nach säulenchromatographischer Aufreinigung des Rohprodukts erhalten wurde, konnte dann in guten Ausbeuten mit Methyljodid selektiv an der Imidazolposition methyliert werden, sodass 1-Methyl-3-[(2,2'-bipyridin)-6-yl]imidazoliumiodid (**17**)²²⁷ als farbloses Salz erhalten wurde. Die Darstellung von 6-Bromo-2,2'-Bipyridin (**18**) erfolgte über eine Negishi-

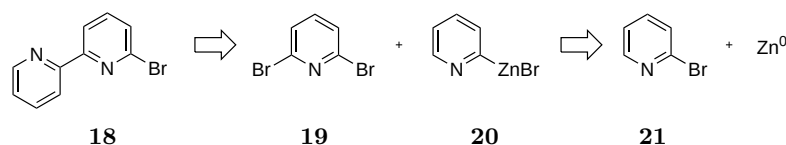


Schema 6: Darstellung verschiedener Liganden der Klasse B. Reste mit unterschiedlichem sterischen Anspruch sind blau markiert, NHC-Donorpositionen rot.

Kupplung, wobei 2,6-Dibrompyridin **19** und 2-Pyridylzinkbromid **20** mit Tetrakis-triphenyl-

³Angegeben ist der Mittelwert sowie die daraus resultierende Standard-Abweichung.

ylphosphinopalladium(0) als Katalysator gekuppelt wurden (Schema 7).²²⁸ Alternativ



Schema 7: Retro-Synthese zur Darstellung von 6-Bromo-2,2'-Bipyridin (**18**).

dazu können auch Tributylstanyl-Derivate in einer Stille-Kupplung zur Transmetallierung eingesetzt werden,²²⁹ aber aufgrund der Giftigkeit von Organozinn-Verbindungen ist grundlegend davon abzuraten. Im Rahmen dieses Projekts wurden auch Kumada-Kupplungen unter Einsatz von Phenylmagnesiumbromid untersucht; hier konnte aber kein Produkt isoliert werden.¹

20 wurde zuvor basierend auf einer Vorschrift von Kim et al. dargestellt.²³⁰ Diese oxidative Addition gelang durch die Umsetzung von 2-Brompyridin (**21**) mit hochaktivem metallischen Zink. Letzteres ist auch als Rieke-Zink bekannt^{231,232} und mittlerweile kommerziell erhältlich. Zur Darstellung im Labor wird Lithiumnaphthalid *in situ* aus Lithium und Naphthalin dargestellt, welches dann kontrolliert mit wasserfreiem Zinkchlorid reagiert.²³³ Dabei neigt das gebildete Zinkpulver zur Agglomeration und damit zu verminderter Reaktivität, da kommerziell erhältliches Naphthalin kein Benzothiophen mehr als Verunreinigung enthält, welches die Schwammbildung des Rieke-Zinks verhindert.²³⁴ Zuletzt wurde das Metallpulver durch Waschen mit THF von Naphthalin befreit und konnte dann für die oben diskutierte Reaktion eingesetzt werden. Insgesamt ist diese aufwendige Prozedur aber einem Verfahren von Norrby et al. überlegen, die in Abwandlung entsprechender Phenanthrolin-Modifizierungen nach *N*-Alkylierung des 2,2'-Bipyridins, regioselektiver Bildung von 1-Methyl-2,2'-Bipyridin-6-on im Basischen mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ als Oxidationsmittel und zuletzt durch regioselektive Bromierung mit Triphenylphosphoniumbromid ebenfalls **18** erhalten konnten.²³⁵

Wie eingangs diskutiert ist auch die neat-Umsetzung von **18** mit Imidazolen möglich. Diese Reaktionen verlaufen allerdings in schlechten Ausbeuten²²⁶ und unter der Bildung von Nebenprodukten. Exemplarisch wurde 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-[(2,2'-bipyridin)-6-yl]imidazoliumiodid (**15**) dargestellt. Typischerweise muss eine Aufreinigung dieser Salze durch Ionentausch z.B. mit KPF_6 erfolgen. Es wurden Einkristalle erhalten, die die erwartete Struktur bestätigen (Abb. 52). Der DIPP-Rest ist dabei orthogonal zum Bipyridin-Imidazol-Gerüst angeordnet (Interplanarwinkel ca. 78°). Das Ligandengerüst ist ferner nicht planar, sondern im Festkörper beträgt der Torsionswinkel (N2C10-N3C13) 23.5° . Der mittlere Pyridinring ist in cis-Position zum Imidazol-Ring angeordnet. Damit unterscheidet

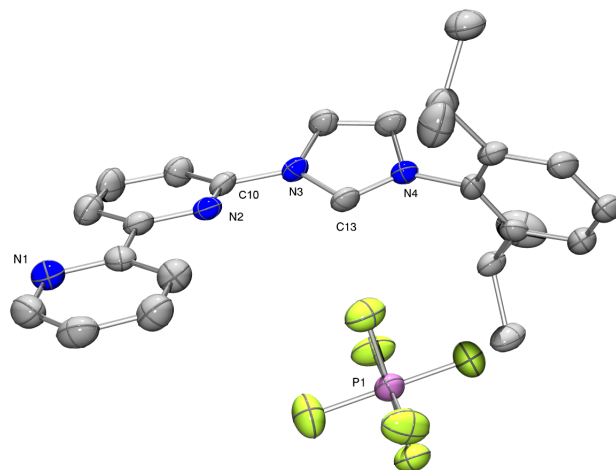


Abb. 52: Kristallstruktur von 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-[(2,2'-bipyridin)-6-yl]imidazolium-hexafluorophosphat (**22**), Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50 % wieder.

sich diese Struktur von der des freien Carbens: Hier ist das π -System bestehend aus drei Donoratomen planar, der mit dem DIPP-Rest aufgespannte Interplanarwinkel vergrößert sich auf etwa 85° . Zudem ordnen sich der mittlere Pyridinring und der Imidazolring nun in trans-Position an.²²⁶

4.2.2.1 Mechanistische Untersuchungen In einem Nebenprojekt wurde die Regioelektivität der Methylierung mit Methyljodid untersucht. Diese gelang im Falle von **16** selektiv an der Imidazolposition. Werden andere (Poly)pyridin-Derivate wie Phenanthroline und/oder Triazole eingesetzt, wird aber auch eine teils überwiegende Methylierung am Pyridin-Stickstoff beobachtet.¹ Somit ist ein Verständnis sowie eine einfache Vorhersagbarkeit dieses Phänomens für weitergehende Synthesen verwandter Liganden der Klasse B nach der oben beschriebenen Route wichtig.

Im ersten Schritt wurde **23** bezüglich der Winkel α und β rotiert und ein dreidimensionales Energieprofil berechnet (DFT, B3LYP, SV(P), D3BJ-Korrektur,^{236,237} Abb. 53). Demnach ist die energetisch günstigste Konformation wie erwartet gegeben für $\alpha = 180^\circ$ und $\beta = n \cdot 180^\circ$ mit $n \in \mathbb{N}$. Davon ausgehend wurde **16** mit quantenchemischen Berechnungen (DFT, BP86, TZVP) bezüglich der Geometrie optimiert und eine Frequenzanalyse durchgeführt. Grundlegend wurden diese Rechnungen in der Gasphase durchgeführt. Es wurde eine Grenzoritalbetrachtung durchgeführt: Es handelt sich um eine nucleophile Substitution am Aliphaten, bei der ein Stickstoffdonor von **16** in einer S_N2 -Reaktion nucleophil am Methyljodid angreift und ein fünfgliedriger, trigonal-bipyramidaler Übergangszustand mit colinearer Anordnung von Nucleophil und Abgangsgruppe durchlaufen wird. Daher ist zu erwarten, dass die Nucleophilie des jeweiligen Stickstoffatoms, die sich in einem großen Orbitalanteil am HOMO ausdrückt, direkt mit der Aktivierungsenergie korreliert. Mit dem

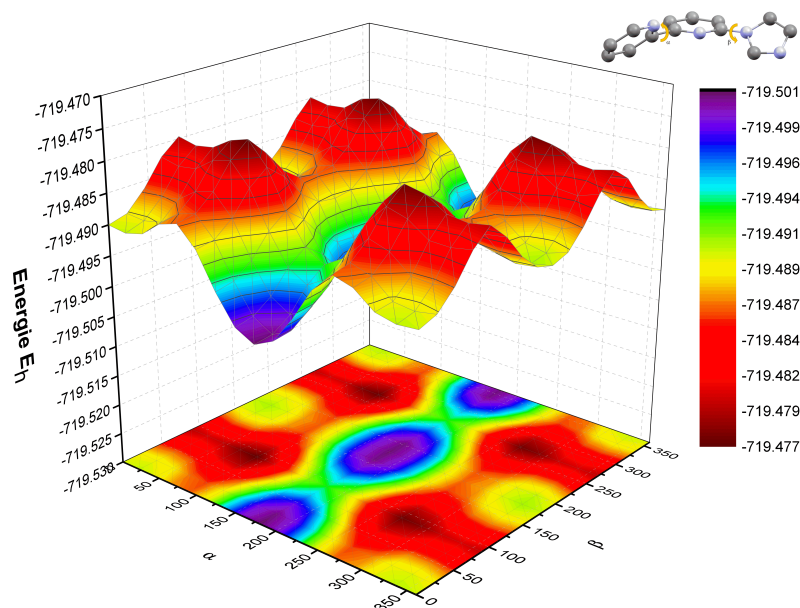


Abb. 53: Energiehyperfläche von **16** für die Rotationswinkel α und β .

Programm MO-Analyzer²³⁸ wurde eine solche Analyse für die drei freien Stickstoff-Atome durchgeführt (Abb. 54). Hier ist unmittelbar ersichtlich, dass nur die Stickstoffatome 1 und 2 einen großen Anteil an den energetisch hochliegenden HOMOs haben (HOMO = MO 57), sodass N3 nicht ausreichend nucleophil reagieren kann. Basierend auf der experimentellen Beobachtung spielt somit der größere Orbitalanteil von N2 die größte Rolle, während N1 dem energetisch etwas höheren MO mit einem geringeren Orbitalanteil zugeordnet wird. Somit kann diese einfache Betrachtung durchaus die Reaktivität dieser Verbindungsklasse erklären, wohingegen eine einfache Löwdin-Populationsanalyse keine eindeutigen Hinweise auf die Regioselektivität lieferte. Für die Betrachtung anderer Derivate sei auf die Bachelor-Arbeit von Jakob Steube verwiesen.¹

In einem zweiten Schritt wurde ebenfalls in der Gasphase für beide Stickstoffpositionen der Übergangszustand der Substitution berechnet. Diese Rechnungen wurden auf DFT-Niveau (B3LYP, SV(P), D3BJ-Korrektur) durchgeführt. Das Auftreten genau einer negativen Schwingungsfrequenz, die der Schwingung des CH₃-Fragments entsprach, verifizierte den Übergangszustand. Auch hier zeigte sich, dass dieser Zustand bei der Methylierung des Imidazolrings niedriger lag und damit die Reaktion schneller an dieser Position kinetisch bevorzugt sein sollte (Abb. 55). Dies ist auch darin begründet, dass bei Methylierung von Stickstoff 1 die Planarität des Systems aufgehoben werden muss: Der äußere Ring muss sich etwa 34° aus der Ebene drehen. Die freien Gibbs-Energien der Übergangszustände

Molecular Orbitals		1			2			3		
		Total	N		Total	N		Total	N	
Orbitals	Energy		s	p		s	p		s	p
38 a ₁	-0.42256	0.4%	0.0%	0.4%	3.9%	0.0%	3.9%	10.1%	0.0%	10.1%
42 a ₁	-0.388	14.3%	0.0%	14.3%	3.1%	0.0%	3.1%	4.8%	0.0%	4.8%
44 a ₁	-0.36812	6.6%	0.8%	5.8%	0.0%	0.0%	0.0%	5.1%	0.6%	4.5%
45 a ₁	-0.36732	0.0%	0.0%	0.0%	15.0%	0.0%	15.0%	0.1%	0.1%	0.0%
46 a ₁	-0.36225	10.0%	0.0%	10.0%	5.5%	0.0%	5.5%	9.8%	0.0%	9.8%
49 a ₁	-0.2982	0.1%	0.0%	0.1%	14.7%	0.0%	14.7%	0.0%	0.0%	0.0%
50 a ₁	-0.28693	0.0%	0.0%	0.0%	1.7%	0.0%	1.7%	13.3%	0.0%	13.3%
51 a ₁	-0.27484	24.2%	0.0%	24.2%	1.9%	0.0%	1.9%	1.4%	0.0%	1.4%
52 a ₁	-0.25172	7.7%	0.8%	6.9%	5.4%	0.8%	4.6%	46.7%	5.4%	41.3%
53 a ₁	-0.2502	0.0%	0.0%	0.0%	11.0%	0.0%	11.0%	12.1%	0.0%	12.1%
54 a ₁	-0.23344	13.0%	1.6%	11.4%	52.5%	8.1%	44.4%	0.7%	0.1%	0.6%
55 a ₁	-0.22761	37.4%	4.7%	32.7%	10.4%	1.6%	8.8%	9.9%	1.3%	8.6%
56 a ₁	-0.22534	1.6%	0.0%	1.6%	9.7%	0.0%	9.7%	0.0%	0.0%	0.0%
58 a ₁	-0.10297	7.4%	0.0%	7.4%	0.1%	0.0%	0.1%	8.2%	0.0%	8.2%
59 a ₁	-0.08486	3.8%	0.0%	3.8%	2.6%	0.0%	2.6%	8.0%	0.0%	8.0%
60 a ₁	-0.06749	10.2%	0.0%	10.2%	1.1%	0.0%	1.1%	2.1%	0.0%	2.1%
63 a ₁	0.01321	0.0%	0.0%	0.0%	22.4%	0.0%	22.4%	0.6%	0.0%	0.6%

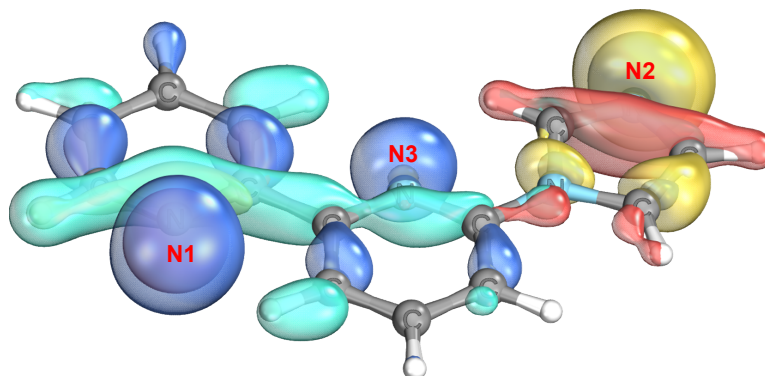


Abb. 54: Anteile der Stickstoffatome an den besetzten Grenzorbitalen (oben); grafische Darstellung der Elektronendichte (iboview²³⁹), HOMO-2 (55) in blau/türkis, HOMO-3 (54) in rot/gelb (unten).

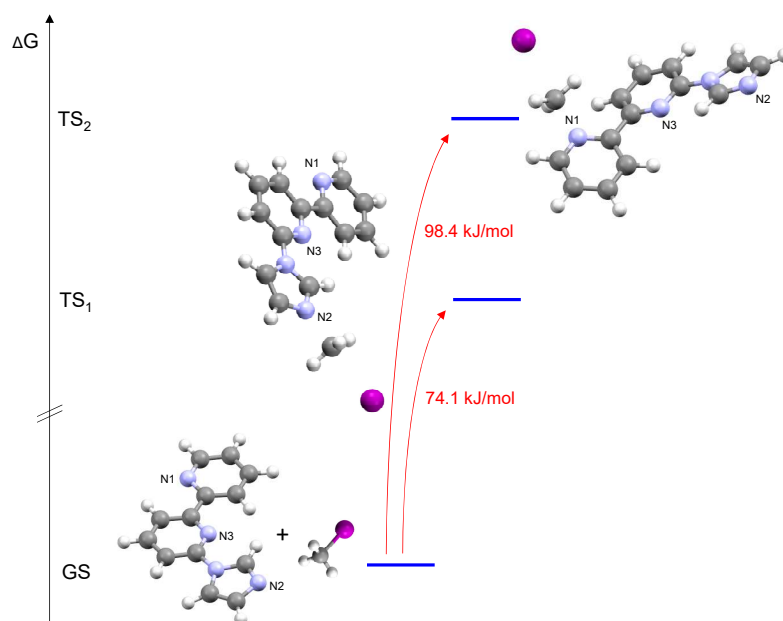
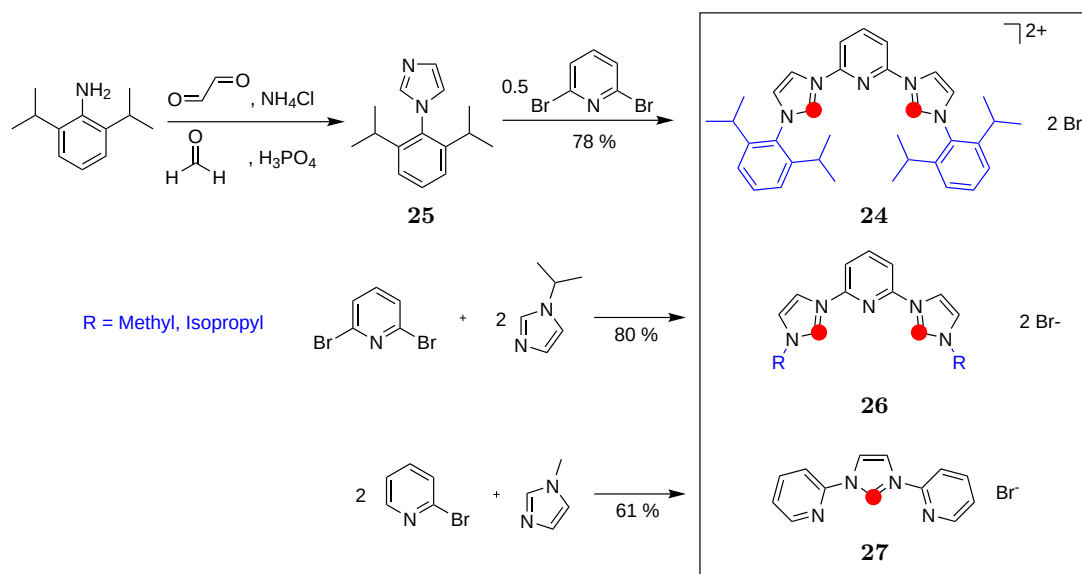


Abb. 55: Energien von Grundzustand und der beiden möglichen Übergangszustände. Es wurden die freien Gibbs-Energien zugrunde gelegt.

liegen dennoch energetisch relativ nahe beieinander (ca. 6 kcal/mol). Von daher ist davon auszugehen, dass Solvateinflüsse ebenfalls einen entscheidenden Einfluss auf die Energie der Übergangszustände haben müssen, da mit diesen Betrachtungen zwar der Reaktionsrendrend erklärt werden kann, nicht aber die ausschließliche Methylierung am Imidazolstickstoff. Da diese Rechnungen und insbesondere die Grenzoritalbetrachtung für solch einfache organische Moleküle jedoch in wenigen Minuten auch auf einem handelsüblichen PC durchgeführt werden können, sind sie ein wertvolles Hilfsmittel, um vorab den Erfolg einer Methylierungsreaktion abzuschätzen.

4.2.3 Darstellung der Ligandklasse C

Schema 8 fasst abschließend die Ligandsynthesen der Klasse C zusammen. Ein grundlegendes Syntheseprotokoll für 2,6-Bis[3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium]pyridindibromid (**24**) basierend auf 2,6-Dibrompyridin und 2,6-Diisopropylphenylimidazol (**25**) wurde von Danopoulos et al. publiziert.²⁴⁰ Da **25** nicht gut kommerziell verfügbar ist,



Schema 8: Darstellung verschiedener Liganden der Klasse C. Reste mit unterschiedlichem sterischen Anspruch sind blau markiert, NHC-Donorpositionen rot.

wurde es in einer Radziszewski-Synthese dargestellt. Hierzu wurde 2,6-Diisopropylanilin zunächst mit Glyoxal, dann mit Formaldehyd und Ammoniumchlorid umgesetzt.^{241, 242} Zur Kondensation wurde Phosphorsäure hinzugegeben. Das Produkt wurde schließlich säulenchromatographisch aufgereinigt. Anschließend erfolgte die nucleophile Aromatensubstitution von 2,6-Dibrompyridin mit **25**. Typischerweise erfordern diese Reaktionen harsche Reaktionsbedingungen und werden neat durchgeführt. Wesentlich bei dieser bzw.

ähnlichen Synthesen ist es daher, die Sublimation sämtlicher Edukte aus dem Reaktionsgemisch zu vermeiden. Aus diesem Grund wurden die Reaktionen hier in verschlossenen und evakuierten Bördekkappenvials durchgeführt. Die Edukte wurden stöchiometrisch gemischt und bei 160 °C so lange erhitzt, bis sich die Mischung verfestigte. Die ablaufende nucleophile Aromatensubstitution verlief dabei erkennbar umso schneller, je elektronenärmer der halogenierte Aromat war und je kleiner der sterische Anspruch des angreifenden Nucleophils.

Vorzugsweise wurde daher Dibrompyridine als Edukt verwendet. Die Aufarbeitung gelang durch die Aufnahme der ionischen Rohprodukte in Dichlormethan mit anschließendem Eintropfen in Diethylether, wobei das Produkt als farbloser Feststoff erhalten wurde. Durch Diffusion von Diethylether in eine DCM-Lösung wurden Einkristalle erhalten, deren Struktur in Abbildung 56 gezeigt ist.

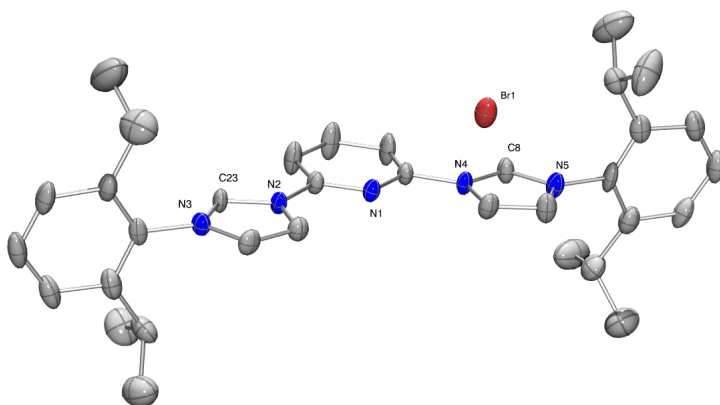


Abb. 56: Kristallstruktur von 2,6-Bis[3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium]pyridindibromid (**24**), Wasserstoffatome und ein Bromid-Anion sind nicht gezeigt. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50 % wieder. Lösemittelmoleküle (DCM und Diethylether) wurden ausgeblendet.

Hier stehen die DIPP-Reste senkrecht zur Ebene, die durch die Imidazolringe bzw. das zentrale Pyridin aufgespannt wird. Damit verdeutlicht diese Kristallstruktur den sehr großen sterischen Anspruch der DIPP-Reste (siehe auch Abb. 52). Wie in Abb. 57 gezeigt, sind die Kationen im Festkörper versetzt in Schichten angeordnet, wobei die Bromido-Anionen hierin Zwischenräume besetzen. Angelagert an diese Ebenen sind Dichlormethan bzw. Ether als Solvenz.

Im direkten Vergleich kann die Kristallstruktur von **26** untersucht werden (Abb. 58). Grundlegend sind beide Ligandsysteme planar. Allerdings sind die Imidazolringe in **26** cis-ständig bezogen auf den mittleren Pyridinring, während im Falle von **24** eine trans-Anordnung gefunden wird.

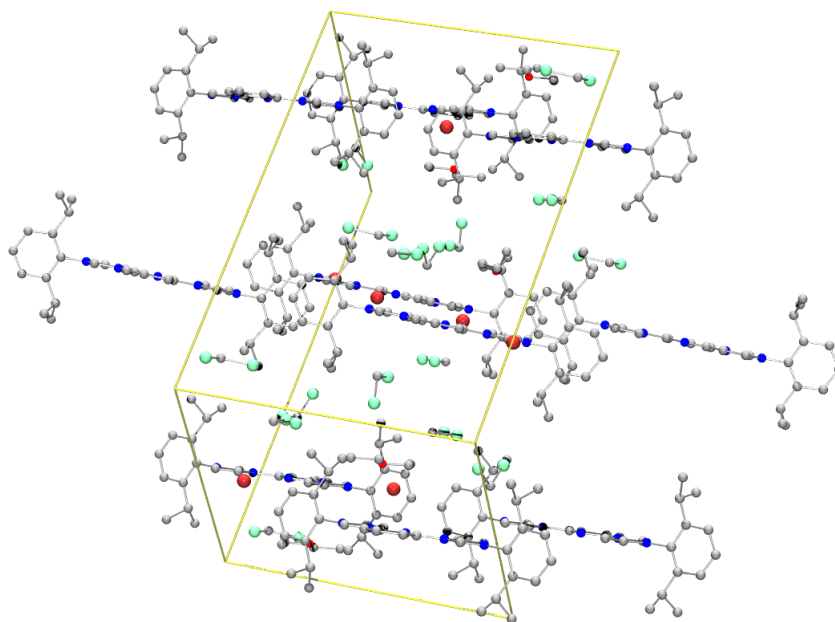


Abb. 57: Kristallstruktur von 2,6-Bis[3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium]pyridindibromid (**24**): Abgebildet sind die Elementarzelle mit Anionen sowie Solvenzmoleküle (DCM und Diethylether).

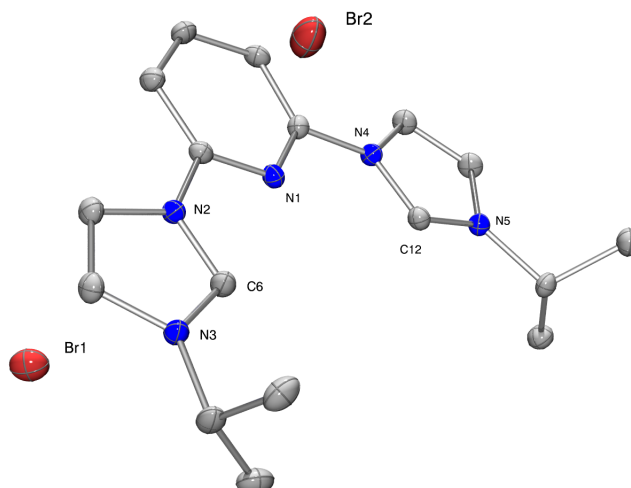


Abb. 58: Kristallstruktur von 2,6-Bis[3-(isopropyl)imidazolium]pyridindibromid (**26**), Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50 % wieder. Lösemittelmoleküle (Wasser) wurden ausgeblendet.

Da in die Elementarzelle zwei Äquivalente Wasser eingebaut werden, unterstreicht dies die große Hygroskopie dieser Ligandklasse mit Halogeniden als Anion. Daher müssen solche Salze insbesondere vor dem Einsatz in der metallorganischen Synthese sorgfältig getrock-

net werden, was durch Erhitzen im Vakuum problemlos möglich ist.

Bemerkenswert ist die Synthese des Liganden 1,3-Bis(2-pyridyl)imidazoliumbromid (**27**). Erwartungsgemäß entsteht durch die Reaktion von Methylimidazol und 2-Brompyridin zunächst 1-Methyl-3-(2-pyridyl)imidazoliumbromid. Da jedoch unmittelbar Methylbromid abgespalten wird, erfolgt ein weiterer nucleophiler Angriff des freigesetzten Imidazols auf ein weiteres Äquivalent 2-Brompyridin.²⁴³ Dabei ist **27** als hemilabiler Ligand bekannt, da der Bisswinkel vergleichsweise klein ist und somit die Bindungslängen vom Metallzentrum zu den äußeren Pyridinringen groß wird. Auch hier gelang es, Einkristalle zu untersuchen (Abb. 59). Dieser Ligand ist im Festkörper nicht vollständig planar, viel-

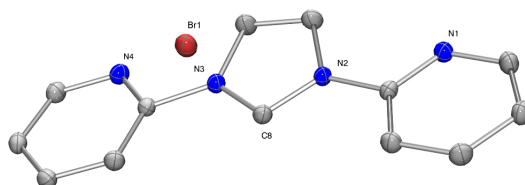


Abb. 59: Kristallstruktur von 1,3-Bis(2-pyridyl)imidazoliumbromid (**27**), Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50 % wieder.

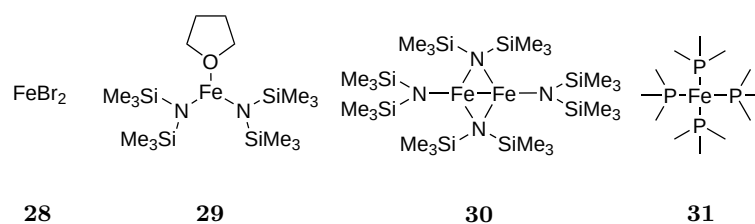
mehr sind beide Imidazolringe gleichsam um etwa 11° aus der Ebene gedreht. Dabei sind beide Pyridinringe trans-ständig zum mittleren Imidazolring angeordnet. Anhand dieser Molekülstruktur wird ersichtlich, dass dieser Ligand nur eingeschränkt als tridentater Ligand geeignet ist, da durch den mittleren Imidazolring der Bisswinkel vergleichsweise klein wird.

Die Koordination der in diesem Kapitel vorgestellten Liganden wird in den folgenden Kapiteln beschrieben. Zuvor werden die dazu benötigten Eisenprecursoren vorgestellt.

4.3 Darstellung der Eisenprecursoren

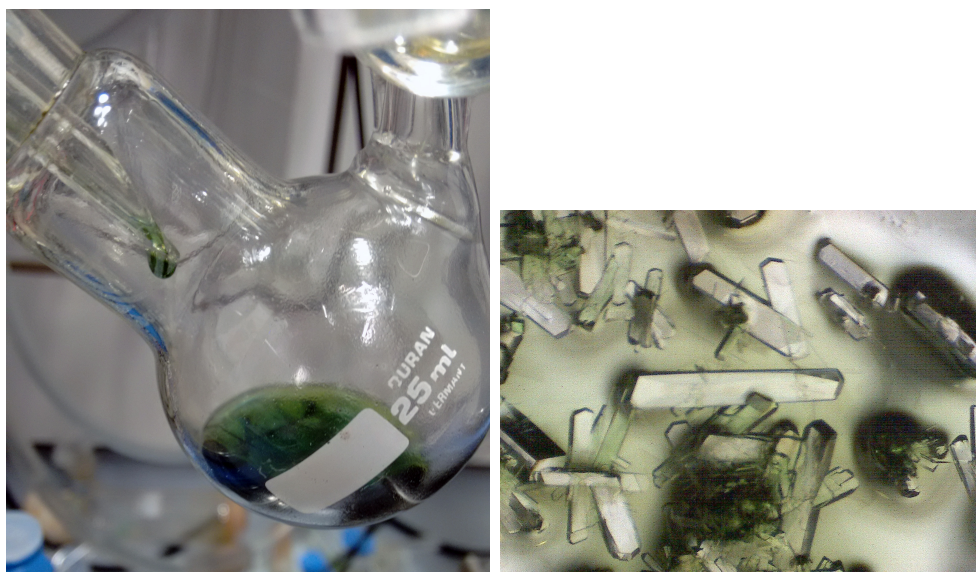
Die in Kapitel 4.4.2 und 4.4.1 beschriebenen Komplexe basieren in vielen Fällen auf hochreaktiven Vorstufen. Dies ist im Allgemeinen auf die im Vergleich zu Ruthenium- oder Iridiumsystemen geringere Stabilität zurückzuführen. Diese Tatsache wird mit der schlechteren Orbitalwechselwirkung von 3d-Metallorbitalen mit den Ligandorbitalen begründet, wohingegen mit zunehmender Periode mit weiterem Herausragen der d-Orbitale aus dem Rumpfelektronenbereich stabilere Systeme ausgebildet werden. Daraus resultieren gegensätzliche Reaktionsbedingungen: Während die Synthese der Eisenkomplexe wie im Folgenden beschrieben höchstens bei Raumtemperatur oder sogar bei Temperaturen bis -80°C durchgeführt werden, erfordert die Synthese von Ruthenium- oder

Iridium-Modellsystemen deutlich harschere Reaktionsbedingungen (Siedehitze bis zu 200 °C). Damit sind Eisenprecursoren im Vorteil, da milde Reaktionsbedingungen selektivere Umsetzungen unter Vermeidung hochsiedender Lösungsmittel, die nur schwer destillativ zu entfernen sind, erlauben. Nachteilig ist wie angedeutet die geringere Stabilität und Langlebigkeit der Eisen-Vorstufen, sodass neben präparativ anspruchsvolleren Synthesemethoden unter absoluten Ausschluss von Luft und Sauerstoff auch die Verwendung einer Glovebox insbesondere zur dauerhaften Lagerung empfehlenswert ist. Schema 9 zeigt die wesentlichen Precursoren, die im Rahmen dieser Dissertation verwendet wurden. Als ein-



Schema 9: Strukturformeln verschiedener Eisenprecursoren.

fachste Vertreter kamen Eisen(II)-halogenide zum Einsatz. Der am häufigsten verwendete Vertreter ist Eisen(II)bromid **28**, das genauso wie Eisen(II)chlorid kommerziell in guter Reinheit erhältlich ist. Diese Substanzen können auch für gewisse Zeit bequem an der Laborluft gehandhabt werden, ohne dass eine Veränderung feststellbar ist. Deutlich reaktiver ist Eisen(II)iodid, was durch das HSAB-Konzept begründet ist: Das relativ harte Eisenkation als Lewis-Säure vermag mit der vergleichsweise weichen Lewis-Base Iodid weniger stabile Komplexe zu bilden. Die Precursoren **29** und **30** dagegen sind im Vergleich zu Fe(II)X₂ hochreaktiv. Es handelt sich weniger um ionische Bindungen, sondern vielmehr um eine kovalente Bindung der Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden an das Metallzentrum. Wird die Synthese von **29** ausgehend von LiN(SiMe₃)₂ (**32**) und FeBr₂ in THF durchgeführt, entsteht eine monomere Spezies, an die im Festkörper ein Molekül THF koordiniert.²⁴⁴ Wird stattdessen Diethylether verwendet, so entsteht eine Spezies, welche bei tieferen Temperaturen Dimere (**30**) bildet, bei Raumtemperatur hingegen weitgehend dissoziiert vorliegt.^{244, 245} Dabei ist der Ausschluss von THF bei der Synthese von Bedeutung, da auch geringe durch den Eisenprecursor eingetragene Mengen THF zur teilweisen Adduktbildung mit dem Produkt führen.²⁴⁶ Im Rahmen dieser Arbeit wurde **30** daher ausgehend von FeBr₂ dargestellt, um ein stöchiometrisches Produkt zu erhalten. Charakteristisch ist in allen Fällen die enorme Empfindlichkeit des typisch grünen Produkts (Abb. 60a) gegenüber Spuren von Wasser und Sauerstoff. An Luft zeigen sie mitunter pyrophores Verhalten.



(a) **29** nach Vakuumdestillation unter Schutzgas. (b) Grüne Kristalle von **29** in der Nahaufnahme.

Abb. 60: Darstellung und Kristallisation von $\text{Fe}(\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ (**29**).

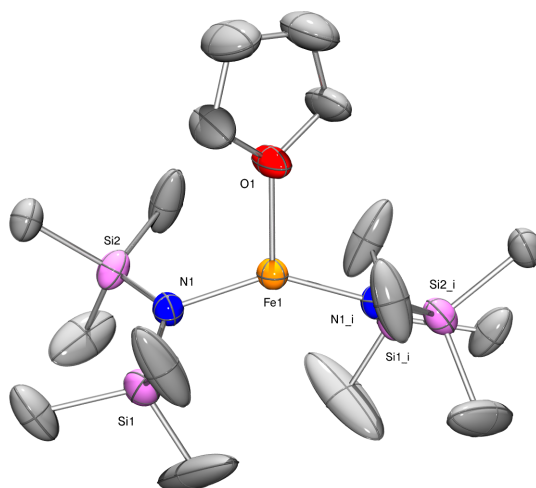


Abb. 61: Kristallstruktur von $\text{Fe}(\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ (**29**), Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50 % wieder.

Damit gestaltet sich die Charakterisierung der Verbindungen abgesehen von ihrem Siedepunkt schwierig. Da es sich um highspin-Komplexe handelt, scheidet die Messung diamagnetischer NMR-Spektren aus, an die Aufnahme von Massen- und IR-Spektren sowie Elementaranalysen werden hohe apparative Anforderungen gestellt. Im Falle von **29** konnte aufgrund des guten Kristallisationsverhaltens eine Röntgenstruktur von Einkristallen erhalten werden, die aus dem warmen Öl nach kurzer Abkühlzeit wachsen (Abb. 60b bzw. 61). Die in Abbildung 61 gezeigte Struktur stimmt mit den Strukturparametern aus

der Literatur gut überein.²⁴⁴ Im Festkörper kristallisiert ein THF-Molekül an das insgesamt dreifach koordinierte Eisenzentrum. Mittels EXAFS gelang es erstmals, auch von **29** gelöst in THF die lokale Geometrie um das Eisenzentrum zu ermitteln. Abbildung 62 zeigt das XANES-Spektrum mit der EXAFS-Analyse (Experimentelles Spektrum sowie Fit im R-Raum). Die Anzahl und Abstände der Stickstoff- und Silizium-Rückstreuer bestätigen die strukturelle Integrität in Lösung (siehe Tabelle 1).

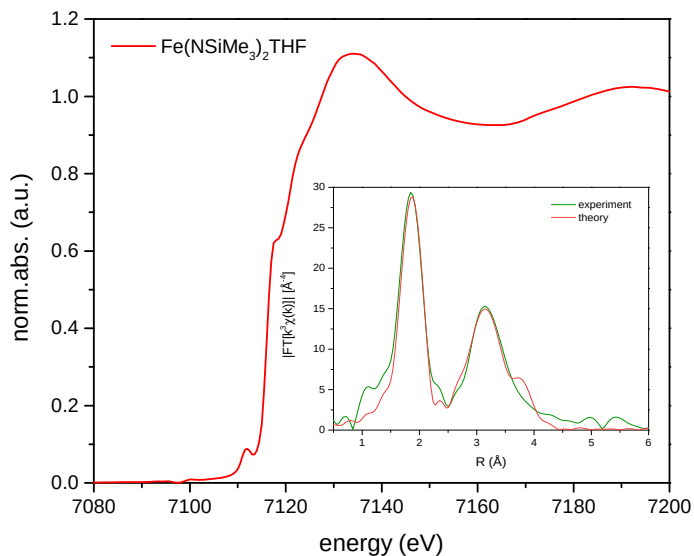


Abb. 62: XANES-Spektrum von $\text{Fe}(\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ mit EXAFS-Analyse im R-Raum (Einschub).

Tab. 1: EXAFS-Analyse von $\text{Fe}(\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ gemessen in THF.

Rückstreuer	Anzahl ^a	Abstand ^b [Å]	$\sigma^{a,c}$ [Å ⁻¹]	EF ^d [eV] AFAC ^e R_f [%] χ^2_{red}
N/O	4	1.916	0.067	2.578
Si	3.7	3.066	0.105	0.3466
C	2.6	3.286	0.032	27.09
D	8.8	3.809	0.112	$7.10 \cdot 10^{-6}$

[a] $\pm 10\%$ [b] $\pm 1\%$ [c] Debye-Waller-Faktor [d] Fermi-Energie (verantwortlich für den Shift zwischen Theorie und Experiment) [e] Amplituden-reduzierender Faktor [f] Fit-Index

Die Kohlenstoff-Rückstreuer aus den Methylgruppen und den THF-Molekülen konnten allerdings nicht aufgelöst werden. Gründe hierfür sind Molekularbewegungen sowie Mehrfachstreueffekte und der sehr ähnliche Abstand der Kohlenstoff-Schalen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die leichten Rückstreuer Stickstoff und Sauerstoff ununterscheidbar sind, kann die Zahl der Rückstreuer dahingehend gedeutet werden, dass in THF unter Koordination eines zweiten Lösemittelmoleküls eine vierfach koordinierte Spezies gebildet wird. Dies deckt sich auch mit der Beobachtung, dass der Komplex in Lösung eine höhere Stabilität aufweist.

Ein weiterer Precursor, der in dieser Arbeit verwendet wurde, ist Tetrakis-Trimethylphosphinoeisen(0) (**31**). **31** wird ausgehend von Trimethylphosphan und Fe(0) gewonnen, wobei letzteres einfach durch die Reduktion von FeBr₂ mit Magnesium zugänglich ist.²⁴⁷ Trimethylphosphan mit charakteristisch unangenehmen Geruch wird durch die Umsetzung von Triphenylphosphit mit Methylmagnesiumbromid erhalten. Diese Synthese wird dabei in Dibutylether durchgeführt, um eine einfache Aufreinigung des Produkts durch Destillation sicherzustellen (Siedepunkt: 40 °C).²⁴⁸

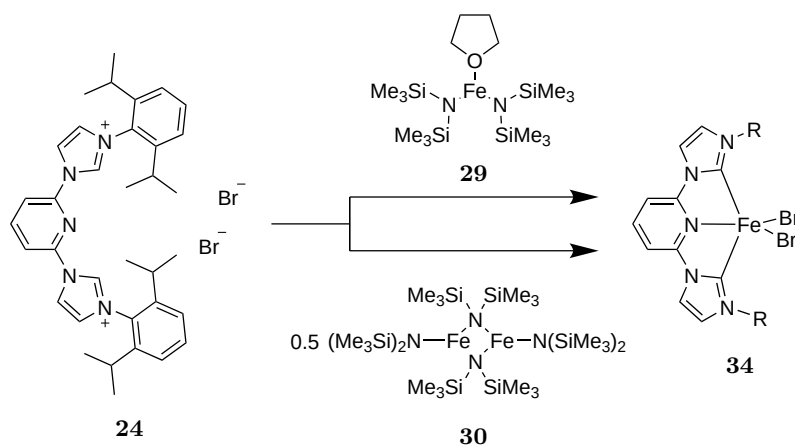
31 ist in herausragender Weise geeignet, Liganden durch oxidative Addition zu aktivieren, wobei auch Hydridkomplexe zugänglich sind.²⁴⁹ Damit im Einklang steht die Neigung von **31**, in Lösung Hydridspezies des Typs [PMe₃]₃[H][(CH₃)₂PCH₂]Fe zu bilden. Dieses Isomergleichgewicht wird maßgeblich durch niedrige Temperaturen und polare Lösungsmittel zu Gunsten der Hydridspezies beeinflusst.²⁵⁰ Zusätzlich stabilisieren die stark koordinierenden Phosphanliganden eventuell auftretende Zwischenstufen. Nachteilig ist die hohe Luftempfindlichkeit, wobei der Feststoff auch pyrophor reagieren kann.

Die hier vorgestellten Precursoren kamen zur Koordination der vorgestellten Liganden zum Einsatz. Diese Synthesen werden im folgenden Kapitel beschrieben.

4.4 Komplexsynthesen

4.4.1 Heteroleptische Komplexe

Das systematische Design photophysikalisch interessanter Komplexverbindung erfordert eine effiziente Syntheseroute für heteroleptische Systeme. Werden Liganden des Typs C1 an Eisen(II) koordiniert, so haben die Reste R_2 (siehe Schema 4, Seite 80) einen großen Einfluss auf das Komplexierungsverhalten. Bei Resten mit geringem sterischen Anspruch (Methyl, Isopropyl, Butyl) wird auch bei Umsetzung von nur einem Äquivalent des Liganden mit einem Eisen(II)halogenid FeX_2 eine zweifache Koordination erhalten, wobei als Anion FeX_4^{2-} gebildet wird.²⁵¹ Als Ursache kann der geringe Bisswinkel sowie die nach außen gerichteten Substituenten genannt werden. Gegensätzlich dazu führen Liganden mit sperrigeren Resten wie Diisopropylphenyl zu einfach koordinierten Metallzentren. Dabei wird der Ligand entweder durch Basenzugabe deprotoniert oder mit Precursoren, die basische Liganden wie Bistrimethylsilylamid anbinden (**33** und **30**), umgesetzt.²⁵² Dieses Verfahren wurde auch im Rahmen dieser Dissertation erfolgreich angewandt (Schema 10). Wird dagegen $[FeCl_2(tmeda)]_2$ als Precursor eingesetzt, koordinieren trotz sperriger Reste zwei Äquivalente des Liganden, wobei aus sterischen Gründen eine gemischte C-2- und C-5-Koordination eines NHCs beobachtet wird.^{251–253} Koordiniert ein Ligand des



Schema 10: Synthese des Precursors **34** mit $R = \text{DIPP}$ basierend auf dem Liganden L1-H (**24**).

Typs C1 einfach an ein Metallzentrum, so können unter Bildung einer fünffach koordinierten Spezies wie **34** vielfältige Liganden an die freien Koordinationsstellen anbinden. Dazu gehören Halogenide (vergl. **34**), Kohlenmonoxid, Phosphane und Olefine. Nach Reduktion des Eisenzentrums ist auch eine Stickstoff-Aktivierung möglich.^{254, 255}

Komplex **34** auf Basis des Liganden **24** ist daher für die Darstellung heteroleptischer Eisenphotosensitizer mit vielfältigen tridentaten Liganden optimal, da diese Vorstufe quasi

quantitativ erhalten wird und ohne Aufarbeitung direkt weiter umgesetzt werden kann. Parallel zu diesen Arbeiten hat die Arbeitsgruppe von Groß et al. ebenfalls eine Syntheseroute für heteroleptische Eisen-NHC-Komplexe vorgestellt.¹⁶⁸ Hier wurde ein Ligand des Typs C1 (siehe Schema 4, Seite 80) mit $R_2 = \text{Hexyl}$ verwendet. Als Precursor wurde $\text{Fe}(\text{pyterpy})\text{Cl}_3$ eingesetzt (pyterpy = **35**), wobei die freien Carbenliganden das Eisenzentrum zur Oxidationsstufe +II reduzierten. Allerdings ist die hier vorgestellte Syntheseroute (Schema 10) präparativ und hinsichtlich der Ausbeute überlegen: Anstelle von lediglich 10 % können heteroleptische Komplexe in guten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt werden; zudem entfällt eine säulenchromatographische Aufreinigung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Serie heteroleptischer Komplexe dargestellt. Dabei wurden alle in Kap. 4.2.1 gezeigten terpy-basierten Liganden der Klasse A mit L1 (2,6-Bis[3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden]pyridin) kombiniert, aber auch Liganden der Klasse B (L3 = 1-(2,2'-Bipyridyl)-3-methylimidazol-2-yliden)) und C (L2 = 2,6-Bis[3-isopropylimidazol-2-yliden]pyridin). Von einigen dieser Komplexe wurde durch Diffusion von Antisolvenzien in die jeweilige Komplexlösung Einkristalle erhalten. Die Kristallstrukturen sind im Folgenden abgebildet. Alle Komplexe sind wie erwartet verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Phenylringe der DIPP-Reste an Ligand L1 ordnen sich weitestgehend planar zum mittleren Pyridinring des Coliganden an, sodass hier auch eine elektronische Wechselwirkung vermutet werden kann. Das Löslichkeitsverhalten der Komplexe ist stark abhängig von der Wahl des Anions: Kleine, hochgeladene Anionen wie Bromid resultieren in einer guten Löslichkeit in polaren, protischen Lösungsmitteln (H_2O , Ethanol), während mit Hexafluorophosphat bzw. Tetraphenylborat eine hohe Löslichkeit in eher unpolaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan beobachtet wird. Bemerkenswert ist die Struktur von **36**: Der äußere Pyridinring bzw. die Imidazoleinheit von L3 sind im Verhältnis 1:1 fehlgeordnet.

Die Koordination des hemilabilen Liganden **27** (L4-H) im Komplex **37** führt aufgrund des kleinen Bisswinkels dieser Liganden zu einer bidentaten Koordination (Abb. 66). In vergleichbarer Weise koordiniert 6-(2-Bromphenyl)-2,2'-bipyridin **38** (L5) im Komplex **39**.⁴ In beiden Fällen ist der nicht koordinierende Ring parallel zum zentralen Pyridinring von L1 angeordnet. Die verbleibende Koordinationsstelle am Eisen wird zur Erfüllung der 18-Valenzelektronenregel mit dem verbleibenden Bromid besetzt.

Die erhaltenen Strukturen sind auf den folgenden Seiten zusammengefasst.

⁴Aufgrund undefinierter Restelextronendichten können für **39** keine Strukturparameter angegeben werden, in der gezeigten Abbildung ist der plausibelste Strukturvorschlag abgebildet.

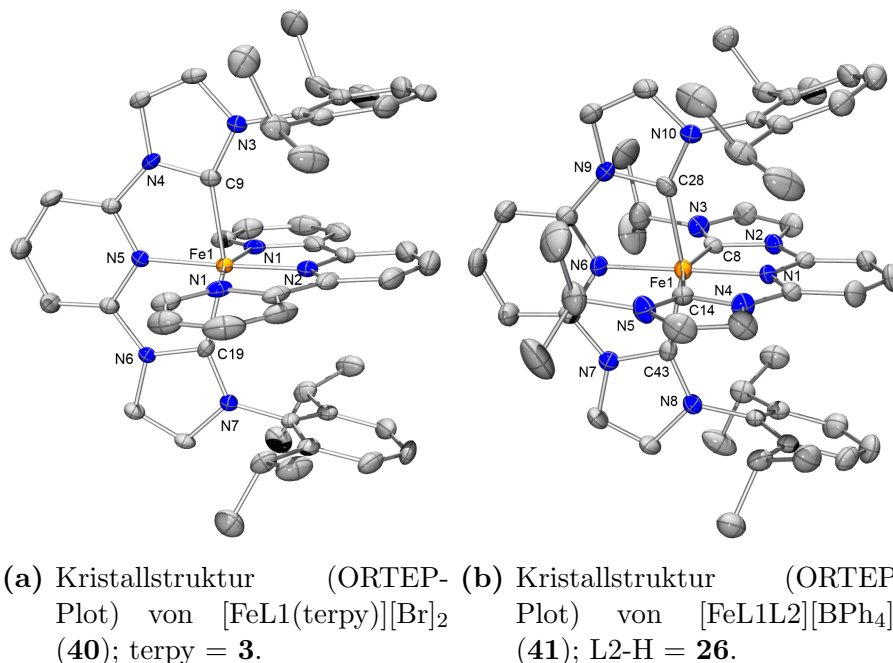


Abb. 63: Kristallstrukturen. Nur die Kationen sind abgebildet, Wasserstoffatome sowie Solvenzmoleküle (**40**: Ethanol; **41**: DCM) und nicht-koordinierende Anionen (**40**: 2 x Br^- ; **41**: 2 x BPh_4^-) sind zur Klarheit weggelassen. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50 % an. L1-H = **24**.

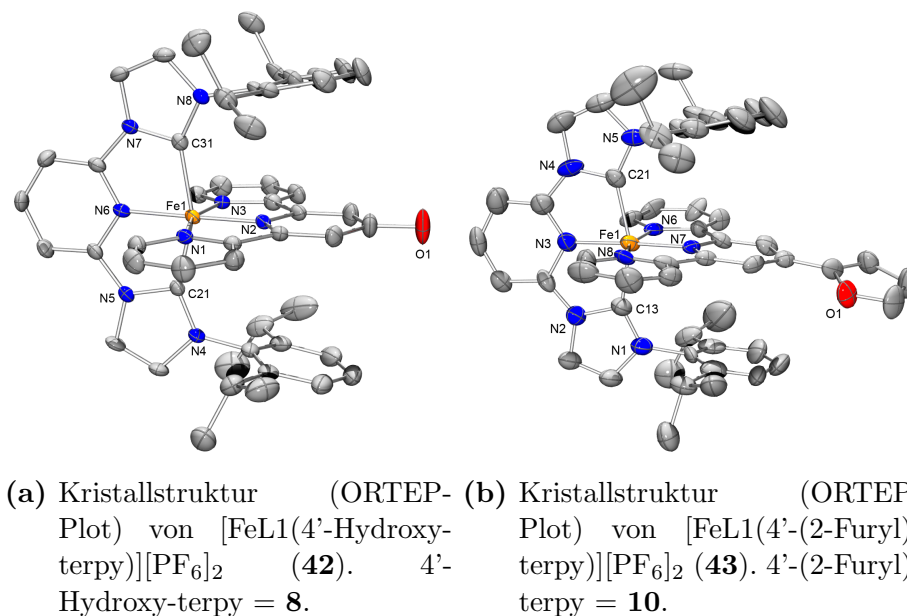
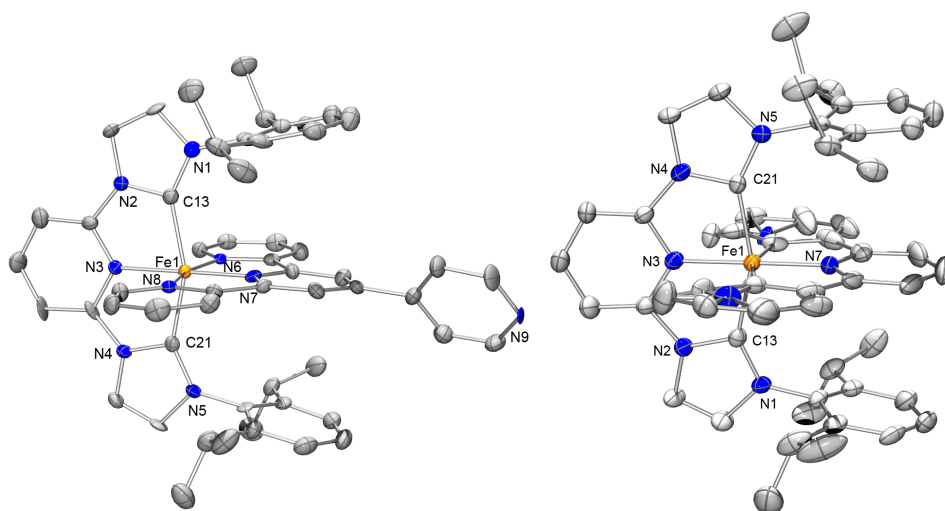
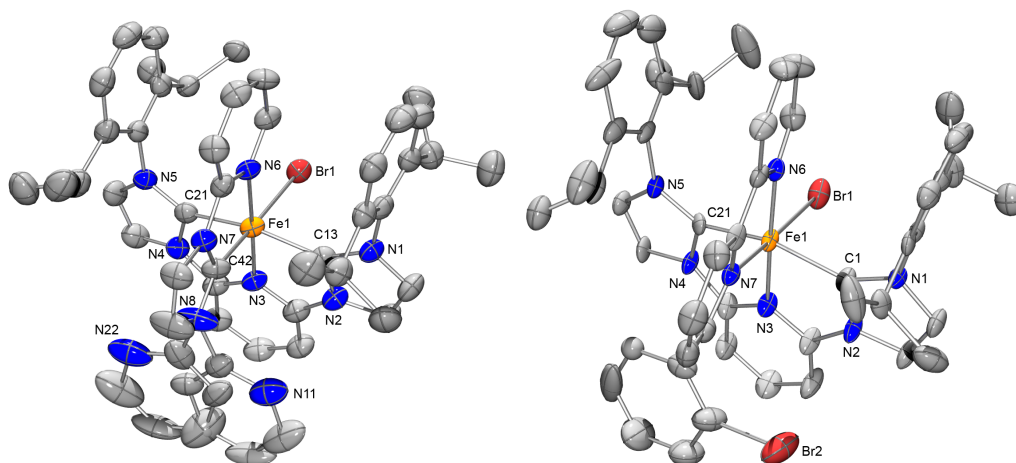


Abb. 64: Kristallstrukturen. Nur die Kationen sind abgebildet, Wasserstoffatome sowie Solvenzmoleküle (**43**: DCM) und nicht-koordinierende Anionen (je 2 x PF_6^-) sind weggelassen. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50 % an. L1-H = **24**.



(a) Kristallstruktur (ORTEP-Plot) von (b) Kristallstruktur (ORTEP-Plot) von $[\text{FeL1}(4'-(4\text{-Pyridyl})\text{-terpy})][\text{PF}_6]_2$ (44). 4'-(4-Pyridyl)-terpy = 5. $[\text{FeL1L3}][\text{PF}_6]_2$ (36). L3-H = 17.

Abb. 65: Kristallstrukturen. Nur die Kationen sind abgebildet, Wasserstoffatome sowie Solvenzmoleküle (44: DCM, Ether) und nicht-kordinierende Anionen (je 2 x PF_6^-) sind zur Klarheit weggelassen. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50 % an. L1-H = 24.

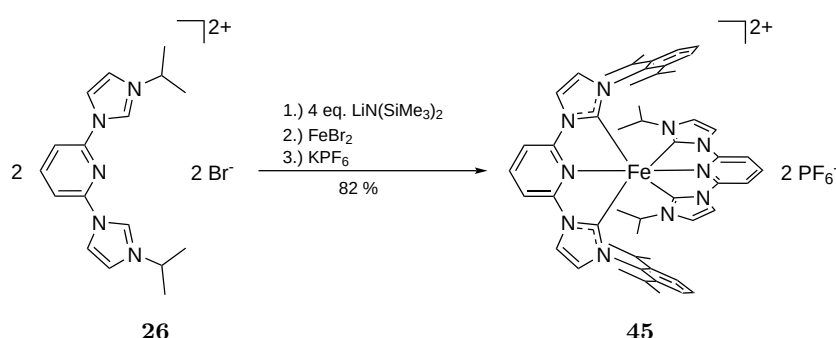


(a) Kristallstruktur (ORTEP-Plot) von (b) Kristallstruktur (ORTEP-Plot) von $[\text{FeL1L4Br}][\text{Br}]$ (37). L4-H = 27. $[\text{FeL1L5Br}][\text{Br}]$ (39). L5 = 38.

Abb. 66: Kristallstrukturen. Nur die Kationen sind abgebildet, Wasserstoffatome sowie Solvenzmoleküle (37: H_2O) und nicht-kordinierende Anionen (je 1 x Br^-) sind zur Klarheit weggelassen. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50 % an.

4.4.2 Homoleptische Komplexe

Zu Beginn dieser Arbeit hat die Arbeitsgruppe um Sundström eine Syntheseroute für homoleptische Eisen(II)-Photosensitizer vorgestellt. Hierbei wurde ein zweifach kationischer Ligandprecursor des Typs C1 (R_2 = Methyl, Butyl) in Gegenwart von FeCl_2 mit KOTu deprotoniert. Allerdings erschien diese Syntheseroute nicht praktikabel, da sowohl eine säulenchromatographische Aufreinigung über Silicagel als auch eine Gelelektrophorese (Trennung von Spezies entsprechend ihrer molaren Masse) notwendig war. Daher wurde diese Syntheseroute hier überarbeitet und drastisch vereinfacht. Schema 11 zeigt die Synthese auf. Entsprechend wurde der Ligandprecursor **26** (R_2 = Isopropyl) zunächst

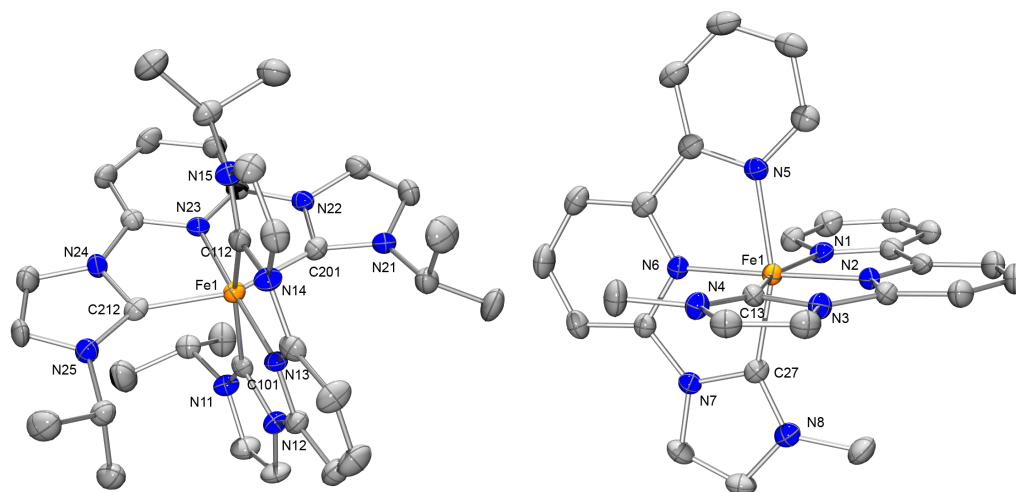


Schema 11: Synthese der homoleptischen Eisen(II)-Komplexe am Beispiel von $[\text{Fe}(\text{L}_2)_2][\text{PF}_6]_2$ (**45**)

mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**32**) bei -10°C in trockenem THF deprotoniert. Anschließend wurde das (teilweise) ausgefallene LiBr abfiltriert und der freie Carbenligand direkt mit FeBr_2 umgesetzt. Da das Rohprodukt mit zwei Bromido-Anionen hervorragend wasserlöslich ist, konnte nach Abtrennen unlöslicher Bestandteile ein Anionenaustausch mit KPF_6 durchgeführt werden, der auf dem deutlich geringeren Löslichkeitsprodukt des Hexafluorophosphatsalzes von **45** in Wasser beruht. Das Produkt wurde hierbei analysenrein erhalten. Bei Bedarf ist auch eine einfache Umkristallisation möglich.

Auf diese Weise wurden Einkristalle von **45** mit Tetraphenylborat als Anion erhalten; die Struktur ist in Abbildung 67 abgebildet. Wie erwartet wird das Eisenzentrum verzerrt oktaedrisch koordiniert. Weitere Strukturparameter werden in Tabelle 2 im gemeinsamen Vergleich mit den anderen in Kapitel 4.4.1 bzw. 4.4.2 vorgestellten Komplexen erörtert. Die zweifache Koordination des unsymmetrischen Bipyridin-basierten Liganden **17** führt ebenfalls zu einem homoleptischen Komplex **46**. Hier sind prinzipiell sowohl die Deprotonierung der Liganden mit den Amidfunktionen in **29** bzw. **30** oder aber die Generierung der freien Carbene mit anschließender Umsetzung mit FeBr_2 denkbar. Allerdings war nur die letztgenannte Syntheseroute erfolgreich; bei der Deprotonierung mit den internen Ba-

sen des Eisen-Precursors wurde kein Produkt erhalten. Die Struktur von Einkristallen, die durch Diffusion von Chloroform in eine Aceton-Lösung erhalten wurden, ist in Abbildung 67 gezeigt.



(a) Kristallstruktur (ORTEP-Plot) von (b) Kristallstruktur (ORTEP-Plot) von
 $[\text{Fe}(\text{L}2)_2][\text{BPh}_4]_2$ (**45**). L2-H = **26**. $[\text{Fe}(\text{L}3)_2][\text{PF}_6]_2$ (**46**). L3-H = **17**.

Abb. 67: Kristallstrukturen. Nur die Kationen sind abgebildet, Wasserstoffatome sowie Solvenz-moleküle (je 1 x Aceton) und nicht-koordinierende Anionen (**45**: 2 x BPh₄; **46**: 2 x PF₆) sind zur Klarheit weggelassen. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50 % an.

Alle bisher diskutierten Komplexe sind in Tabelle 2 hinsichtlich relevanter Bindungslängen und -winkel zusammengefasst. Die Bindung zwischen Eisen und Carben-Kohlenstoff ist typischerweise 1.94-1.99 Å lang und damit tendenziell länger als die Bindung zwischen Eisen und dem zentralen Pyridin-Stickstoff des Liganden L1 (1.90 - 1.92 Å, L1-H = **24**) oder den äußeren Stickstoffdonoren der terpy-basierten Liganden (1.95 - 1.97 Å). Der Bisswinkel von L1 beträgt typischerweise 158°-159°. Dieser Winkel ist in den heteroleptischen Komplexen um etwa 3° kleiner als der entsprechende Winkel an den terpy-basierten Liganden. Dies bietet eine Erklärung für die kürzeren Bindungslängen vom Eisen zu den Stickstoff-Donoren der äußeren Pyridinringe im terpy, obwohl umgekehrte Verhältnisse (kürzere NHC-Eisen-Bindungslängen) zu erwarten wären. Im Einklang mit damit steht die Bindungssituation von L4 in **37**: Durch die bidentate Koordination des Liganden beträgt der Winkel C42-Fe1-Br 176.45° und die Bindung des Eisens zum Carben (1.893 Å) ist nun kürzer als die zum Pyridin-Stickstoff (1.988 Å). In allen Fällen ist die Bindung zum zentralen Donor der tridentaten Liganden kürzer als die Bindung zu den endständigen

Donoren. Die daraus resultierende starke Wechselwirkung begründet die in dieser Arbeit durchgeführten Ligand-Modifikationen in 4'-Position am zentralen Pyridinring.

Tab. 2: Bindungslängen und -winkel der Komplexe [FeL1(terpy)][PF₆]₂ (**40**), [FeL1(py-terpy)][PF₆]₂ (**44**), [FeL1(OH-terpy)][PF₆]₂ (**42**), [FeL1(furyl-terpy)][PF₆]₂ (**43**), [FeL1L2][PF₆]₂ (**41**), [FeL1L3][PF₆]₂ (**36**) [FeL1L4Br]Br (**37**), [FeL2₂][BPh₄]₂ (**45**), [FeL3₂][PF₆]₂ (**46**).

#	Bindungslänge d(Fe-CX) Å	Bindungslänge d(Fe-NX) Å	Bisswinkel A-Fe1-B °
40	-C9 ^[a] : 1.997(4)	-N1: 1.952(2)	-N2: 1.866(4)
	-C19 ^[a] : 1.993(4)	-N1': 1.952(2)	-N5 ^[c] : 1.922(3)
44	-C13 ^[a] : 1.981(9)	-N3 ^[c] : 1.906(5)	-N7: 1.858(7)
	-C21 ^[a] : 1.983(9)	-N6: 1.956(7)	-N8: 1.955(7)
42	-C21 ^[a] : 1.982(3)	-N1: 1.956(3)	-N3: 1.970(3)
	-C31 ^[a] : 1.991(3)	-N2: 1.864(3)	-N6 ^[c] : 1.904(3)
43	-C13 ^[a] : 1.981(7)	-N3 ^[c] : 1.906(5)	-N7: 1.847(5)
	-C21 ^[a] : 1.986(7)	-N6: 1.962(6)	-N8: 1.961(6)
41	-C28 ^[a] : 1.945(3)	-N1 ^[e] : 1.912(2)	C8-Fe1-C14: 159.17(13)
	-C43 ^[a] : 1.951(3)	-N6 ^[c] : 1.904(2)	C28-Fe1-C43: 159.22(13)
	-C8 ^[d] : 1.950(3)		
	-C14 ^[d] : 1.946(3)		
36	-C13 ^[a] : 1.971(4)	-N3 ^[c] : 1.900(3)	C13-Fe1-C21: 158.57(16)
	-C21 ^[a] : 1.972(4)	-N7: 1.886(3)	C46-Fe1-C61: 160.51(16)
	-C46 ^[b] : 1.939(4)	-N61: 1.948(4)	
37	-C13 ^[a] : 1.942(4)	-N3 ^[c] : 1.907(3)	C13-Fe1-C21: 159.00(18)
	-C21 ^[a] : 1.965(4)	-N6 ^[g] : 1.988(3)	C42-Fe1-Br1: 176.45(14)
	-C42 ^[f] : 1.893(4)		
45	-C201 ^[d] : 1.960(4)	-N13 ^[e] : 1.913(3)	C201-Fe1-C212: 158.17(17)
	-C212 ^[d] : 1.951(4)	-N23 ^[e] : 1.913(3)	C101-Fe1-C112: 158.23(16)
	-C112 ^[d] : 1.946(4)		
	-C101 ^[d] : 1.950(4)		
46	-C13: 1.922(3)	-N1: 1.995(2)	-N5: 1.990(2)
	-C27: 1.916(3)	-N2 ^[h] : 1.892(2)	-N6 ^[h] : 1.895(2)

[a] Carben-Kohlenstoff des Liganden L1 [b] Carben-Kohlenstoff des Liganden L3 [c] Pyridyl-Stickstoff des Liganden L1 [d] Carben-Kohlenstoff des Liganden L2 [e] Pyridyl-Stickstoff des Liganden L2 [f] Carben-Kohlenstoff des Liganden L4 [g] Pyridyl-Stickstoff des Liganden L4

4.5 Projekt 1: Substituenteneinfluss am Ligandgerüst

Wie zuvor erörtert, haben Liganden bzw. deren Substituenten einen großen Einfluss auf die physikochemischen Eigenschaften von Komplexverbindungen. Daher wurde in diesem Projekt für heteroleptische Eisenkomplexe der Einfluss des Substituenten am mittleren Pyridinring in 4'-Position des Terpyridin auf die elektronischen Eigenschaften der Komplexe untersucht. Es handelt sich hierbei um die para-Position zum Donoratom des mittleren Aromaten, sodass Substituenten mit +M- (bzw. +I-Effekt) unmittelbar die Elektronendichte am Stickstoffdonor erhöhen und somit aufgrund der erhöhten Elektronendichte die Energie des HOMOs (highest occupied molecular orbital) anheben sollten. Umgekehrt haben Substituenten mit -M (bzw. -I-Effekt) das Potential, die π -Akzeptoreigenschaften des mittleren Pyridinrings zu verbessern, sodass hiermit die Energie des LUMOs (lowest unoccupied molecular orbital) herabgesetzt wird. Gleichzeitig sollten auch die metallzentrierten Orbitale durch Elektronenakzeptoren im Ligandrückgrat beeinflusst werden. Diese diskutierten Effekte sollten unmittelbar mittels Cyclovoltammetrie und UV-Vis-Spektroskopie zu beobachten sein. Um diese Thesen experimentell zu verifizieren, wurde eine Serie heteroleptischer Komplexe mit L1 als Coligand entsprechend untersucht. Schema 68 vergleicht die Cyclovoltammogramme der Komplexe

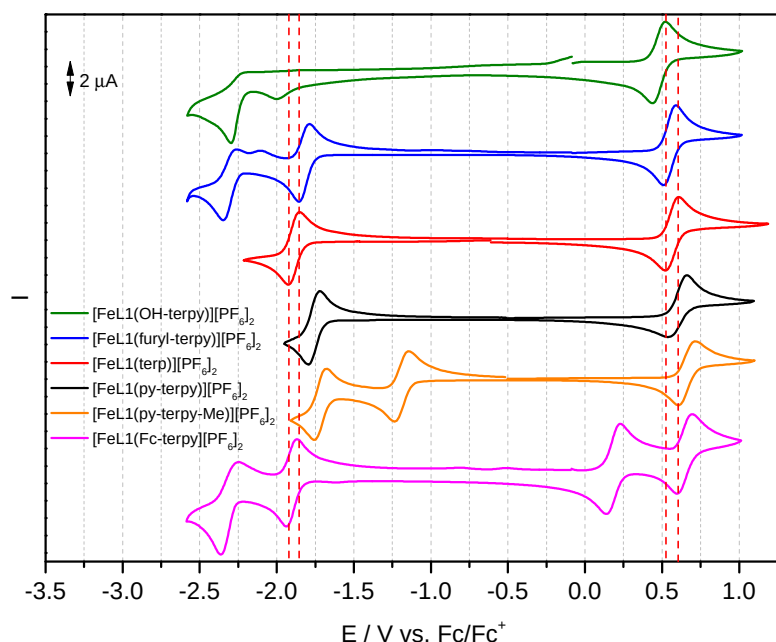


Abb. 68: Cyclovoltammogramme der Komplexe $[FeL1(terpy)][PF_6]_2$ (**40**), $[FeL1(py-terpy)][PF_6]_2$ (**44**), $[FeL1(py-terpy-Me)][PF_6]_2$ (**47**), $[FeL1(OH-terpy)][PF_6]_2$ (**42**), $[FeL1(furyl-terpy)][PF_6]_2$ (**43**), $[FeL1(Fc-terpy)][PF_6]_2$ (**48**). Die Messungen wurden in Acetonitril bei einer Scanrate von 200 mV/s durchgeführt.

[FeL1(terpy)][PF₆]₂ (**40**), [FeL1(py-terpy)][PF₆]₂ (**44**), [FeL1(py-terpy-Me)][PF₆]₂ (**47**), [FeL1(OH-terpy)][PF₆]₂ (**42**), [FeL1(furyl-terpy)][PF₆]₂ (**43**) und [FeL1(Fc-terpy)][PF₆]₂ (**48**). **40** (rot) weist einen reversiblen Übergang bei + 0.56 V vs. Fc/Fc⁺ auf, der der Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) entspricht. Im Vergleich dazu führt 4-Pyridyl als Substituent in 4'-Position des Terpyridins zu einer anodischen Verschiebung dieses metallzentrierten Oxidationsübergangs (**44**, schwarz, 0.60 V vs. Fc/Fc⁺). Durch die Methylierung des endständigen Stickstoffatoms kann dieser Effekt weiter verstärkt werden, sodass für **47** (orange) ein reversibler Übergang bei +0.66 V vs. Fc/Fc⁺ beobachtet wird. Für den letztgenannten Komplex wurde anhand der diagnostischen Kriterien (siehe Kap. 2.4.1.1, Seite 56) kein perfekt reversibles Verhalten festgestellt, was auf eine erhöhte strukturelle Reorganisation bei der Redoxreaktion hindeutet.⁶⁶ In jedem Fall verdeutlicht die anodische

Tab. 4: Physikochemische Daten der Komplexe [FeL1(terpy)][PF₆]₂ (**40**), [FeL1(py-terpy)][PF₆]₂ (**44**), [FeL1(py-terpy-Me)][PF₆]₂ (**47**), [FeL1(OH-terpy)][PF₆]₂ (**42**), [FeL1(furyl-terpy)][PF₆]₂ (**43**), [FeL1(Fc-terpy)][PF₆]₂ (**48**).

Komplex	-R ^a	λ_{MLCT}^b [ε] nm [10 ⁻⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹ , eV]	$E_{ox}^{c,d}$ V ^f	$E_{red1}^{d,e}$ V ^f	$E_{red2}^{d,e}$ V ^f	ΔE^h V
40	-H	539 [0.84, 2.30] 503 [0.91, 2.47] 379 [0.84, 3.27]	0.56 (r)	-1.89 (r)	-2.33 (ir)	2.45 2.89
44	-4-Pyridyl	553 [0.98, 2.24] 515 [1.00, 2.41] 375 [0.96, 3.31]	0.60 (r)	-1.76 (r)	-2.31 (ir)	2.36 2.91
47	-1-Me-4-Pyridyl	586 [1.27, 2.12] 538 [0.99, 2.30] 411 [0.70, 3.02] 374 [0.66, 3.32]	0.66 (r)	-1.19 (r)	-1.72 (r) -2.42 (ir)	1.84 2.38 3.08
42	-OH	510 [0.90, 2.43] 384 [0.58, 3.23]	0.48 (r)	-2.00 (ir)	-2.30 (ir)	2.48 2.78
43	-2-Furyl	558 [1.14, 2.22] 517 [1.01, 2.40] 376 [0.90, 3.30]	0.55 (r)	-1.82 (r)	-2.35 (ir)	2.37 2.90
48	-Fc	560 [1.23, 2.21] 515 [1.05, 2.41] 378 [0.91, 3.28]	0.64 (r) 0.18 (r) ^g	-1.90 (r)	-2.30 (ir)	2.54 2.94

[a] Rest R in 4'-Position des Terpyridins [b] Acetonitril, 10⁻⁵ mol/l [c] [Fe(II)/Fe(III)] [d] r: reversibel, ir: irreversibel, qr: quasi-reversibel [e] ligandbasiert [f] vs. Fc/Fc⁺, 200 mV/s, Acetonitril [g] Fc/Fc⁺ [h] $\Delta E = E_{ox} - E_{red}$

Verschiebung der Fe(II)/Fe(III)-Oxidation mit steigender Elektronenakzeptorfähigkeit im Ligandrückgrat die Absenkung des metallzentrierten HOMOs, aus dem typischerweise die Oxidation stattfindet. Als Ursache kann zum einen die abnehmende Elektronendichte am Metall genannt werden. Zum anderen steigt die π -Akzeptorfähigkeit des Pyridinliganden, woraus ebenfalls eine Absenkung der t_{2g} -Orbitale resultiert.²⁵⁶

In umgekehrter Weise führen die elektronenschiebenden Substituenten 2-Furyl-¹²⁶ und Hydroxy- zu einer kathodischen Verschiebung der Fe(II)/Fe(III)-Oxidation: **43** (blau) zeigt einen reversiblen Übergang bei +0.55 V vs. Fc/Fc⁺, **42** (grün) weist einen ebenfalls reversiblen Übergang bei +0.48 V vs. Fc/Fc⁺ auf. Diese Effekte können analog mit steigender Elektronendichte am Eisenzentrum durch den +M-Effekt der Liganden erklärt werden. Diese überwiegen offensichtlich damit die besseren π -Akzeptoreigenschaften der Liganden, die zumindest im Falle des 2-Furylrests aus dem vergrößerten π -System resultieren.

Während die HOMOs für diese Komplexklasse metallbasiert sind, sind die LUMOs ligandzentriert. Demnach können die kathodischen Übergänge in Schema 68 ligandbasierten Reduktionen zugeordnet werden. **40** (rot) weist eine reversible Reduktion bei -1.89 V vs. Fc/Fc⁺ auf. Hier wird die negative Ladung auf dem terpy-Gerüst delocalisiert. Dies steht im Einklang mit dem homoleptischen Komplex [Fe(terpy)₂]²⁺, der entsprechend zwei reversible Reduktionsübergänge zeigt.^{66,257} **40** kann nochmals nun irreversibel reduziert werden (-2.33 V vs. Fc/Fc⁺, nicht gezeigt). Dieser Sachverhalt kann dem Bis-NHC-Liganden zugeordnet werden, der grundlegend für schlechte π -Akzeptoreigenschaften und damit energetisch hoch liegende HOMOs bekannt ist. Für **44** (schwarz) wird der terpy-basierte Reduktionsübergang anodisch verschoben (-1.76 V vs. Fc/Fc⁺). Dies erklärt sich mit dem vergrößerten π -System, welches die zusätzliche negative Ladung stabilisieren kann. Zwar ist das Ligandsystem im Grundzustand durch die Torsion des Pyridylrings zunächst nicht planar; allerdings wird für MLCT-Übergänge, die einer formalen Ligandreduktion gleichkommen, eine Planarität diskutiert.⁹⁸ Daher ist nach elektrochemischer Reduktion von einem ähnlichen Effekt auszugehen. Die anodische Verschiebung des Reduktionsübergangs wurde für Komplexe mit Phenylringen im Rückgrat ebenfalls beobachtet.¹⁰³ Allerdings ist die reduzierte Spezies nur kurzfristig stabil. Durch curve-crossing-Phänomene bei weiterer Erhöhung der kathodischen Spannung konnte die Reduktion des NHC-Liganden nur mit Square-Wave-Voltammetrie beobachtet werden.

Ein ähnliches Phänomen wurde bei der Reduktion von **47** beobachtet, sodass das Messfenster in kathodischer Richtung ebenfalls eingeschränkt war. Hier führt die Methylierung des endständigen Stickstoffs zu einem weiteren reversiblen Reduktionsübergang (-1.22 V vs. Fc/Fc⁺). Die ebenfalls reversible Reduktion bei -1.72 V vs. Fc/Fc⁺ ist im Vergleich zu **44** geringfügig anodisch verschoben, was dem gesteigerten π -Akzeptorvermögen zuge-

rechnet werden kann.

2-Furyl als Substituent in **43** (blau) resultiert ebenfalls in einer anodischen Verschiebung der terpy-basierten Reduktion (-1.82 V vs. Fc/Fc^+). Dies kann in diesem Fall mit dem vergrößerten π -System erklärt werden.²⁵⁸ Eine weitere Reduktion bei -2.35 V vs. Fc/Fc^+ führt zu einer Zersetzung des dann zweifach reduzierten Produkts, da beim Rücklauf weitere Übergänge beobachtet werden.

42 (grün) zeigt durch die Hydroxyfunktion dagegen keine reversible Ligandreduktion. Stattdessen werden bei -2.00 vs. Fc/Fc^+ sowie bei -2.30 vs. Fc/Fc^+ zwei irreversible Übergänge beobachtet. Dieses Verhalten wurde bereits für Hydroxy-Terpyridinkomplexe des Rutheniums berichtet.²⁵⁹

Zusammengefasst ist für die ligandbasierten Reduktionen das vergrößerte delokalisierte π -System im LUMO folglich maßgeblich, während die Elektronendichte am Metall eine geringere Rolle spielt. Die Energie des HOMOs wird dagegen hauptsächlich durch die Elektronendichte am Metallzentrum und weniger durch die Akzeptoreigenschaften des Liganden bestimmt. Tabelle 4 fasst die bisher diskutierten Ergebnisse zusammen. Tabelle 4 listet auch die intensivsten MLCT-Banden sowie deren Extinktionskoeffizienten auf. Die dazugehörigen UV-Vis-Spektren sind in Abbildung 69 abgebildet. Zusätzlich wurde auch Komplex $\text{FeL1}(\text{Carboxyl-terpy})][\text{PF}_6]_2$ (**49**) untersucht, der in 4'-Position des Terpyridins eine Carboxylgruppe trägt. Dieser Komplex konnte allerdings nicht mittels Cyclovoltammetrie untersucht werden. In der Reihe **40**, **44** und **47** konnte eine bathochrome Verschiebung der langwelligsten MLCT-Bande beobachtet werden. In der gleichen Abfolge vergrößerte sich auch der Extinktionskoeffizient. Dieser Trend lässt sich mit den gestiegenen π -Akzeptoreigenschaften und den daraus absinkenden LUMO-Energien erklären. Dieser Effekt überkompensiert in jedem Fall die absinkende HOMO-Energie, die sich in einer anodischen Verschiebung der Oxidationsenergie ausdrückt.

Es wurde für diese Komplexreihe untersucht, inwiefern die ΔE -Werte ($E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$, elektronische Bandlücke) mit der Energie der MLCT-Banden korrelieren. Grundlage dieser Überlegung ist die Annahme, dass ein MLCT-Übergang formal einer Oxidation des Metalls mit nachfolgender Reduktion des Liganden darstellt. Dementsprechend sollte eben diese Potentialdifferenz, die die aufzubringende Energie für diesen Übergang unter Standard-Bedingungen beschreibt, mit der Zero-Gap-Energie und somit letztendlich mit der Absorptionsenergie korrelieren (siehe Kap. 1.5.2.6). Daher ist ein linearer Zusammenhang (Steigung 1) zwischen ΔE und den Absorptionsenergien zu erwarten, wobei zur Berechnung der optischen Bandlücke die inneren (Schwingungs-)Relaxationsenergien sowie die äußeren (Solvenz-)Relaxationen zur elektrischen Bandlücke addiert werden müssen (y-Achsenabschnitt der linearen Funktion).^{112,260} Wie in Tabelle 4 gezeigt, stimmt auch der Trend der Absorptionsenergien in eV mit der elektronischen Bandlücke überein. Insbe-

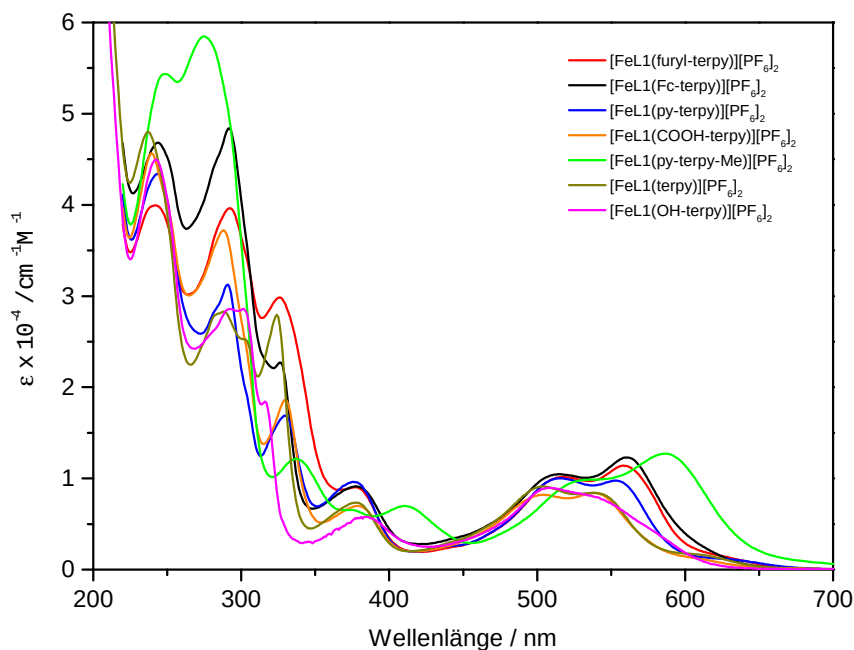


Abb. 69: UV-Vis-Spektren der Komplexe [FeL1(terpy)][PF₆]₂ (**40**), [FeL1(py-terpy)][PF₆]₂ (**44**), [FeL1(py-terpy-Me)][PF₆]₂ (**47**), [FeL1(OH-terpy)][PF₆]₂ (**42**), [FeL1(furyl-terpy)][PF₆]₂ (**43**), [FeL1(Fc-terpy)][PF₆]₂ (**48**), [FeL1(Carboxyl-terpy)][PF₆]₂ (**49**).

sondere die höher-energetischen MLCT-Banden korrelieren sehr gut mit der berechneten Bandlücke, sodass die oben aufgeführte Theorie bestätigt wird. Hieraus kann geschlossen werden, dass die niederenergetischen MLCT-Banden grundsätzlich an den Polypyridylliganden lokalisiert sind.

Interessanterweise sind die Absorptionsspektren von **43** und **48** im MLCT-Bereich bezüglich Bandenlage der langwelligsten Absorption und Extinktionskoeffizient vergleichbar. Hier ist aber keine sinnvolle Korrelation zwischen elektronischer und optischer Bandlücke möglich. Ist scheint plausibel, dass eine solche Schlussfolgerung nur für verwandte Systeme anwendbar ist (siehe oben). Gegenüber **40** sind in jedem Fall die MLCT-Banden bathochrom verschoben. Im Falle von **43** spielt hier wieder das vergrößerte π -System eine wichtige Rolle, welches offenbar die LUMO-Energie bei ähnlicher HOMO-Energie absenken kann. Bezogen auf **48** kann diese Betrachtung auf ähnliche Weise erfolgen. Allerdings ist die elektrochemische Bandlücke extrem vergrößert, da die HOMO-Energie vergleichsweise stark abgesenkt ist. Hier können TD-DFT-Rechnungen helfen, den Ursprung und die potentielle Involvierung des Ferrocens in die MLCT-Banden zu untersuchen.

Wesentlich ist, dass nur aromatische Substituenten, die das π -System vergrößern, eine wesentliche Verschiebung und Intensivierung der MLCT-Banden hervorrufen. Dagegen führen die Substituenten -Hydroxy und -Carboxyl zu Absorptionsspektren, die mit denen von **50** hinsichtlich Bandenlage und Extinktionskoeffizient vergleichbar sind. Dies deckt sich mit der Beobachtung von Braterman et al., die für eine Serie von Eisenkomplexen

mit Polypyridylliganden ebenfalls eine Abhängigkeit der MLCT-Energien von den LUMO-Energien der Komplexe gefunden haben.¹⁶⁴

Ferner sind bei allen Komplexen die MLCT-Bande bei etwa 376 nm unverändert. Basierend auf exemplarischen TD-DFT-Rechnungen kann dieser Übergang im Wesentlichen dem Liganden L1 zugeordnet werden (siehe Kapitel 4.6). Hier korreliert die hochenergetische elektrochemische Bandlücke (Irreversible Reduktion des Bis-NHC-Liganden, für alle Komplexe im Bereich von -2.30 - 2.42 V) mit der entsprechenden optischen Bandlücke. Damit verhalten sich die beiden Liganden in dieser Komplexklasse in erster Näherung durchaus unabhängig voneinander. Dies legt daher die Grundlage, um beispielsweise push-pull-Komplexe darzustellen bzw. durch separates Tuning von Liganden Komplexeigenschaften gezielt einzustellen.

Zusammengefasst zeigt dieses Kapitel auf, dass Substituenten in 4'-Position des terpy-Gerüsts einen großen Einfluss auf die elektrochemischen und optischen Eigenschaften dieser Komplexklasse aufweisen, die somit auch gezielt getunt werden können. Umgekehrt wird auch deutlich, dass die beiden einfach durchzuführenden Methoden Cyclovoltammetrie und UV-Vis-Spektroskopie in herausragende Weise zur detaillierten Charakterisierung des Grundzustandes (und eingeschränkt auch zur Untersuchung des angeregten Zustandes) von Komplexverbindungen hinzugezogen werden können. Ein noch detaillierteres Bild würde sich durch die Fluoreszenz-Spektroskopie ergeben, allerdings relaxieren diese Komplexverbindungen gewöhnlich strahlungslos aufgrund der energetisch niedrig liegenden MC-Zustände am Eisen. Daher sind moderne Methoden wie die Transiente Absorptions-Spektroskopie notwendig, um Einblicke in die Photodynamik dieser Komplexe zu erhalten. In einigen der im Folgenden beschriebenen Projekte sind diese Techniken erfolgreich angewandt worden.

4.6 Projekt 2: Photokatalytische Protonenreduktion

Im Rahmen dieses Projektes wurden effiziente Syntheserouten für homoleptische und insbesondere heteroleptische NHC-Komplexe des Eisens etabliert. Drei exemplarische Komplexe wurden eingehend mit UV-Vis- und Lumineszenzspektroskopie charakterisiert. Bei der Interpretation der Absorptionsspektren wurden theoretisch berechnete Spektren herangezogen, die eine detaillierte Interpretation der einzelnen Absorptionsübergänge ermöglichen. In einem Pilottest wurden diese Eisenkomplexe dann in der photokatalytischen Wasserreduktion getestet, wobei deren katalytische Aktivität mit dem bewährten Iridium-Standard $[\text{Ir}(\text{bipy})(\text{phenpy})]^+$ verglichen wurde. Zur Durchführung der Experimente wurde vorab eine Katalyseapparatur entwickelt (siehe Kapitel 4.1), die auch in der Lage ist, sehr kleine Volumina zu detektieren. Zusätzlich wurde die Bestrahlung mit verschiedenen Filtern durchgeführt, um ein tieferes Verständnis über die photokatalytische Aktivität zu erhalten. Zuletzt konnte mit EXAFS gezeigt werden, dass die untersuchten Photosensitizer unter katalytischen Bedingungen eine hohe Stabilität aufweisen.

***N*-Heterocyclic Carbene Complexes of Iron as Photosensitizers for Light-Induced Water Reduction**

Reproduced with permission of John Wiley and Son in the format Thesis/Dissertation via Copyright Clearance Center (ID 4392401358123).

Autoren dieser Publikation:

Peter Zimmer: Synthese und Charakterisierung der Komplexe, UV-Vis- und Lumineszenzspektroskopie, gesamtheitliche Interpretation der Experimente, Verfassen des Manuskripts

Patrick Müller: Berechnung der UV-Vis-Spektren

Lukas Burkhardt: Lumineszenz-Spektroskopie und TCSPC

Rahel Schepper, Stefan Mangold: EXAFS-Spektroskopie

Jakob Steube: Mitarbeit bei der Entwicklung der Synthese

Fabian Dietrich, Markus Gerhards: TD-DFT-Rechnungen und Lumineszenz-Spektroskopie

Dr. Adam Neuba: Durchführung von elektrochemischen Messungen

Dr. Ulrich Flörke: Kristallstrukturanalyse

Prof. Dr. Matthias Bauer: Verantwortlicher Autor, Verfassen des Manuskripts



DOI: 10.1002/ejic.201700064



Noble-Metal-Free Photosensitizers

N-Heterocyclic Carbene Complexes of Iron as Photosensitizers for Light-Induced Water Reduction

Peter Zimmer,^[a] Patrick Müller,^[a] Lukas Burkhardt,^[a] Rahel Schepper,^[a] Adam Neuba,^[a] Jakob Steube,^[a] Fabian Dietrich,^[b] Ulrich Flörke,^[a] Stefan Mangold,^[c] Markus Gerhards,^[b] and Matthias Bauer^{*[a]}

Abstract: For the first time, the potential of noble-metal-free iron-based photosensitizers for photocatalytic water reduction by using homo- and heteroleptic carbene complexes was proven. The development of a facile synthesis route for such carbene complexes was delineated. The complexes were investigated by UV/Vis and fluorescence spectroscopy, DFT calculations,

cyclic voltammetry, and X-ray absorption spectroscopy. Their catalytic performance was compared to that of established noble-metal-containing photosensitizers such as $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{PF}_6]$ (Hppy = 2-phenylpyridine, bpy = 2,2'-bipyridine).

Introduction

Hydrogen is handled as a future green energy source. Essential for this purpose is clean and sustainable hydrogen production, which excludes the widely used reforming processes based on fossil raw materials.^[1] An alternative energy source of unlimited abundance for hydrogen production is sunlight, which can be used for photocatalytic water reduction.^[2] A broad variety of systems have been developed over the last years for this purpose.^[3] In the half-reaction of the full water-splitting scheme, a molecular photosensitizer (PS) as the major component absorbs light. In the common reductive quenching mechanism, the excited PS is reversibly reduced by a sacrificial reductant (SR; e.g., triethylamine). Thereby an electron is transferred to a water reduction catalyst (WRC), by which the protons of water are reduced to hydrogen.^[4] The most successful PSs so far are polypyridyl- and phenanthroline-based complexes of iridium^[4–12] and ruthenium,^[13–17] which have been used for decades. These PSs have been combined with a broad variety of WRCs. For example, the use of cobalt^[12,14,18] and rhodium^[7,10] systems has been reported. In many cases, Pt-based catalysts have been employed, and they can act as molecular homogeneous^[16,17] and nanoparticle heterogeneous catalysts.^[6,8]

The most desirable system for H_2 production by photocatalytic water reduction would be efficient without noble metals. One dream candidate to substitute noble metals would surely be iron, as it is biocompatible, cheap, and earth abundant.

So far in homogeneous photocatalytic water reduction, only catalysts containing iron as the active component have been employed.^[4,5d,9,15,19,20] Whereas non-noble metals could successfully be used as catalytic centers in WR, examples for which such metals are used in transition-metal complex PSs are very rare. Copper complexes have been successfully used,^[20,21] and Eisenberg et al. employed organic dyes.^[22] Furthermore, CdSe-based nanocrystals were shown to have impressive photosensitizing properties.^[23] Other groups have used chlorophyll-a analogues^[24] and zinc porphyrins^[25] in biomimetic approaches. Till now, iron complexes have not been used for photocatalytic water reduction in homogeneous reactions. Within this communication, we provide proof for the possibility of using iron metal-organic complexes by employing N-heterocyclic carbene (NHC) ligands as PSs in light-induced water reduction.

Making use of NHC ligands seems to be indicated, as terpyridine-based iron complexes deduced from the easy accessible $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ (terpy = 2,2':6',2''-terpyridine) complex exhibit very intense absorption in the visible-light region but suffer from very fast deactivation of the photocatalytically active singlet and triplet metal-to-ligand charge-transfer ($^1,^3\text{MLCT}$) states into inactive metal-centered (MC) states.^[26] This behavior is completely different from ruthenium and iridium analogues, for which the large energetic difference between the $^1,^3\text{MLCT}$ and MC states causes a much longer lifetime of the active MLCT levels.^[27] In contrast, for synthetically more demanding NHC complexes, theoretical calculations and physicochemical investigations predict promising photochemical properties.^[28–30]

As pioneers in this field, Sundström and Wärnmark et al. observed an increased lifetime of the energetically lowest lying $^3\text{MLCT}$ state to 9 ps in a homoleptic Fe^{II} complex if terpy was

[a] Department Chemie, Universität Paderborn, Warburger Straße 100, 33098 Paderborn, Germany
E-mail: matthias.bauer@upb.de
<https://www.chemie.uni-paderborn.de>

[b] Department of Chemistry and Research Center Optimas, TU Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße 52, 67663 Kaiserslautern, Germany

[c] Synchrotron Radiation Facility ANKA, Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201700064>.



substituted by the methyl-substituted bis-NHC pincer ligand 2,6-bis(imidazol-2-ylidene)pyridine.^[28] This effect was explained by destabilization of the $^3,5\text{MC}$ states, which normally act as a spin trap.^[29] Disadvantageous in these homoleptic NHC complexes is the rather small absorption coefficient of the MLCT bands in the UV/Vis region, which reduces their value for applications in photocatalytic water reduction with sunlight.^[28]

Results and Discussion

Consequently, the combination of both terpy and NHC ligand types in heteroleptic complexes of Fe^{II} ^[31] should lead to optimized photochemical properties for photocatalytic proton reduction: The bis-NHC ligand stabilizes the photoactive MLCT states and ensures photostability. The terpy ligand complementarily ensures intense absorption in the visible spectrum of light. However, current procedures for the preparation of such complexes are characterized by very low yields.^[31] Herein, a new synthesis strategy for heteroleptic terpy–NHC iron(II) complexes is presented. It is achieved by the simple two-step synthesis path given in Scheme 1.

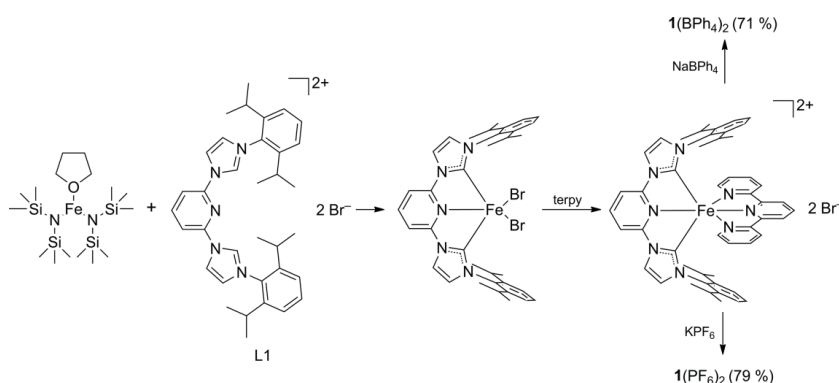
Starting from the $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\text{THF}$ precursor,^[32] the five-coordinate intermediate product $[(\text{C}-\text{N}-\text{C})\text{FeBr}_2]$ with $\text{C}-\text{N}-\text{C} = 2,6\text{-bis}[3-(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imidazol-2-ylidene}]\text{pyridine}$ (L1) was obtained in the first step.^[33] Subsequently, the bromides of the five-coordinate iron complex were substituted by the $\eta^3\text{-terpy}$ to generate heteroleptic complex **1Br₂** with two Br^- as counterions. The shown order of the two steps is crucial, as the bulky diisopropylphenyl substituents of the NHC ligand prevent bis-coordination.^[34] Finally, by nearly quantitative anion exchange from water, desired salts **1X₂** ($\text{X} = \text{PF}_6^-$, BPh_4^-) could be isolated. With an overall yield of 71–79 %, this method for the preparation of heteroleptic terpy–NHC iron(II) complexes provides a yield that is about eight times higher than that previously reported.^[31] In addition, homoleptic bis-NHC complexes **2X₂** ($\text{X} = \text{Br}^-$, PF_6^- , BPh_4^-) bearing two 2,6-bis[3-isopropylimid-

azol-2-ylidene]pyridine ligands (L2) were synthesized by a method similar to that outlined by McGuinness et al.^[34] Both **1Br₂** and **2Br₂** are water soluble, and owing to the rigid ligand sphere, they are also stable in water and air, whereas $[\textbf{1-2}][\text{PF}_6, \text{BPh}_4]_2$ dissolve well in polar organic solvents (e.g., dichloromethane). To compare the “property–water reduction activity” correlation of our new complexes with that of the inefficient terpy complexes, the homoleptic complex $[\text{Fe}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**3**(PF_6)₂) was chosen as reference.

The crystal structures^[36] of **1Br₂** and **2(BPh₄)₂** are shown in Figure 1. Fe^{II} is coordinated in a slightly distorted octahedral way, similar to that found for the structure of **2Br₂** known in the literature.^[34] In **1Br₂**, intramolecular π stacking of the phenyl rings of L1 with the terpy ligand can be observed. The average $\text{Fe}-\text{C}(\text{NHC})$ distance is larger in **1** (1.995 Å) than in **2** (1.952 Å), which indicates a lower donor strength by the NHC ligands in **1**. Details of the crystal structure analysis can be found in the Supporting Information.

Photoactivation of such complexes formally corresponds to oxidation of the central iron. Efficient PSs require perfectly reversible $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ redox behavior. Cyclic voltammetry using redox-inert PF_6 salts shows two sets of signals for $[\textbf{1-3}][\text{PF}_6]_2$. At low potentials, ligand-based reduction typically occurs, whereas at high potentials, iron-based oxidation arises (Figures S1, S5, and S8 in the Supporting Information).

By detailed analysis of the iron-based signals, the perfect reversibility of the $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ couple is proved, which is, in addition, supported by fully reversible chronoamperometric measurements (Figures S4, S7, and S10). Upon increasing the number of NHC σ -donor functions, the redox potential shifts from 0.72 V for **3** over 0.56 V for **1** to 0.43 V for **2** owing to destabilization of the HOMO levels.^[31] The intermediate position of complex **1**, which is expected as a result of the well-known electrochemical influence of NHC ligands, is also found in the UV/Vis spectroscopy data (Figure 2 and the Supporting Information). The MLCT absorption bands of heteroleptic complex **1**(BPh_4)₂ at 540 and 502 nm are located at wavelengths between those of bis-



Scheme 1. Route for the synthesis of a class of new heteroleptic complexes in good yields.

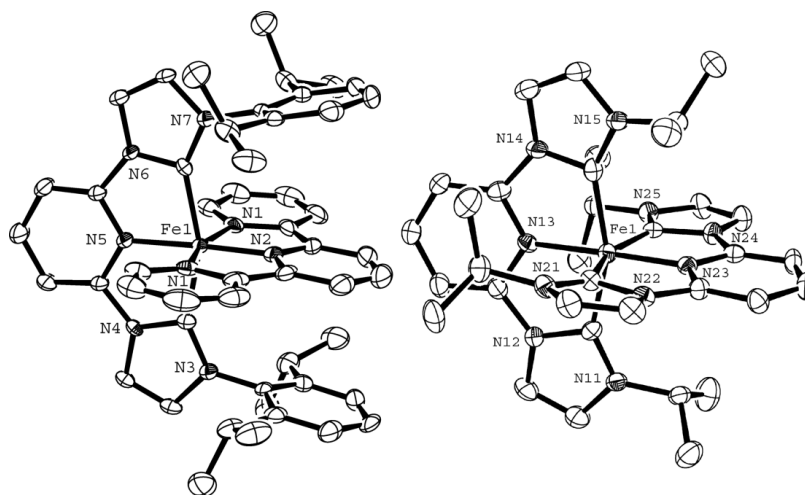


Figure 1. ORTEP plots^[35] for **1Br₂** and **2(BPh₄)₂** (ellipsoids at 50 % probability level).^[36] Only the cations are shown. Hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for clarity.

terpy complex **3(BPh₄)₂** with 552 nm and those of bis-NHC complex **2(BPh₄)₂** at 458 nm. The detailed origin of the absorption bands in **1** and **2** was further accessed by DFT calculations. For **1**, the relevant orbitals were assigned according to Figure 2, in which the experimental UV/Vis spectrum of **1(BPh₄)₂** is compared with that obtained by the theoretical approach. Absorption band A is a result of MLCT transitions from iron(II) to both the NHC and terpy ligands and of interligand transitions [$\pi(\text{phenyl}_{\text{NHC}})-\pi^*(\text{terpy})$]. The latter confirms π stacking, as it was deduced from the crystal structures. Bands B and C result from MLCT and intraligand transitions within the NHC ligand [$\pi(\text{phenyl}_{\text{NHC}})-\pi^*(\text{pyridine}_{\text{NHC}})$], whereas band D results exclusively from [$\pi(\text{phenyl}_{\text{NHC}})-\pi^*(\text{terpy})$] transitions (for more details see the Supporting Information).

For **2**, bands A and B were also assigned to MLCT transitions mainly to the pyridine rings of the NHC ligand (see the Supporting Information for details). Iron complexes **1(PF₆)₂** and **2(PF₆)₂** were investigated in terms of their luminescence properties. In the case of the established and highly active PS [Ir(ppy)₂bpy][PF₆] (**4**; Hppy = 2-phenylpyridine, bpy = 2,2'-bipyridine), a pronounced luminescence at 570–580 nm in polar solvents is known.^[37] The emissive state in this class of complexes consists of ³MLCT and ligand-centered triplet (³LC) contributions (mixed excited state),^[11] which makes the luminescence and its lifetime prominent features in physicochemical property–reactivity discussions. In contrast, owing to the energetic low-lying MC levels in complexes **1** and **2**, no MLCT-based luminescence is expected to be observed.^[38] This behavior was found for homoleptic bis-terpy complex **3**.^[39]

As expected, for homoleptic complex **2(PF₆)₂** with the non-fluorescent PF₆[−] counterion, no significant luminescence could be detected in measurements employing degassed acetonitrile.

In contrast, for heteroleptic complex **1(PF₆)₂** in CH₃CN a weak luminescence band at 343 nm was observed (Figure 3). This band clearly does not originate from ³MLCT states, as it is hypsochromically shifted relative to bands A and B assigned to MLCT levels (see above). In addition, the short average lifetime of this luminescence band measured by time-correlated single-photon counting (TCSPC) [(2.71 ± 0.01) ns, see the Supporting Information for details] excludes a triplet emissive state. This luminescence therefore may be associated to a ¹LC transition mostly in the terpyridine majority. Concentrations higher than 5 × 10^{−5} M resulted in significantly lower luminescence intensities and in an additional broad band redshifted at 403 nm. Owing to its dependence on the concentration, this band clearly results from excimer formation. Further investigations concerning this observation are ongoing.

For the application of the presented iron-based photosensitizers in photocatalytic water reduction using visible light, two facts are important to note: (1) the integral absorption of **1** is more intense than that of homoleptic complex **2**; (2) the integral absorption of **1–3** in the visible spectral range is significantly enlarged relative to that of **4** (see the Supporting Information), which indicates the potential for visible-light harvesting. Complexes **1–3** with different anions (see below) were used with K₂PtCl₄ to generate colloidal platinum particles as water reduction catalysts^[6] and Et₃N as the sacrificial reductant in a solvent mixture of CH₃CN/H₂O (4:1) (see the Supporting Information for details). As reference standard, iridium PS **4** was chosen.

The results of the photocatalytic water reduction experiments are shown in Figure 4. The reference [Ir(ppy)₂bpy][PF₆] (**4**) complex produced 612 μmol H₂ after 20 h, which corresponds to a turnover number (TON) of 62 with respect to the

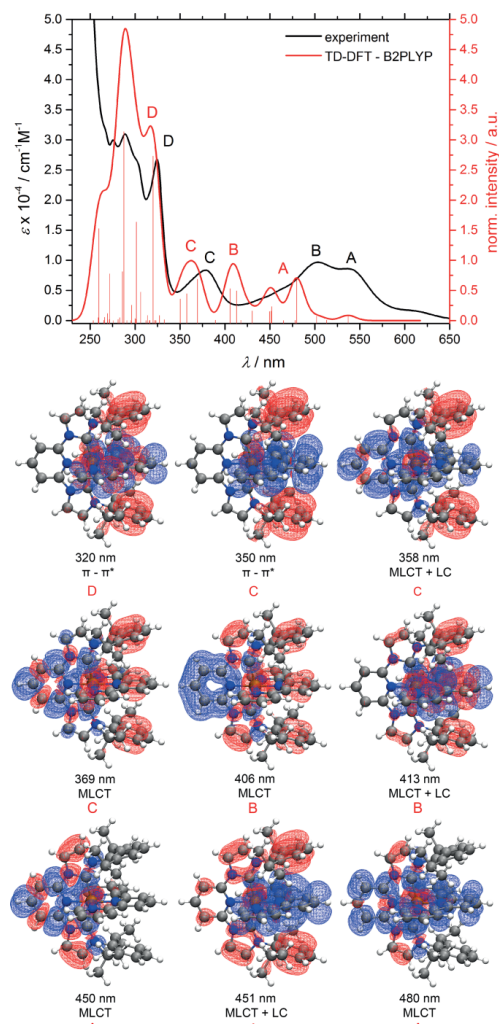


Figure 2. UV/Vis spectrum of **1**(BPh₄)₂ (black) and time-dependent (TD)-DFT spectrum of **1** (red). The most relevant transitions are shown (red: donor molecular orbital, blue: acceptor molecular orbital).

PS. As discussed in the Introduction, complex **3**(PF₆)₂ is an inefficient PS, with which only trace amounts of hydrogen are produced.^[40] Both heteroleptic terpy-NHC complex **1** and homoleptic complex **2** showed much smaller TONs of 4 and 5, respectively. All parameters of the catalytic experiments are summarized in Table 1. For PS **1**, both BPh₄⁻ and PF₆⁻ as counterions were investigated, similar to PF₆⁻ and Br⁻ for PS **2**. In all cases, the catalytic activity was not influenced by the anion (see the Supporting Information for details).

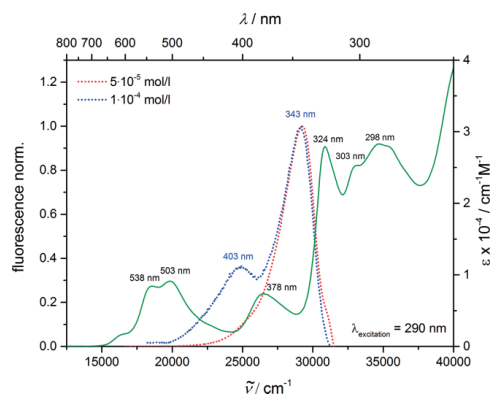


Figure 3. Fluorescence spectra of **1**(PF₆)₂ in acetonitrile at different concentrations. For $c = 5 \times 10^{-5}$ M the average lifetime of the fluorescence decay was measured.

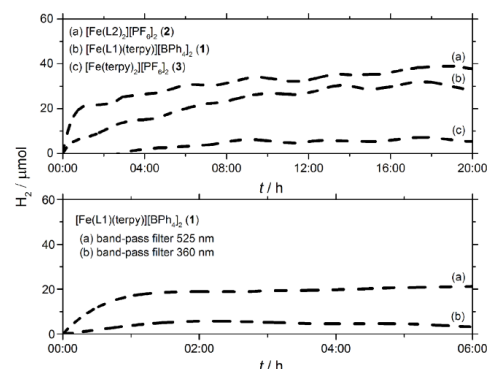


Figure 4. Photocatalytic reductive water splitting. (Top) Comparison of iron-based PSs **1–3** with K₂PtCl₄ as the WRC. (Bottom) Excitation of PS **1** with different band-pass filters.

Table 1. Investigation of different PSs in the photocatalytic water-splitting reaction with Pt nanoparticles as the WRC.^[a]

Entry	PS	TON ^[b] (PS)	TON ^[c] (WRC)	V(H ₂) ^[d] [mL]	σ ^[e] [V]	n(H ₂) ^[f] [μmol]
1	1 (BPh ₄) ₂	3	4	0.8	0.35	32
2	2 (PF ₆) ₂	4	5	1	0.23	40
3	3 (PF ₆) ₂	–	–	<0.1	0.03	<4
4	4 (PF ₆) ₂	61	68	15.2	0.17	612

[a] Reaction conditions: PS (20 μmol) with K₂PtCl₄ (9 μmol) in CH₃CN/H₂O (4:1, 20 mL) and Et₃N (0.5 M), 25 °C, irradiation with Xe light (300 W) and AM1.5 global filter, 20 h. [b] TON (PS) = $n(\text{H}_2)/2/n(\text{PS})$, in which n is the number of moles. [c] TON (WRC) = $n(\text{H}_2)/n(\text{WRC})$, in which n is the number of moles. [d] V(H₂) = mL of hydrogen produced. [e] σ = standard deviation. [f] n(H₂) = moles of hydrogen produced; $V_m(\text{H}_2) = 24.806 \text{ mL mol}^{-1}$.

These results clearly demonstrate the potential of iron PSs for photocatalytic water reduction. By tendency, the amount of



hydrogen generated in the photocatalytic experiments correlates with the decreasing redox potentials and increasing number of NHC donor functions, which are expected to destabilize the ^3MC states relative to the $^3\text{MLCT}$ states.^[28] Notably, the improved light absorption of **1** in the visible spectral range does not result in better catalytic performance relative to that of **2**. Given that MLCT lifetimes are increased by NHC ligands^[28] and that **2** contains two bis-NHC ligands, whereas **1** only contains one, these parameter seems to be of larger impact for the photocatalytic activity than the integral absorption. Future development should therefore aim at increasing the MLCT lifetimes of such complexes by stabilizing the according states.

Additionally, the fact that both MLCT bands A/B and C of **1**(BPh₄)₂ are well separated (see Figure 2) offers the chance to access their photocatalytic activity separately (Figure 4). With band filters at 380 and 520 nm, bands A/B and C, respectively, can be excited selectively in the catalytic experiments.

Using the absorption band C at 378 nm produced only a negligible amount of hydrogen, probably as a result of the ligand-centered absorptions in this band and the low intensity of the lamp in this wavelength range (see the Supporting Information for details). In contrast, the absorption bands A and B at around 520 nm are fully responsible for the reactivity of complex **1**(BPh₄)₂. This clearly indicates the light-driven character of the catalytic activity.

Finally, in comparison to noble-metal PS **4**, presented iron complexes **1** and **2** offer an advantage concerning the structural definition of the photoactive compound. In contrast to references **3** and **4**, which both decompose to a black fine precipitate of undefined nature under photocatalytic conditions,^[6] solutions of complexes **1** and **2** remain fully unchanged. X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements of solid **1**(BPh₄)₂ and of the reaction mixture after 24 h prove the structural identity by the identical X-ray absorption near-edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra shown in Figure 5 (see the Supporting Information for details of the analysis).

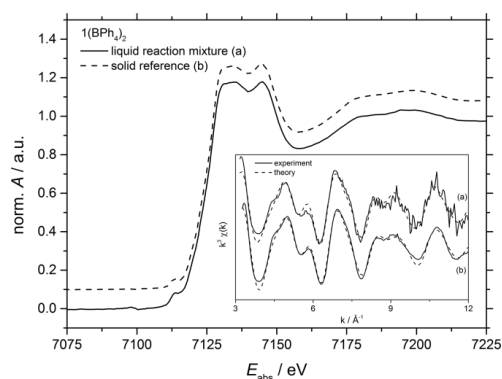


Figure 5. XANES spectra of **1**(BPh₄)₂: solid reference (---) and liquid reaction mixture after catalytic application (—); inset: experimental (—) and theoretical (---) EXAFS spectra of **1**(BPh₄)₂ in k -space: liquid reaction mixture after catalytic application (a) and solid reference (b).

Conclusions

Summarizing, with the presented results, we proved for the first time the potential of Fe^{II}-NHC complexes to be used as noble-metal-free transition-metal complex PSs for light-driven water reduction. The observed activities of Fe^{II}-NHC complexes **1** and **2** in comparison to that of the established [Ir(ppy)₂bpy][PF₆] (**4**) PS are about 1:17, which makes these iron PSs seemingly uncompetitive. Nonetheless, the tremendous price difference ratio of 1:45^[41] and the advantages in terms of stability can compensate the reduced activity in the future. In this context, our approach to facilitate the synthesis of heteroleptic Fe^{II}-NHC complexes makes them even more competitive. Nevertheless, increasing the lifetime of the photoactive MLCT states by ligand optimization seems to be the main challenge for the future, which is mandatory to replace noble metals in metal-based PSs for photocatalytic water reduction. Promising candidates for this task may be complexes with cyclometallating ligands, for which theoretical calculations predict interesting properties.^[42] In addition, investigations concerning the photophysical properties (lifetime of the MLCT states and quenching mechanisms of the sacrificial reductant) are crucial for deeper insight into the mechanistic properties of the PSs. These investigations are currently being performed within our workgroup.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): Details on the synthesis; catalysis, including apparatus details; and spectroscopic investigations.

Acknowledgments

The German ministry Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) is kindly acknowledged for funding in the frame of the German-Swedish project SusChEmX (F-Kz. 05K14PP1). Synchrotron Radiation Facility ANKA (Karlsruhe, Germany) is acknowledged for provision of beamtime. The cooperative research project 3MET/TRR88 (project C2) and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) research unit FOR1405 (project TP5) are gratefully acknowledged for financial support. P. Z. thanks the Fonds der Chemischen Industrie for a Kekulé grant.

Keywords: Iron · Reduction · Hydrogen · Photocatalysis · Photosensitizers

- [1] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52–66; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 52–67.
- [2] a) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26–58; b) V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manfrin, F. Bolletta, M. Gleria, *Science* **1975**, *189*, 852–856.
- [3] a) L. L. Tinker, N. D. McDaniel, S. Bernhard, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3328–3337; b) M. Wang, Y. Na, M. Gorlov, L. Sun, *Dalton Trans.* **2009**, 6458; c) E. Amouyal, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, *38*, 249–276.
- [4] 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.
- [5] a) M. S. Lowry, J. I. Goldsmith, J. D. Slinker, R. Rohl, R. A. Pascal, G. G. Malliaras, S. Bernhard, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5712–5719; b) L. L. Tinker, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10507–10511; c) S. Metz, S. Bernhard, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7551; d) F. Gärtner, B. Sundararaju, A.-E. Surkus, A. Boddien, B. Loges, H. Junge, P. H. Dixneuf, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9962–9965; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10147–



- 10150; e) S. Jasimuddin, T. Yamada, K. Fukuju, J. Otsuki, K. Sakai, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8466; f) X. Liu, F. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 1115–1136; g) Z.-T. Yu, Y.-J. Yuan, J.-G. Cai, Z.-G. Zou, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 1303–1310; h) S. Hansen, M.-M. Pohl, M. Klahn, A. Spannenberg, T. Beweries, *ChemSusChem* **2013**, 6, 92–101; i) D. R. Whang, K. Sakai, S. Y. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11612–11615; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 11826–11829.
- [6] L. L. Tinker, N. D. McDaniel, P. N. Curtin, C. K. Smith, M. J. Ireland, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 8726–8732.
- [7] E. D. Cline, S. E. Adamson, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10378–10388.
- [8] P. N. Curtin, L. L. Tinker, C. M. Burgess, E. D. Cline, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 10498–10506.
- [9] H.-h. Cui, M.-q. Hu, H.-m. Wen, G.-l. Chai, C.-b. Ma, H. Chen, C.-n. Chen, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 13899–13907.
- [10] J. Xie, C. Li, Q. Zhou, W. Wang, Y. Hou, B. Zhang, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 6376–6384.
- [11] M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7970–7977.
- [12] J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7502–7510.
- [13] a) K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 2720–2730; b) G. M. Brown, B. S. Brunschwig, C. Creutz, J. F. Endicott, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1298–1300; c) M. Kirch, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 1345–1384; d) D. Miller, G. McLendon, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 950–953; e) J. M. Kleijn, E. Rouwendal, H. P. van Leeuwen, J. Lyklema, *J. Photochem. Photobiol. A* **1988**, 44, 29–50; f) H. Ozawa, M.-a. Haga, K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4926–4927; g) T. A. White, S. L. H. Higgins, S. M. Arachchige, K. J. Brewer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12209–12213; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 12417–12421; h) J. Wang, T. A. White, S. M. Arachchige, K. J. Brewer, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4451; i) T. Stoll, M. Gennari, J. Fortage, C. E. Castillo, M. Rebarz, M. Sliwa, O. Poizat, F. Odobel, A. Deronzier, M.-N. Collomb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1654–1658; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 1680–1684; j) 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; k) S. Tschierlei, M. Karnahl, M. Presselt, B. Dietzek, J. Gutthmüller, L. González, M. Schmitt, S. Rau, J. Popp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3981–3984; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4073–4076; l) G. Singh 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; m) S. M. Arachchige, J. R. Brown, E. Chang, A. Jain, D. F. Ziegler, K. Rangan, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1989–2000.
- [14] C. V. Krishnan, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2141–2142.
- [15] S. Ott, M. Kritikos, B. Åkermark, L. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3285–3288; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3407–3410.
- [16] G. Ajayakumar, M. Kobayashi, S. Masaoka, K. Sakai, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 3955–3966.
- [17] M. Kobayashi, S. Masaoka, K. Sakai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7431–7434; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7549–7552.
- [18] a) P. Du, J. Schneider, G. Luo, W. W. Brennessel, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 4952–4962; b) P. Du, K. Knowles, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12576–12577; c) S. Varma, C. E. Castillo, T. Stoll, J. Fortage, A. G. Blackman, F. Molton, A. Deronzier, M.-N. Collomb, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 17544–17552; d) X. Wang, S. Goeb, Z. Ji, N. A. Pogulaichenko, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 705–707; e) B. Probst, M. Guttentag, A. Rodenberg, P. Hamm, R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 3404–3412.
- [19] a) R. Lomoth, S. Ott, *Dalton Trans.* **2009**, 9952–9959; b) Y. Na, M. Wang, J. Pan, P. Zhang, B. Åkermark, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2805–2810; c) D. Streich, Y. Astuti, M. Orlandi, L. Schwartz, R. Lomoth, L. Hammarsström, S. Ott, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 60–63.
- [20] S.-P. Luo, E. Mejia, A. Friedrich, A. Pazidis, H. Junge, A.-E. Surkus, R. Jackstell, S. Denurra, S. Gladiali, S. Lochbrunner, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 419–423; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 437–441.
- [21] 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.
- [22] T. Lazarides, T. McCormick, P. Du, G. Luo, B. Lindley, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9192–9194.
- [23] Z. Han, F. Qiu, R. Eisenberg, P. L. Holland, T. D. Krauss, *Science (New York, N. Y.)* **2012**, 338, 1321–1324.
- [24] a) Y. Amao, N. Nakamura, *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, 31, 39–42; b) Y. Takeuchi, Y. Amao, *Bioconjugate Chem.* **2003**, 14, 268–272; c) Y. Amao, Y. Maki, Y. Fuchino, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 16811–16815; d) N. Hime-shima, Y. Amao, *J. Jpn. Pet. Inst.* **2003**, 46, 259–263; e) Y. Amao, T. Hirakawa, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, 35, 6624–6628; f) N. Sugiyama, M. Toyoda, Y. Amao, *Colloids Surf. A* **2006**, 284–285, 384–387; g) Y. Tomonou, *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, 29, 159–162.
- [25] a) T. Lazarides, M. Delor, I. V. Sazanovich, T. M. McCormick, I. Georgakaki, G. Charalambidis, J. A. Weinstein, A. G. Coutsolelos, *Chem. Commun.* **2016**, 50, 521; b) M. Natali, M. Orlandi, C. Chiorboli, E. Iengo, V. Bertolasi, F. Scandola, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, 12, 1749; c) H. Yamaguchi, T. Onji, H. Ohara, N. Ikeda, A. Harada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, 82, 1341–1346; d) S. Wang, I. Tabata, K. Hisada, T. Hori, *Dyes Pigm.* **2002**, 55, 27–33.
- [26] Y. Liu, P. Persson, V. Sundström, K. Wärnmark, *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1477–1485.
- [27] T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 9.
- [28] Y. Liu, T. Harlang, S. E. Canton, P. Chábera, K. Suárez-Alcántara, A. Fleckhaus, D. A. Vithanage, E. Göransson, A. Corani, R. Lomoth, V. Sundström, K. Wärnmark, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6412.
- [29] L. A. Fredin, M. Pápai, E. Rozsályi, G. Vankó, K. Wärnmark, V. Sundström, P. Persson, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 2066–2071.
- [30] T. C. B. Harlang, Y. Liu, O. Gordivska, L. A. Fredin, C. S. Ponseca, P. Huang, P. Chábera, K. S. Kjaer, H. Mateos, J. Uhlig, R. Lomoth, R. Wallenberg, S. Styring, P. Persson, V. Sundström, K. Wärnmark, *Nat. Chem.* **2015**, 7, 883–889.
- [31] T. Duchanois, T. Etienne, M. Beley, X. Assfeld, E. A. Perpète, A. Monari, P. C. Gros, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3747–3753.
- [32] M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2547–2551.
- [33] A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, J. A. Wright, M. E. Light, *Organometallics* **2004**, 23, 166–168.
- [34] D. S. McGuinness, V. C. Gibson, J. W. Steed, *Organometallics* **2004**, 23, 6288–6292.
- [35] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, 45, 849–854.
- [36] See the Supporting Information for crystallographic details of **1**(Br)₂ and **2**(BPh₄)₂. CCDC 1475582 [for **1**(Br)₂], and 1475583 [for **2**(BPh₄)₂] contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre.
- [37] S.-H. Wu, J.-W. Ling, S.-H. Lai, M.-J. Huang, C. H. Cheng, I.-C. Chen, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 10339–10344.
- [38] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, New York, **2010**.
- [39] D. W. Fink, W. E. Ohnesorge, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4995–4998.
- [40] The negative values in the case of **3** result from subtraction of the measurement without a PS. In such cases, the measured gas evolution is due to equilibration of the system, which in the case of very small catalytically generated gas volumes might lead to large relative errors and artificial negative volumes (see the Supporting Information for details).
- [41] Approximate prices from www.sigmaaldrich.com, FeBr₂ (ca. 1548 € mol⁻¹) and IrCl₃ (ca. 70.166 € mol⁻¹).
- [42] a) I. M. Dixon, F. Alary, M. Boggio-Pasqua, J.-L. Heully, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 13369–13374; b) I. M. Dixon, F. Alary, M. Boggio-Pasqua, J.-L. Heully, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 13498–13503; c) I. M. Dixon, S. Khan, F. Alary, M. Boggio-Pasqua, J.-L. Heully, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 15898–15905.

Received: January 20, 2017

Eur. J. Inorg. Chem. **2017** · ISSN 1099–0682

SUPPORTING INFORMATION

DOI: 10.1002/ejic.201700064

Title: N-Heterocyclic Carbene Complexes of Iron as Photosensitizers for Light-Induced Water Reduction

Author(s): Peter Zimmer, Patrick Müller, Lukas Burkhardt, Rahel Schepper, Adam Neuba, Jakob Steube, Fabian Dietrich, Ulrich Flörke, Stefan Mangold, Markus Gerhards, Matthias Bauer*

Content

1. General Remarks	2
2. Details of single crystal structure analysis.....	5
3. Electrochemistry	34
4. EXAFS Spectroscopy.....	45
5. UV/Vis-Measurement	48
6. Luminescence-Measurement and TCSPC.....	48
7. TD-DFT-calculations	49
8. Light driven water reduction.....	58
9. Filter Experiments.....	60
10. Spectra	62
Literature	82

1. General Remarks

Reactions were carried out under argon atmosphere using standard Schlenk-techniques or a MBraun Glovebox. Solvents were dried over molecular sieves in a MBraun Solvent Purification System or distilled over sodium with Benzophenone as indicator in the case of THF respectively. Solvents were degassed prior to use by standard procedures. All chemicals were purchased from Sigma Aldrich, TCI or ACROS and used without further purification. NMR spectra were recorded using either a Bruker Avance 500 or Avance 300 device. IR spectra were recorded using a Bruker Vertex 70 with ATR equipment. Mass spectra (ESI) were recorded with a Waters Synapt G2 quadrupole – time of flight spectrometer. The solvent used is denoted for every substance.

The five-coordinated Fe(II) precursor $[(C-N-C)FeBr_2]$ with C-N-C = 2,6-bis[3-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-ylidene]pyridine was synthesized according to a literature procedure^[1] or corresponding to the procedure described below. L1 was synthesized by a procedure described elsewhere,^[2] the synthesis of L2^[3] and terpyridine^[4] have been reported previously.

Synthesis of **1**

Synthesis of Fe[L1] Br₂

L1 (907 mg, 1.31 mmol) was suspended in THF (30 mL) and the mixture was cooled to -80 °C. A solution of Fe(N(SiMe₃)₂)₂THF (587 mg, 1.31 mmol) in THF (10 mL) was added dropwise. The mixture was stirred and warmed to room temperature overnight. The violet suspension was filtered and the residue was washed with additional THF (5 mL). The purple colored solution was directly used for subsequent reactions.

Synthesis of **1Br₂**

To a solution of Fe[L1]Br₂ (431 mg, 0.577 mmol) in THF (20 mL) was added terpyridine (133 mg, 0.577 mmol) dissolved in THF (5 mL). The violet suspension was stirred for 12 hours at room temperature. The solvent was removed in vacuum. The residue was dissolved in water (20 mL), stirred for 30 min and filtered. The solvent was removed in vacuum to give the raw product **1**.

The dibromide Salt of **1Br₂** was obtained by diffusing ether into an acetonitrile solution. The crystal material was washed with ether (**1Br₂**, 340 mg, 0.346 mmol, 60 %).

¹H NMR (500 MHz, methanol-d₄) δ 8.74 – 8.68 (m, 3H), 8.46 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.43 (dt, J = 8.1, 2 Hz, 2H), 8.02 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.96 (ddd, J = 8.0, 6.6, 2.4 Hz, 2H), 7.61 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.42 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 7.32 – 7.24 (m, 4H), 7.16 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 6.88 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 0.81 (hept, J = 6.5 Hz, 4H), 0.68 (d, J = 6.5 Hz, 12H), 0.62 (d, J = 6.6 Hz, 12H); ¹³C NMR (126 MHz, MeOD) δ 198.86, 158.70, 158.25, 157.03, 152.84, 146.00, 143.63, 138.21, 135.46, 135.03, 132.88, 131.59, 128.02, 126.42, 124.70, 122.37, 118.70, 109.50, 28.58, 26.65, 23.91; HRMS (ESI) m/z 410.1833 0.5 $[M - 2Br]^{2+}$ (calcd for C₅₀H₅₂FeN₈ 820.3664).

Synthesis of **1(PF₆)₂**

The synthesis was carried out as described for **1Br₂**. After dissolving the raw product (98.1 mg, 0.1 mmol) in water, KPF₆ (4 eq.) was added. The resulting suspension was stirred for 30 min and filtered. After washing with water (20 mL) the residue was dissolved in methylene chloride, filtered and precipitated by adding diethyl ether to give **1PF₆** as deep violet colored crystalline solid (87.8mg, 0.08 mmol, 79 %).

¹H NMR (500 MHz, methylene chloride-d₂) δ 8.68 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 8.32 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 8.28 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.06 (dt, J = 8.0, 1.1 Hz, 2H), 7.89 (td, J = 7.7, 1.4 Hz, 2H), 7.70 – 7.64 (m, 2H), 7.58 (dd, J = 8.6, 7.3 Hz, 1H), 7.25 (ddd, J = 7.3, 5.6, 1.3 Hz, 2H), 7.19 – 7.12 (m, 4H), 6.96 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 6.83 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 0.76 (hept, J = 6.5 Hz, 4H), 0.63 (d, J = 6.6 Hz, 12H), 0.59 (d, J = 6.6 Hz, 12H); ¹³C NMR

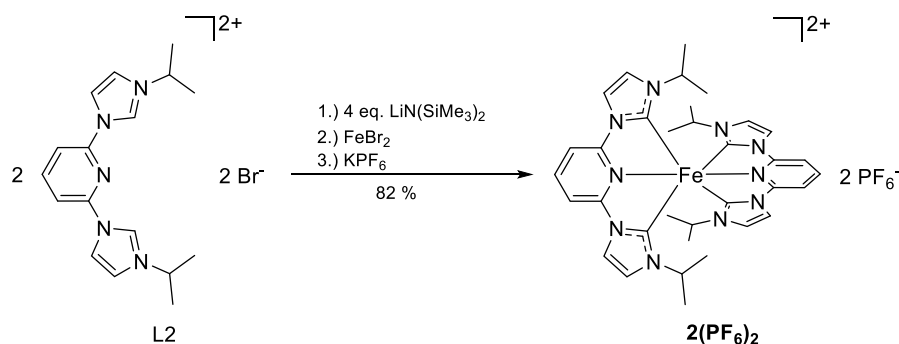
(126 MHz, methylene chloride- d_2) δ 197.74, 157.57, 156.82, 155.92, 152.42, 145.13, 143.32, 137.41, 134.95, 133.74, 131.37, 131.27, 127.75, 124.83, 124.17, 121.06, 117.95, 108.99, 27.91, 26.76, 23.59; HRMS (ESI) m/z 410.1845 0.5 $[M - 2PF_6]^{2+}$ (calcd for $C_{50}H_{52}FeN_8$ 820.3664).

Synthesis of **1(BPh₄)₂**

The synthesis was carried out analogous to that for **1(PF₆)₂** using sodium tetraphenylborate (103 mg, 0.07 mmol, 71 %).

1H NMR (500 MHz, acetonitrile- d_3) δ 8.54 (t, J = 8.3 Hz, 1H), 8.31 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 8.17 – 8.11 (m, 4H), 7.85 (ddd, J = 8.0, 7.1, 1.9 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.50 (dd, J = 8.3, 7.7 Hz, 1H), 7.36 – 7.26 (m, 16H), 7.17 – 7.13 (m, 4H), 7.11 – 7.05 (m, 4H), 7.05 – 6.99 (m, 16H), 6.90 – 6.85 (m, 12H), 0.77 (h, J = 6.6 Hz, 4H), 0.62 (d, J = 6.6 Hz, 12H), 0.59 (d, J = 6.6 Hz, 12H); ^{13}C NMR (126 MHz, acetonitrile- d_3) δ 198.53, 165.45, 165.05, 164.66, 164.27, 158.07, 157.25, 156.50, 153.20, 145.61, 142.84, 137.84, 136.79, 135.07, 134.52, 131.87, 131.27, 127.52, 126.65, 126.61, 126.60, 126.58, 125.43, 124.41, 122.79, 121.60, 118.53, 109.14, 28.06, 26.60, 23.61; HRMS (ESI) m/z 410.1799 0.5 $[M - 2BPh_4]^{2+}$ (calcd for $C_{50}H_{52}FeN_8$ 820.3664).

Synthesis of **2**



Synthesis of **2Br₂**

L2 (914 mg, 2.00 mmol) was suspended in THF (10 mL) and cooled down to -10°C . $\text{LiN(SiMe}_3)_2$ (4.00 mL, 1 mol/L in THF) was added slowly. The mixture was stirred for 30 min at -10°C and then warmed to room temperature. After 60 min the suspension was filtered and the residue was washed with additional THF (7 mL). A yellow solution was obtained, which was treated with FeBr_2 (216 mg, 1 mmol) in THF (15 mL). The orange suspension was stirred for 14 h at room temperature. The raw product was isolated by filtration. After drying in vacuum the product was crystallized by adding ether to an acetonitrile solution to obtain **2Br₂** as orange colored solid (685 mg, 0.85 mmol, 85 %).

1H NMR (500 MHz, methanol- d_4) δ 8.53 (d, J = 2.3 Hz, 4H), 8.44 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 8.12 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 7.60 (d, J = 2.3 Hz, 4H), 2.51 (hept, J = 6.8 Hz, 4H), 0.92 (d, J = 6.8 Hz, 24H); ^{13}C NMR (126 MHz, methanol- d_4) δ 199.39, 155.68, 140.81, 122.83, 118.85, 106.70, 52.09, 22.68; HRMS (ESI) m/z 323.1620 0.5 $[M - 2Br]^{2+}$ (calcd for $C_{34}H_{42}FeN_{10}$ 646.2943).

Synthesis of **2(PF₆)₂**

2Br₂ (105 mg, 0.13 mmol) was dissolved in water (10 mL) and KPF_6 (4 eq) were added. The suspension was stirred for 30 min. An orange solid was filtered off and washed with water (10 mL). The raw product was dissolved in methylene dichloride and ether was added to obtain **2(PF₆)₂** as crystalline orange solid (116 mg, 0.12 mmol, 96 %).

1H NMR (500 MHz, acetone- d_6) δ 8.56 (d, J = 2.3 Hz, 4H), 8.46 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 8.16 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 7.64 (d, J = 2.3 Hz, 4H), 2.56 (hept, J = 6.4 Hz, 4H), 0.90 (d, J = 6.8 Hz, 24H); ^{13}C NMR (126 MHz, acetone-

d6) δ 199.02, 155.21, 140.56, 122.51, 118.67, 106.51, 51.61, 22.63; HRMS (ESI) m/z 323.1649 0.5 $[M - 2PF_6]^{2+}$ (calcd for $C_{34}H_{42}FeN_{10}$ 646.2943).

Synthesis of **2(BPh₄)₂**

The synthesis for **2(BPh₄)₂** was carried out analogous to that for **2(PF₆)₂** using sodium tetraphenylborate. The product was obtained as orange solid (138 mg, 0.11 mmol, 83 %).

¹H NMR (500 MHz, acetone-d₆) δ 8.42 (s, 4H), 8.33 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 8.03 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.55 (s, 4H), 7.37 (t, J = 5.9 Hz, 16H), 6.94 (t, J = 7.3 Hz, 16H), 6.79 (t, J = 7.3 Hz, 8H), 2.54 (h, J = 6.6 Hz, 4H), 0.88 (d, J = 6.8 Hz, 24H). ¹³C NMR (126 MHz, acetone-d₆) 199.07, 165.71, 165.32, 164.92, 164.53, 155.26, 140.67, 137.21, 137.20, 137.19, 137.18, 126.19, 126.17, 126.15, 126.12, 122.63, 122.41, 118.77, 106.57, 51.71, 22.79. HRMS (ESI) m/z 323.1461 0.5 $[M - 2BPh_4]^{2+}$ (calcd for $C_{34}H_{42}FeN_{10}$ 646.2943).

Synthesis of **3**

Synthesis of **3(PF₆)₂**

To FeBr₂ (185 mg, 0.857 mmol) and terpyridine (400 mg, 1.71 mmol) water (20.0 mL) was added. For 30 min the solution was stirred at room temperature. KPF₆ (4 eq.) in Water (6.00 mL) were added and the mixture was stirred for additional 30 min. The solid was filtered off and washed with water (15.0 mL). The raw product was dissolved in acetone and filtered again. The solvent was removed in vacuum to give the product as violet colored solid (605 mg, 0.846 mmol, 87 %).

¹H NMR (500 MHz, acetonitrile-d₃) δ 8.90 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.68 (dd, J = 8.4, 7.8 Hz, 1H), 8.46 (dt, J = 8.0, 1.1 Hz, 2H), 7.90 – 7.83 (m, 2H), 7.06 (dt, J = 4.8, 1.0 Hz, 4H). ¹³C NMR (126 MHz, acetonitrile-d₃) δ 161.27, 158.81, 154.06, 139.74, 138.99, 128.33, 124.75, 124.67. HRMS (ESI) m/z 261.0551 0.5 $[M - 2PF_6]^{2+}$ (calcd for $C_{30}H_{22}FeN_6$ 522.1255).

Synthesis of **3(BPh₄)₂**

The synthesis for **3(BPh₄)₂** was carried out analogous to that for **3(PF₆)₂** using sodium tetraphenylborate. The product was obtained as violet colored solid (738 mg, 0.574 mmol, 67 %).

¹H NMR (500 MHz, acetonitrile-d₃) δ 8.84 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.63 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 8.41 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.83 (td, J = 7.6, 1.8 Hz, 2H), 7.32 – 7.19 (m, 8H), 7.06 – 6.99 (m, 4H), 6.97 (t, J = 7.4 Hz, 8H), 6.82 (t, J = 7.3 Hz, 4H). ¹³C NMR (126 MHz, acetonitrile-d₃) δ 165.42, 165.02, 164.63, 164.24, 161.24, 158.75, 154.01, 139.75, 138.99, 136.77, 136.74, 128.33, 126.61, 126.59, 126.57, 126.55, 124.75, 124.64, 122.77. HRMS (ESI) m/z 261.0635 0.5 $[M - 2BPh_4]^{2+}$ (calcd for $C_{30}H_{22}FeN_6$ 522.1255).

2. Details of single crystal structure analysis

Data were collected with a Bruker-AXS SMART APEX CCD, using MoK α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) and a graphite monochromator. Data reduction and absorption correction were done with SAINT and SADABS. The structures were solved by direct and conventional Fourier methods and all non-hydrogen atoms refined anisotropically with full-matrix least-squares based on F^2 (SHELXTL). Hydrogen atoms were derived from difference Fourier maps and placed at idealised positions, riding on their parent C atoms, with isotropic displacement parameters $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ and $1.5U_{\text{eq}}(\text{C methyl})$. All CH_3 -hydrogen atoms were allowed to rotate but not to tip. Full crystallographic data for all compounds have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary no. CCDC-1475582 (**1Br₂**) and 1475583 (**2(BPh₄)₂**). Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: (+44)1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

For **1Br₂** the solvent MeOH position has site occupation factor 0.861(7).

Table S1. Crystal data and structure refinement for 1Br₂.

Identification code	1Br ₂	
Empirical formula	(C ₅₀ H ₅₂ Fe N ₈)Br ₂ , 1.72 C H ₄ O	
Formula weight	1035.78	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Cm	
Unit cell dimensions	a = 16.499(2) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 14.129(2) Å	$\beta = 125.293(2)^\circ$.
	c = 12.7299(18) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2422.1(6) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.420 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.009 mm ⁻¹	
F(000)	1070	
Crystal size	0.43 x 0.23 x 0.07 mm ³	
Theta range for data collection	1.96 to 27.88°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 20, -18 ≤ k ≤ 18, -13 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	11471	
Independent reflections	5248 [R(int) = 0.0359]	
Completeness to theta = 27.88°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8721 and 0.4787	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	

Data / restraints / parameters	5248 / 2 / 338
Goodness-of-fit on F^2	1.014
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0380$, $wR2 = 0.0745$
R indices (all data)	$R1 = 0.0455$, $wR2 = 0.0779$
Absolute structure parameter	0.014(8)
Largest diff. peak and hole	0.747 and -0.381 e. $\text{\AA}^{-3}$

Table S2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1Br₂. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	7507(1)	10000	1645(1)	38(1)
Br(2)	5230(1)	10000	6410(1)	36(1)
Fe(1)	7391(1)	5000	9618(1)	17(1)
N(1)	7184(2)	3634(2)	9402(3)	23(1)
N(2)	6094(3)	5000	8131(3)	25(1)
N(3)	8005(3)	5000	7635(3)	21(1)
N(4)	9121(3)	5000	9665(4)	19(1)
N(5)	8747(3)	5000	11104(3)	19(1)
N(6)	8091(3)	5000	12231(3)	19(1)
N(7)	6518(3)	5000	11302(3)	18(1)
C(1)	7813(3)	2957(2)	10193(3)	30(1)
C(2)	7588(3)	1999(3)	9977(4)	39(1)
C(3)	6685(3)	1734(3)	8903(4)	45(1)
C(4)	6031(3)	2409(3)	8075(4)	39(1)
C(5)	6278(3)	3363(3)	8339(3)	30(1)
C(6)	5655(2)	4165(3)	7586(3)	30(1)
C(7)	4721(3)	4143(3)	6413(4)	41(1)
C(8)	4277(4)	5000	5853(6)	51(2)
C(9)	8107(3)	5000	8779(4)	20(1)
C(10)	8931(4)	5000	7827(5)	24(1)
C(11)	9627(3)	5000	9093(4)	21(1)
C(12)	9494(3)	5000	10969(4)	22(1)
C(13)	10483(4)	5000	11992(5)	31(1)
C(14)	10689(4)	5000	13221(5)	39(2)
C(15)	9922(4)	5000	13389(5)	37(1)
C(16)	8966(3)	5000	12298(4)	22(1)
C(17)	7962(4)	5000	13214(4)	25(1)
C(18)	6982(3)	5000	12644(4)	22(1)
C(19)	7198(3)	5000	11025(4)	18(1)
C(20)	7089(3)	5000	6360(4)	23(1)
C(21)	6675(3)	5875(3)	5741(3)	30(1)
C(22)	7190(3)	6815(2)	6331(4)	34(1)
C(23)	7957(3)	7017(3)	6038(4)	45(1)
C(24)	6460(3)	7651(3)	5835(4)	48(1)

C(25)	5791(3)	5848(3)	4517(3)	38(1)
C(26)	5343(4)	5000	3911(5)	42(1)
C(27)	5450(3)	5000	10370(4)	20(1)
C(28)	4962(2)	5875(2)	9958(3)	24(1)
C(29)	5496(3)	6806(2)	10523(3)	29(1)
C(30)	5640(3)	7008(3)	11805(4)	38(1)
C(31)	4966(3)	7653(3)	9645(4)	41(1)
C(32)	3932(3)	5845(3)	9036(3)	34(1)
C(33)	3432(4)	5000	8574(5)	37(1)
O(100) 0.861(7)	2995(4)	3299(3)	3667(4)	91(2)
C(100) 0.861(7)	3416(4)	2524(4)	3407(5)	61(2)

Table S3. Bond lengths [Å] and angles [°] for 1Br₂.

Fe(1)-N(2)	1.866(4)
Fe(1)-N(5)	1.922(3)
Fe(1)-N(1)	1.952(2)
Fe(1)-N(1)#1	1.952(2)
Fe(1)-C(19)	1.993(4)
Fe(1)-C(9)	1.997(4)
N(1)-C(1)	1.342(4)
N(1)-C(5)	1.369(4)
N(2)-C(6)#1	1.348(4)
N(2)-C(6)	1.348(4)
N(3)-C(9)	1.367(5)
N(3)-C(10)	1.401(6)
N(3)-C(20)	1.444(6)
N(4)-C(9)	1.374(6)
N(4)-C(11)	1.389(6)
N(4)-C(12)	1.398(6)
N(5)-C(12)	1.339(6)
N(5)-C(16)	1.344(5)
N(6)-C(19)	1.383(5)
N(6)-C(17)	1.384(6)
N(6)-C(16)	1.396(6)
N(7)-C(19)	1.356(5)
N(7)-C(18)	1.412(5)
N(7)-C(27)	1.448(6)
C(1)-C(2)	1.388(5)
C(2)-C(3)	1.369(6)
C(3)-C(4)	1.368(6)
C(4)-C(5)	1.392(5)
C(5)-C(6)	1.456(5)
C(6)-C(7)	1.395(5)
C(7)-C(8)	1.381(5)
C(8)-C(7)#1	1.381(5)
C(10)-C(11)	1.333(7)
C(12)-C(13)	1.379(6)
C(13)-C(14)	1.396(7)
C(14)-C(15)	1.400(7)
C(15)-C(16)	1.374(7)

C(17)-C(18)	1.336(7)
C(20)-C(21)#1	1.411(4)
C(20)-C(21)	1.411(4)
C(21)-C(25)	1.390(5)
C(21)-C(22)	1.520(5)
C(22)-C(24)	1.538(5)
C(22)-C(23)	1.540(6)
C(25)-C(26)	1.385(5)
C(26)-C(25)#1	1.385(5)
C(27)-C(28)	1.401(4)
C(27)-C(28)#1	1.401(4)
C(28)-C(32)	1.401(5)
C(28)-C(29)	1.514(5)
C(29)-C(31)	1.521(5)
C(29)-C(30)	1.534(5)
C(32)-C(33)	1.375(4)
C(33)-C(32)#1	1.375(4)
O(100)-C(100)	1.434(7)

N(2)-Fe(1)-N(5)	177.59(16)
N(2)-Fe(1)-N(1)	81.50(8)
N(5)-Fe(1)-N(1)	98.53(8)
N(2)-Fe(1)-N(1)#1	81.50(8)
N(5)-Fe(1)-N(1)#1	98.53(8)
N(1)-Fe(1)-N(1)#1	162.92(16)
N(2)-Fe(1)-C(19)	103.10(17)
N(5)-Fe(1)-C(19)	79.31(16)
N(1)-Fe(1)-C(19)	91.17(8)
N(1)#1-Fe(1)-C(19)	91.17(8)
N(2)-Fe(1)-C(9)	98.26(17)
N(5)-Fe(1)-C(9)	79.33(17)
N(1)-Fe(1)-C(9)	91.98(8)
N(1)#1-Fe(1)-C(9)	91.98(8)
C(19)-Fe(1)-C(9)	158.64(17)
C(1)-N(1)-C(5)	118.2(3)
C(1)-N(1)-Fe(1)	127.1(2)
C(5)-N(1)-Fe(1)	114.7(2)
C(6)#1-N(2)-C(6)	122.1(4)
C(6)#1-N(2)-Fe(1)	118.8(2)

C(6)-N(2)-Fe(1)	118.8(2)
C(9)-N(3)-C(10)	111.3(4)
C(9)-N(3)-C(20)	127.1(4)
C(10)-N(3)-C(20)	121.6(4)
C(9)-N(4)-C(11)	112.7(4)
C(9)-N(4)-C(12)	117.8(4)
C(11)-N(4)-C(12)	129.5(4)
C(12)-N(5)-C(16)	118.7(4)
C(12)-N(5)-Fe(1)	120.5(3)
C(16)-N(5)-Fe(1)	120.8(3)
C(19)-N(6)-C(17)	112.5(4)
C(19)-N(6)-C(16)	117.9(4)
C(17)-N(6)-C(16)	129.6(4)
C(19)-N(7)-C(18)	111.3(4)
C(19)-N(7)-C(27)	125.8(4)
C(18)-N(7)-C(27)	122.9(4)
N(1)-C(1)-C(2)	123.0(3)
C(3)-C(2)-C(1)	118.5(4)
C(4)-C(3)-C(2)	119.9(3)
C(3)-C(4)-C(5)	119.9(4)
N(1)-C(5)-C(4)	120.6(3)
N(1)-C(5)-C(6)	112.7(3)
C(4)-C(5)-C(6)	126.7(3)
N(2)-C(6)-C(7)	120.2(4)
N(2)-C(6)-C(5)	112.2(3)
C(7)-C(6)-C(5)	127.6(3)
C(8)-C(7)-C(6)	117.5(4)
C(7)#1-C(8)-C(7)	122.5(5)
N(3)-C(9)-N(4)	102.5(4)
N(3)-C(9)-Fe(1)	145.4(3)
N(4)-C(9)-Fe(1)	112.1(3)
C(11)-C(10)-N(3)	107.6(4)
C(10)-C(11)-N(4)	105.9(4)
N(5)-C(12)-C(13)	123.6(4)
N(5)-C(12)-N(4)	110.2(4)
C(13)-C(12)-N(4)	126.2(4)
C(12)-C(13)-C(14)	116.6(4)
C(13)-C(14)-C(15)	121.0(5)
C(16)-C(15)-C(14)	117.2(5)

N(5)-C(16)-C(15)	122.9(4)
N(5)-C(16)-N(6)	109.8(4)
C(15)-C(16)-N(6)	127.2(4)
C(18)-C(17)-N(6)	106.1(4)
C(17)-C(18)-N(7)	107.3(4)
N(7)-C(19)-N(6)	102.8(4)
N(7)-C(19)-Fe(1)	145.0(3)
N(6)-C(19)-Fe(1)	112.2(3)
C(21)#1-C(20)-C(21)	122.2(4)
C(21)#1-C(20)-N(3)	118.8(2)
C(21)-C(20)-N(3)	118.8(2)
C(25)-C(21)-C(20)	117.3(3)
C(25)-C(21)-C(22)	120.1(3)
C(20)-C(21)-C(22)	122.5(3)
C(21)-C(22)-C(24)	112.8(3)
C(21)-C(22)-C(23)	110.2(3)
C(24)-C(22)-C(23)	108.4(3)
C(26)-C(25)-C(21)	121.6(4)
C(25)#1-C(26)-C(25)	119.8(5)
C(28)-C(27)-C(28)#1	123.7(4)
C(28)-C(27)-N(7)	118.1(2)
C(28)#1-C(27)-N(7)	118.1(2)
C(32)-C(28)-C(27)	116.4(3)
C(32)-C(28)-C(29)	121.0(3)
C(27)-C(28)-C(29)	122.5(3)
C(28)-C(29)-C(31)	113.9(3)
C(28)-C(29)-C(30)	110.9(3)
C(31)-C(29)-C(30)	107.7(3)
C(33)-C(32)-C(28)	121.4(3)
C(32)#1-C(33)-C(32)	120.5(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x,-y+1,z

Table S4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1Br₂. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Br(1)	26(1)	50(1)	41(1)	0	21(1)	0
Br(2)	25(1)	65(1)	20(1)	0	14(1)	0
Fe(1)	16(1)	24(1)	15(1)	0	10(1)	0
N(1)	27(2)	27(1)	27(1)	-7(1)	22(1)	-6(1)
N(2)	22(2)	40(2)	19(2)	0	15(2)	0
N(3)	21(2)	27(2)	18(2)	0	13(2)	0
N(4)	14(2)	23(2)	23(2)	0	13(2)	0
N(5)	18(2)	24(2)	14(2)	0	10(2)	0
N(6)	17(2)	28(2)	13(2)	0	9(2)	0
N(7)	18(2)	21(2)	16(2)	0	11(2)	0
C(1)	33(2)	30(2)	38(2)	-3(2)	28(2)	-3(2)
C(2)	49(3)	31(2)	53(3)	4(2)	40(2)	4(2)
C(3)	66(3)	32(2)	64(3)	-12(2)	54(3)	-13(2)
C(4)	41(2)	51(2)	41(2)	-19(2)	33(2)	-23(2)
C(5)	28(2)	45(2)	30(2)	-13(2)	23(2)	-14(2)
C(6)	24(2)	52(2)	19(2)	-9(2)	16(2)	-8(2)
C(7)	27(2)	72(3)	29(2)	-12(2)	18(2)	-13(2)
C(8)	25(3)	97(5)	27(3)	0	14(3)	0
C(9)	22(2)	20(2)	21(2)	0	15(2)	0
C(10)	27(3)	28(2)	30(3)	0	24(2)	0
C(11)	19(2)	24(2)	27(3)	0	17(2)	0
C(12)	20(2)	33(2)	18(2)	0	13(2)	0
C(13)	18(2)	55(3)	26(2)	0	17(2)	0
C(14)	19(3)	75(4)	21(3)	0	10(2)	0
C(15)	22(3)	73(4)	15(2)	0	10(2)	0
C(16)	21(2)	32(2)	17(2)	0	13(2)	0
C(17)	25(3)	37(3)	16(2)	0	14(2)	0
C(18)	26(3)	30(2)	16(2)	0	16(2)	0
C(19)	14(2)	21(2)	21(2)	0	10(2)	0
C(20)	17(2)	42(3)	14(2)	0	12(2)	0
C(21)	26(2)	46(2)	26(2)	6(1)	20(2)	5(2)
C(22)	41(2)	36(2)	29(2)	10(2)	22(2)	7(2)
C(23)	43(2)	46(2)	44(2)	14(2)	25(2)	2(2)
C(24)	67(3)	45(2)	46(2)	16(2)	41(2)	20(2)

C(25)	27(2)	61(2)	27(2)	11(2)	16(2)	14(2)
C(26)	25(3)	90(5)	16(2)	0	14(2)	0
C(27)	16(2)	32(2)	16(2)	0	12(2)	0
C(28)	24(2)	34(2)	22(2)	4(1)	17(1)	2(1)
C(29)	28(2)	26(2)	39(2)	4(1)	23(2)	6(1)
C(30)	48(2)	32(2)	35(2)	-1(2)	24(2)	2(2)
C(31)	49(2)	37(2)	53(2)	16(2)	40(2)	16(2)
C(32)	26(2)	49(2)	32(2)	12(2)	19(2)	13(2)
C(33)	13(2)	69(4)	24(3)	0	8(2)	0
O(100)	154(5)	68(3)	58(3)	-10(2)	65(3)	-37(3)
C(100)	63(4)	64(4)	40(3)	-3(3)	21(3)	-22(3)

Table S5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 1Br₂.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8442	3141	10934	35
H(2A)	8049	1538	10562	46
H(3A)	6514	1083	8732	53
H(4A)	5408	2227	7322	47
H(7A)	4402	3561	6015	50
H(8A)	3643	5000	5051	61
H(10A)	9043	5000	7174	29
H(11A)	10326	5000	9518	26
H(13A)	10997	5000	11866	37
H(14A)	11360	5000	13954	47
H(15A)	10058	5000	14223	45
H(17A)	8469	5000	14113	30
H(18A)	6658	5000	13063	26
H(22A)	7546	6772	7286	41
H(23A)	8473	6528	6437	67
H(23B)	8261	7638	6386	67
H(23C)	7626	7014	5105	67
H(24A)	6809	8216	6349	72
H(24B)	5916	7498	5909	72
H(24C)	6192	7773	4931	72

H(25A)	5487	6426	4084	45
H(26A)	4730	5000	3082	51
H(29A)	6167	6756	10694	35
H(30A)	4990	7050	11662	58
H(30B)	5996	7608	12159	58
H(30C)	6026	6495	12413	58
H(31A)	4364	7791	9599	61
H(31B)	4786	7509	8782	61
H(31C)	5408	8204	9991	61
H(32A)	3571	6421	8722	41
H(33A)	2736	5000	7932	45
H(100) 0.861(7)	2933	3768	3221	137
H(10B) 0.861(7)	3851	2769	3178	91
H(10C) 0.861(7)	2882	2148	2691	91
H(10D) 0.861(7)	3803	2124	4175	91

Table S6. Crystal data and structure refinement for 2(BPh₄)₂.

Identification code	2(BPh ₄) ₂	
Empirical formula	(C ₃₄ H ₄₂ Fe N ₁₀)(B C ₂₄ H ₂₀) ₂ , C ₃ H ₆ O	
Formula weight	1343.12	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 13.431(4) Å	α = 90°.
	b = 11.798(3) Å	β = 91.863(8)°.
	c = 46.195(14) Å	γ = 90°.
Volume	7316(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.219 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.260 mm ⁻¹	
F(000)	2848	
Crystal size	0.330 x 0.200 x 0.090 mm ³	
Theta range for data collection	1.517 to 27.877°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -15 ≤ k ≤ 13, -60 ≤ l ≤ 60	
Reflections collected	60115	

Independent reflections	17477 [R(int) = 0.2054]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.6378
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	17477 / 0 / 904
Goodness-of-fit on F ²	0.686
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0587, wR2 = 0.0869
R indices (all data)	R1 = 0.2014, wR2 = 0.1386
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.337 and -0.276 e.Å ⁻³

Table S7. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $2(\text{BPh}_4)_2$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe(1)	7125(1)	7141(1)	1225(1)	20(1)
N(11)	6005(2)	5590(3)	1663(1)	23(1)
N(12)	7116(2)	6749(3)	1827(1)	23(1)
N(13)	7828(2)	7966(3)	1526(1)	20(1)
N(14)	8399(2)	9010(3)	1163(1)	23(1)
N(15)	8033(2)	8559(3)	722(1)	23(1)
C(101)	6659(3)	6372(3)	1569(1)	20(1)
C(102)	6035(3)	5505(4)	1963(1)	33(1)
C(103)	6724(3)	6231(4)	2067(1)	32(1)
C(104)	5275(3)	4992(3)	1472(1)	25(1)
C(105)	4232(3)	5432(4)	1526(1)	46(1)
C(106)	5362(3)	3719(4)	1510(1)	42(1)
C(107)	7792(3)	7639(3)	1805(1)	24(1)
C(108)	8370(3)	8113(4)	2023(1)	29(1)
C(109)	9008(3)	8983(4)	1947(1)	36(1)
C(110)	9060(3)	9351(4)	1664(1)	32(1)
C(111)	8445(3)	8820(3)	1460(1)	24(1)
C(112)	7834(3)	8250(3)	998(1)	21(1)
C(113)	8924(3)	9747(4)	990(1)	29(1)
C(114)	8693(3)	9467(4)	715(1)	30(1)
C(115)	7687(3)	7909(4)	465(1)	28(1)
C(116)	7344(3)	8709(4)	222(1)	38(1)
C(117)	8516(3)	7101(4)	375(1)	38(1)
N(21)	9103(2)	5689(3)	1200(1)	24(1)
N(22)	7822(2)	5186(3)	945(1)	22(1)
N(23)	6458(2)	6271(3)	928(1)	19(1)
N(24)	5230(2)	7538(3)	970(1)	22(1)
N(25)	5352(2)	8867(3)	1283(1)	24(1)
C(201)	8135(3)	5990(3)	1148(1)	22(1)
C(202)	9382(3)	4774(4)	1027(1)	30(1)
C(203)	8578(3)	4453(4)	869(1)	30(1)
C(204)	9819(3)	6349(4)	1382(1)	28(1)
C(205)	10424(3)	7117(4)	1190(1)	45(1)
C(206)	10488(3)	5572(4)	1567(1)	39(1)

C(207)	6868(3)	5326(3)	821(1)	22(1)
C(208)	6405(3)	4653(4)	616(1)	26(1)
C(209)	5476(3)	4993(4)	510(1)	31(1)
C(210)	5029(3)	5975(4)	614(1)	26(1)
C(211)	5546(3)	6565(3)	825(1)	22(1)
C(212)	5878(3)	7980(3)	1180(1)	21(1)
C(213)	4343(3)	8137(4)	947(1)	29(1)
C(214)	4418(3)	8962(4)	1145(1)	28(1)
C(215)	5702(3)	9585(3)	1528(1)	24(1)
C(216)	5341(3)	9089(4)	1810(1)	33(1)
C(217)	5364(3)	10804(4)	1483(1)	37(1)
B(1)	2166(3)	7593(4)	113(1)	20(1)
C(11)	1035(3)	7503(3)	-33(1)	23(1)
C(12)	501(3)	8511(4)	-102(1)	26(1)
C(13)	-400(3)	8490(4)	-260(1)	25(1)
C(14)	-806(3)	7469(4)	-353(1)	28(1)
C(15)	-313(3)	6470(4)	-287(1)	28(1)
C(16)	590(3)	6490(3)	-129(1)	25(1)
C(21)	2460(3)	6386(3)	279(1)	22(1)
C(22)	2822(3)	5451(4)	127(1)	28(1)
C(23)	3062(3)	4417(4)	253(1)	31(1)
C(24)	2924(3)	4257(4)	546(1)	29(1)
C(25)	2558(3)	5153(4)	708(1)	29(1)
C(26)	2333(3)	6184(4)	575(1)	25(1)
C(31)	2939(3)	7820(3)	-151(1)	23(1)
C(32)	2629(3)	8154(3)	-430(1)	28(1)
C(33)	3292(3)	8405(4)	-649(1)	34(1)
C(34)	4305(3)	8343(4)	-590(1)	38(1)
C(35)	4646(3)	8003(4)	-316(1)	40(1)
C(36)	3975(3)	7755(4)	-104(1)	31(1)
C(41)	2212(3)	8619(3)	348(1)	23(1)
C(42)	1513(3)	8719(3)	566(1)	26(1)
C(43)	1567(3)	9507(4)	786(1)	33(1)
C(44)	2324(3)	10310(4)	792(1)	34(1)
C(45)	3010(3)	10292(4)	576(1)	33(1)
C(46)	2957(3)	9462(4)	360(1)	26(1)
B(2)	2100(4)	1427(4)	2028(1)	22(1)
C(51)	1141(3)	1570(3)	2239(1)	23(1)
C(52)	850(3)	759(4)	2440(1)	31(1)

C(53)	56(3)	901(4)	2624(1)	38(1)
C(54)	-494(3)	1889(4)	2614(1)	38(1)
C(55)	-245(3)	2705(4)	2416(1)	35(1)
C(56)	545(3)	2555(4)	2235(1)	31(1)
C(61)	2375(3)	82(4)	1982(1)	23(1)
C(62)	2713(3)	-622(4)	2210(1)	28(1)
C(63)	2896(3)	-1772(4)	2177(1)	31(1)
C(64)	2782(3)	-2277(4)	1908(1)	36(1)
C(65)	2493(3)	-1611(4)	1675(1)	35(1)
C(66)	2284(3)	-471(4)	1712(1)	29(1)
C(71)	1854(3)	2006(3)	1713(1)	25(1)
C(72)	912(3)	1942(3)	1576(1)	28(1)
C(73)	706(3)	2354(3)	1298(1)	31(1)
C(74)	1457(3)	2850(4)	1142(1)	32(1)
C(75)	2401(3)	2941(4)	1270(1)	30(1)
C(76)	2584(3)	2527(3)	1550(1)	25(1)
C(81)	3058(3)	2117(4)	2179(1)	24(1)
C(82)	4027(3)	1668(4)	2207(1)	30(1)
C(83)	4824(3)	2263(4)	2331(1)	35(1)
C(84)	4691(3)	3353(4)	2429(1)	36(1)
C(85)	3754(3)	3855(4)	2396(1)	36(1)
C(86)	2968(3)	3234(4)	2275(1)	31(1)
O(1)	7849(3)	1624(3)	1465(1)	65(1)
C(1)	7887(3)	2192(5)	1682(1)	45(1)
C(2)	7579(4)	1718(5)	1969(1)	62(2)
C(3)	8266(4)	3384(4)	1687(1)	59(2)

Table S8. Bond lengths [Å] and angles [°] for 2(BPh₄)₂.

Fe(1)-N(23)	1.913(3)
Fe(1)-N(13)	1.917(3)
Fe(1)-C(112)	1.946(4)
Fe(1)-C(101)	1.950(4)
Fe(1)-C(212)	1.951(4)
Fe(1)-C(201)	1.960(4)
N(11)-C(101)	1.355(5)
N(11)-C(102)	1.391(5)
N(11)-C(104)	1.478(5)
N(12)-C(103)	1.387(5)
N(12)-C(107)	1.394(5)
N(12)-C(101)	1.394(5)
N(13)-C(111)	1.347(5)
N(13)-C(107)	1.351(5)
N(14)-C(112)	1.388(5)
N(14)-C(111)	1.389(5)
N(14)-C(113)	1.390(5)
N(15)-C(112)	1.358(5)
N(15)-C(114)	1.391(5)
N(15)-C(115)	1.475(5)
C(102)-C(103)	1.338(6)
C(104)-C(106)	1.517(5)
C(104)-C(105)	1.522(5)
C(107)-C(108)	1.368(5)
C(108)-C(109)	1.389(5)
C(109)-C(110)	1.382(5)
C(110)-C(111)	1.384(5)
C(113)-C(114)	1.336(5)
C(115)-C(116)	1.528(5)
C(115)-C(117)	1.534(5)
N(21)-C(201)	1.361(5)
N(21)-C(202)	1.399(5)
N(21)-C(204)	1.479(5)
N(22)-C(203)	1.388(5)
N(22)-C(201)	1.390(5)
N(22)-C(207)	1.395(5)
N(23)-C(207)	1.345(5)

N(23)-C(211)	1.345(5)
N(24)-C(212)	1.383(5)
N(24)-C(213)	1.386(5)
N(24)-C(211)	1.402(5)
N(25)-C(212)	1.358(5)
N(25)-C(214)	1.394(5)
N(25)-C(215)	1.476(5)
C(202)-C(203)	1.338(5)
C(204)-C(205)	1.519(5)
C(204)-C(206)	1.526(5)
C(207)-C(208)	1.371(5)
C(208)-C(209)	1.385(5)
C(209)-C(210)	1.397(6)
C(210)-C(211)	1.370(5)
C(213)-C(214)	1.337(5)
C(215)-C(217)	1.520(5)
C(215)-C(216)	1.526(5)
B(1)-C(41)	1.627(6)
B(1)-C(11)	1.645(6)
B(1)-C(31)	1.647(6)
B(1)-C(21)	1.659(6)
C(11)-C(16)	1.402(5)
C(11)-C(12)	1.420(5)
C(12)-C(13)	1.393(5)
C(13)-C(14)	1.385(5)
C(14)-C(15)	1.381(5)
C(15)-C(16)	1.395(5)
C(21)-C(26)	1.403(5)
C(21)-C(22)	1.404(5)
C(22)-C(23)	1.385(5)
C(23)-C(24)	1.384(5)
C(24)-C(25)	1.392(5)
C(25)-C(26)	1.391(5)
C(31)-C(32)	1.400(5)
C(31)-C(36)	1.403(5)
C(32)-C(33)	1.398(5)
C(33)-C(34)	1.381(6)
C(34)-C(35)	1.393(6)
C(35)-C(36)	1.384(5)

C(41)-C(42)	1.403(5)
C(41)-C(46)	1.409(5)
C(42)-C(43)	1.377(5)
C(43)-C(44)	1.388(6)
C(44)-C(45)	1.382(6)
C(45)-C(46)	1.397(5)
B(2)-C(71)	1.632(6)
B(2)-C(61)	1.645(6)
B(2)-C(51)	1.649(6)
B(2)-C(81)	1.656(6)
C(51)-C(52)	1.398(5)
C(51)-C(56)	1.411(5)
C(52)-C(53)	1.394(5)
C(53)-C(54)	1.380(6)
C(54)-C(55)	1.375(6)
C(55)-C(56)	1.384(5)
C(61)-C(62)	1.408(5)
C(61)-C(66)	1.410(5)
C(62)-C(63)	1.388(5)
C(63)-C(64)	1.381(6)
C(64)-C(65)	1.379(6)
C(65)-C(66)	1.386(6)
C(71)-C(76)	1.398(5)
C(71)-C(72)	1.399(5)
C(72)-C(73)	1.395(5)
C(73)-C(74)	1.387(6)
C(74)-C(75)	1.387(5)
C(75)-C(76)	1.395(5)
C(81)-C(86)	1.397(6)
C(81)-C(82)	1.407(5)
C(82)-C(83)	1.389(5)
C(83)-C(84)	1.377(6)
C(84)-C(85)	1.394(6)
C(85)-C(86)	1.388(5)
O(1)-C(1)	1.206(6)
C(1)-C(3)	1.495(7)
C(1)-C(2)	1.506(6)
 N(23)-Fe(1)-N(13)	 177.81(14)

N(23)-Fe(1)-C(112)	101.46(15)
N(13)-Fe(1)-C(112)	79.20(15)
N(23)-Fe(1)-C(101)	100.30(15)
N(13)-Fe(1)-C(101)	79.08(15)
C(112)-Fe(1)-C(101)	158.23(16)
N(23)-Fe(1)-C(212)	79.28(15)
N(13)-Fe(1)-C(212)	102.82(15)
C(112)-Fe(1)-C(212)	91.94(16)
C(101)-Fe(1)-C(212)	91.55(16)
N(23)-Fe(1)-C(201)	78.95(15)
N(13)-Fe(1)-C(201)	98.97(15)
C(112)-Fe(1)-C(201)	90.81(16)
C(101)-Fe(1)-C(201)	93.87(16)
C(212)-Fe(1)-C(201)	158.17(17)
C(101)-N(11)-C(102)	111.8(3)
C(101)-N(11)-C(104)	123.9(3)
C(102)-N(11)-C(104)	124.0(3)
C(103)-N(12)-C(107)	130.8(4)
C(103)-N(12)-C(101)	112.1(3)
C(107)-N(12)-C(101)	116.7(3)
C(111)-N(13)-C(107)	118.1(4)
C(111)-N(13)-Fe(1)	120.5(3)
C(107)-N(13)-Fe(1)	121.0(3)
C(112)-N(14)-C(111)	116.4(3)
C(112)-N(14)-C(113)	111.5(3)
C(111)-N(14)-C(113)	131.5(4)
C(112)-N(15)-C(114)	111.9(3)
C(112)-N(15)-C(115)	123.1(3)
C(114)-N(15)-C(115)	124.6(3)
N(11)-C(101)-N(12)	102.4(3)
N(11)-C(101)-Fe(1)	143.8(3)
N(12)-C(101)-Fe(1)	113.8(3)
C(103)-C(102)-N(11)	108.0(4)
C(102)-C(103)-N(12)	105.7(4)
N(11)-C(104)-C(106)	110.8(3)
N(11)-C(104)-C(105)	109.6(3)
C(106)-C(104)-C(105)	112.7(4)
N(13)-C(107)-C(108)	123.2(4)
N(13)-C(107)-N(12)	109.0(3)

C(108)-C(107)-N(12)	127.7(4)
C(107)-C(108)-C(109)	117.3(4)
C(110)-C(109)-C(108)	121.3(4)
C(109)-C(110)-C(111)	117.2(4)
N(13)-C(111)-C(110)	122.8(4)
N(13)-C(111)-N(14)	109.6(4)
C(110)-C(111)-N(14)	127.4(4)
N(15)-C(112)-N(14)	102.7(3)
N(15)-C(112)-Fe(1)	143.3(3)
N(14)-C(112)-Fe(1)	113.9(3)
C(114)-C(113)-N(14)	106.5(4)
C(113)-C(114)-N(15)	107.4(4)
N(15)-C(115)-C(116)	110.5(4)
N(15)-C(115)-C(117)	109.3(3)
C(116)-C(115)-C(117)	112.8(3)
C(201)-N(21)-C(202)	112.0(3)
C(201)-N(21)-C(204)	124.2(3)
C(202)-N(21)-C(204)	123.3(3)
C(203)-N(22)-C(201)	112.8(3)
C(203)-N(22)-C(207)	129.8(4)
C(201)-N(22)-C(207)	116.7(3)
C(207)-N(23)-C(211)	117.5(3)
C(207)-N(23)-Fe(1)	121.4(3)
C(211)-N(23)-Fe(1)	121.1(3)
C(212)-N(24)-C(213)	112.4(3)
C(212)-N(24)-C(211)	116.7(3)
C(213)-N(24)-C(211)	130.8(3)
C(212)-N(25)-C(214)	111.8(3)
C(212)-N(25)-C(215)	123.7(3)
C(214)-N(25)-C(215)	124.3(3)
N(21)-C(201)-N(22)	101.9(3)
N(21)-C(201)-Fe(1)	144.3(3)
N(22)-C(201)-Fe(1)	113.6(3)
C(203)-C(202)-N(21)	107.6(4)
C(202)-C(203)-N(22)	105.7(4)
N(21)-C(204)-C(205)	109.5(3)
N(21)-C(204)-C(206)	111.3(4)
C(205)-C(204)-C(206)	111.6(4)
N(23)-C(207)-C(208)	123.6(4)

N(23)-C(207)-N(22)	109.2(3)
C(208)-C(207)-N(22)	127.2(4)
C(207)-C(208)-C(209)	117.3(4)
C(208)-C(209)-C(210)	120.9(4)
C(211)-C(210)-C(209)	116.8(4)
N(23)-C(211)-C(210)	123.9(4)
N(23)-C(211)-N(24)	109.1(3)
C(210)-C(211)-N(24)	127.0(4)
N(25)-C(212)-N(24)	102.4(3)
N(25)-C(212)-Fe(1)	143.8(3)
N(24)-C(212)-Fe(1)	113.8(3)
C(214)-C(213)-N(24)	105.9(4)
C(213)-C(214)-N(25)	107.5(4)
N(25)-C(215)-C(217)	110.7(3)
N(25)-C(215)-C(216)	109.5(3)
C(217)-C(215)-C(216)	112.1(4)
C(41)-B(1)-C(11)	109.6(3)
C(41)-B(1)-C(31)	111.2(3)
C(11)-B(1)-C(31)	107.7(3)
C(41)-B(1)-C(21)	109.0(3)
C(11)-B(1)-C(21)	109.7(3)
C(31)-B(1)-C(21)	109.7(3)
C(16)-C(11)-C(12)	115.8(4)
C(16)-C(11)-B(1)	124.3(4)
C(12)-C(11)-B(1)	119.4(4)
C(13)-C(12)-C(11)	121.8(4)
C(14)-C(13)-C(12)	120.3(4)
C(15)-C(14)-C(13)	119.5(4)
C(14)-C(15)-C(16)	120.2(4)
C(15)-C(16)-C(11)	122.4(4)
C(26)-C(21)-C(22)	114.1(4)
C(26)-C(21)-B(1)	124.2(4)
C(22)-C(21)-B(1)	121.6(4)
C(23)-C(22)-C(21)	124.2(4)
C(24)-C(23)-C(22)	119.6(4)
C(23)-C(24)-C(25)	118.7(4)
C(26)-C(25)-C(24)	120.3(4)
C(25)-C(26)-C(21)	123.0(4)
C(32)-C(31)-C(36)	114.9(4)

C(32)-C(31)-B(1)	123.5(4)
C(36)-C(31)-B(1)	121.5(3)
C(33)-C(32)-C(31)	123.2(4)
C(34)-C(33)-C(32)	119.7(4)
C(33)-C(34)-C(35)	119.0(4)
C(36)-C(35)-C(34)	120.2(4)
C(35)-C(36)-C(31)	123.0(4)
C(42)-C(41)-C(46)	113.7(4)
C(42)-C(41)-B(1)	121.9(4)
C(46)-C(41)-B(1)	124.3(4)
C(43)-C(42)-C(41)	124.4(4)
C(42)-C(43)-C(44)	119.9(4)
C(45)-C(44)-C(43)	118.5(4)
C(44)-C(45)-C(46)	120.4(4)
C(45)-C(46)-C(41)	122.9(4)
C(71)-B(2)-C(61)	109.0(3)
C(71)-B(2)-C(51)	110.1(3)
C(61)-B(2)-C(51)	111.1(3)
C(71)-B(2)-C(81)	107.5(3)
C(61)-B(2)-C(81)	110.8(3)
C(51)-B(2)-C(81)	108.2(3)
C(52)-C(51)-C(56)	113.8(4)
C(52)-C(51)-B(2)	124.2(4)
C(56)-C(51)-B(2)	122.0(4)
C(53)-C(52)-C(51)	123.9(4)
C(54)-C(53)-C(52)	120.0(5)
C(55)-C(54)-C(53)	118.2(4)
C(54)-C(55)-C(56)	121.3(4)
C(55)-C(56)-C(51)	122.9(4)
C(62)-C(61)-C(66)	114.1(4)
C(62)-C(61)-B(2)	122.6(4)
C(66)-C(61)-B(2)	123.3(4)
C(63)-C(62)-C(61)	123.2(4)
C(64)-C(63)-C(62)	120.4(4)
C(65)-C(64)-C(63)	118.5(4)
C(64)-C(65)-C(66)	120.7(4)
C(65)-C(66)-C(61)	123.0(4)
C(76)-C(71)-C(72)	114.8(4)
C(76)-C(71)-B(2)	122.7(4)

C(72)-C(71)-B(2)	122.3(4)
C(73)-C(72)-C(71)	123.2(4)
C(74)-C(73)-C(72)	120.0(4)
C(73)-C(74)-C(75)	118.7(4)
C(74)-C(75)-C(76)	120.0(4)
C(75)-C(76)-C(71)	123.2(4)
C(86)-C(81)-C(82)	114.5(4)
C(86)-C(81)-B(2)	121.5(4)
C(82)-C(81)-B(2)	123.9(4)
C(83)-C(82)-C(81)	123.1(4)
C(84)-C(83)-C(82)	120.1(4)
C(83)-C(84)-C(85)	119.1(4)
C(86)-C(85)-C(84)	119.5(4)
C(85)-C(86)-C(81)	123.6(4)
O(1)-C(1)-C(3)	122.6(5)
O(1)-C(1)-C(2)	121.2(5)
C(3)-C(1)-C(2)	116.2(5)

Table S9. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 2(BPh₄)₂. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Fe(1)	21(1)	19(1)	18(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
N(11)	31(2)	19(2)	20(2)	1(2)	1(2)	-4(2)
N(12)	25(2)	23(2)	21(2)	0(2)	-2(2)	-2(2)
N(13)	23(2)	21(2)	15(2)	1(2)	2(1)	1(2)
N(14)	28(2)	23(2)	19(2)	4(2)	2(2)	-4(2)
N(15)	28(2)	21(2)	21(2)	3(2)	2(2)	-3(2)
C(101)	21(2)	14(2)	25(2)	-3(2)	2(2)	1(2)
C(102)	40(3)	36(3)	24(3)	4(2)	3(2)	-5(2)
C(103)	42(3)	39(3)	16(2)	5(2)	1(2)	-1(2)
C(104)	29(3)	19(3)	26(2)	2(2)	2(2)	-3(2)
C(105)	33(3)	50(4)	54(3)	-14(3)	-3(3)	3(3)
C(106)	38(3)	28(3)	59(3)	-1(3)	-5(3)	-4(2)
C(107)	27(2)	22(3)	22(2)	-1(2)	-2(2)	2(2)
C(108)	33(3)	29(3)	26(2)	-3(2)	-7(2)	0(2)
C(109)	40(3)	34(3)	31(3)	-1(2)	-12(2)	-11(2)
C(110)	40(3)	25(3)	32(3)	1(2)	-7(2)	-14(2)
C(111)	28(3)	16(2)	28(3)	-2(2)	5(2)	1(2)
C(112)	20(2)	22(3)	21(2)	-5(2)	-2(2)	3(2)
C(113)	27(3)	22(3)	38(3)	6(2)	3(2)	-3(2)
C(114)	31(3)	27(3)	31(3)	8(2)	4(2)	-6(2)
C(115)	31(3)	28(3)	23(2)	3(2)	-2(2)	-7(2)
C(116)	46(3)	41(3)	28(3)	6(2)	-7(2)	-1(3)
C(117)	44(3)	40(3)	31(3)	-3(2)	6(2)	3(3)
N(21)	25(2)	28(2)	18(2)	-1(2)	1(2)	2(2)
N(22)	26(2)	19(2)	20(2)	0(2)	2(2)	3(2)
N(23)	22(2)	20(2)	17(2)	1(2)	3(2)	-2(2)
N(24)	18(2)	22(2)	24(2)	-3(2)	-1(2)	2(2)
N(25)	26(2)	21(2)	24(2)	-2(2)	-2(2)	3(2)
C(201)	24(2)	23(3)	21(2)	2(2)	-1(2)	-1(2)
C(202)	25(3)	32(3)	33(3)	-2(2)	1(2)	8(2)
C(203)	33(3)	29(3)	28(3)	-3(2)	4(2)	7(2)
C(204)	23(3)	33(3)	29(3)	-4(2)	-1(2)	1(2)
C(205)	35(3)	51(4)	49(3)	3(3)	-1(2)	-13(3)
C(206)	33(3)	43(3)	40(3)	-4(3)	-16(2)	8(2)

C(207)	24(2)	21(3)	20(2)	-3(2)	2(2)	1(2)
C(208)	31(3)	25(3)	23(2)	-4(2)	-2(2)	3(2)
C(209)	31(3)	34(3)	29(3)	-5(2)	-11(2)	-6(2)
C(210)	20(2)	34(3)	24(2)	-3(2)	-6(2)	-4(2)
C(211)	22(2)	21(3)	21(2)	3(2)	4(2)	-1(2)
C(212)	24(2)	19(2)	20(2)	6(2)	0(2)	-4(2)
C(213)	23(2)	32(3)	30(3)	-3(2)	-4(2)	3(2)
C(214)	24(3)	28(3)	32(3)	-3(2)	-4(2)	13(2)
C(215)	27(3)	22(3)	24(2)	-1(2)	-3(2)	0(2)
C(216)	39(3)	31(3)	29(3)	-4(2)	0(2)	5(2)
C(217)	49(3)	26(3)	37(3)	-5(2)	-2(2)	2(2)
B(1)	20(3)	20(3)	21(3)	3(2)	-1(2)	1(2)
C(11)	27(2)	22(3)	19(2)	-1(2)	1(2)	-4(2)
C(12)	28(3)	24(3)	25(2)	4(2)	2(2)	1(2)
C(13)	24(2)	27(3)	24(2)	4(2)	-1(2)	4(2)
C(14)	24(2)	40(3)	20(2)	2(2)	-1(2)	3(2)
C(15)	27(3)	31(3)	26(2)	-3(2)	3(2)	-6(2)
C(16)	30(3)	20(3)	25(2)	-1(2)	1(2)	0(2)
C(21)	16(2)	22(3)	27(2)	-1(2)	-2(2)	-1(2)
C(22)	28(3)	32(3)	23(2)	2(2)	1(2)	1(2)
C(23)	29(3)	24(3)	38(3)	-4(2)	-7(2)	1(2)
C(24)	27(3)	18(3)	41(3)	9(2)	-6(2)	-3(2)
C(25)	29(3)	30(3)	28(3)	6(2)	-3(2)	1(2)
C(26)	23(2)	24(3)	29(3)	6(2)	-2(2)	2(2)
C(31)	27(2)	19(2)	24(2)	1(2)	-1(2)	3(2)
C(32)	24(2)	29(3)	31(3)	3(2)	0(2)	4(2)
C(33)	38(3)	40(3)	24(3)	6(2)	-1(2)	3(2)
C(34)	33(3)	51(4)	32(3)	8(2)	10(2)	-1(2)
C(35)	26(3)	58(4)	36(3)	2(3)	3(2)	-3(3)
C(36)	27(3)	39(3)	27(2)	7(2)	0(2)	0(2)
C(41)	25(2)	23(3)	22(2)	3(2)	-6(2)	3(2)
C(42)	27(3)	22(3)	28(3)	2(2)	-2(2)	2(2)
C(43)	34(3)	34(3)	30(3)	-3(2)	-1(2)	9(2)
C(44)	44(3)	26(3)	32(3)	-5(2)	-12(2)	7(2)
C(45)	29(3)	31(3)	38(3)	2(2)	-14(2)	-9(2)
C(46)	28(3)	28(3)	22(2)	1(2)	-5(2)	2(2)
B(2)	26(3)	20(3)	20(3)	0(2)	2(2)	-2(2)
C(51)	26(2)	21(3)	22(2)	-4(2)	-3(2)	-3(2)
C(52)	31(3)	27(3)	36(3)	3(2)	6(2)	2(2)

C(53)	42(3)	40(3)	34(3)	0(2)	11(2)	4(3)
C(54)	31(3)	40(3)	42(3)	-4(3)	8(2)	-1(2)
C(55)	30(3)	36(3)	40(3)	-8(2)	0(2)	8(2)
C(56)	32(3)	26(3)	35(3)	1(2)	-8(2)	-2(2)
C(61)	21(2)	24(3)	23(2)	-1(2)	1(2)	-2(2)
C(62)	27(3)	28(3)	31(3)	-1(2)	1(2)	1(2)
C(63)	23(3)	22(3)	49(3)	5(2)	4(2)	0(2)
C(64)	30(3)	24(3)	54(3)	-6(3)	5(2)	0(2)
C(65)	30(3)	33(3)	41(3)	-11(2)	1(2)	-3(2)
C(66)	26(3)	29(3)	33(3)	-1(2)	0(2)	-1(2)
C(71)	27(2)	20(3)	29(2)	-2(2)	-2(2)	-2(2)
C(72)	34(3)	20(3)	31(3)	1(2)	-3(2)	-7(2)
C(73)	37(3)	22(3)	33(3)	-5(2)	-10(2)	3(2)
C(74)	48(3)	26(3)	21(2)	-1(2)	-2(2)	9(2)
C(75)	36(3)	27(3)	26(3)	-3(2)	5(2)	0(2)
C(76)	28(2)	25(3)	23(2)	2(2)	-2(2)	-3(2)
C(81)	27(2)	24(3)	21(2)	3(2)	4(2)	-4(2)
C(82)	31(3)	35(3)	24(2)	-3(2)	2(2)	-1(2)
C(83)	29(3)	48(3)	28(3)	-5(2)	1(2)	-1(2)
C(84)	30(3)	44(3)	33(3)	-3(2)	-5(2)	-14(2)
C(85)	48(3)	29(3)	32(3)	-4(2)	-5(2)	-9(2)
C(86)	28(3)	32(3)	32(3)	-3(2)	-4(2)	-6(2)
O(1)	78(3)	63(3)	54(3)	-5(2)	0(2)	13(2)
C(1)	30(3)	52(4)	52(4)	11(3)	-1(3)	5(3)
C(2)	59(4)	78(5)	49(4)	7(3)	-3(3)	-14(3)
C(3)	47(4)	60(4)	70(4)	8(3)	-6(3)	0(3)

Table S10. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $2(\text{BPh}_4)_2$.

	x	y	z	U(eq)
H(10A)	5636	5017	2075	40
H(10B)	6907	6363	2265	39
H(10C)	5433	5175	1267	30
H(10D)	4038	5210	1720	69
H(10E)	3761	5109	1382	69
H(10F)	4226	6260	1510	69
H(10G)	6039	3476	1467	63
H(10H)	4884	3339	1378	63
H(10I)	5218	3518	1710	63
H(10J)	8336	7858	2217	35
H(10K)	9418	9332	2093	43
H(11A)	9499	9943	1612	39
H(11B)	9362	10335	1054	35
H(11C)	8935	9821	547	35
H(11D)	7102	7441	521	33
H(11E)	6828	9218	292	57
H(11F)	7071	8265	58	57
H(11G)	7912	9157	159	57
H(11H)	9083	7542	309	57
H(11I)	8265	6611	218	57
H(11J)	8729	6633	541	57
H(20A)	10025	4441	1023	36
H(20B)	8535	3850	733	36
H(20C)	9432	6838	1514	34
H(20D)	10854	6655	1070	68
H(20E)	10836	7624	1312	68
H(20F)	9973	7568	1066	68
H(20G)	10074	5085	1686	59
H(20H)	10927	6032	1693	59
H(20I)	10890	5101	1441	59
H(20J)	6710	3980	548	32
H(20K)	5138	4553	366	38
H(21A)	4396	6223	541	32

H(21B)	3795	7990	817	35
H(21C)	3924	9513	1184	34
H(21D)	6446	9573	1535	29
H(21E)	4612	9116	1811	49
H(21F)	5615	9533	1974	49
H(21G)	5564	8301	1829	49
H(21H)	5601	11084	1298	56
H(21I)	5638	11275	1641	56
H(21J)	4634	10837	1482	56
H(12A)	766	9219	-39	31
H(13A)	-738	9179	-304	30
H(14A)	-1419	7456	-462	34
H(15A)	-590	5767	-349	34
H(16A)	915	5793	-86	30
H(22A)	2908	5532	-75	34
H(23A)	3319	3821	139	37
H(24A)	3077	3550	635	34
H(25A)	2462	5059	909	35
H(26A)	2082	6780	690	31
H(32A)	1935	8214	-474	33
H(33A)	3046	8617	-836	41
H(34A)	4763	8529	-736	46
H(35A)	5341	7942	-274	48
H(36A)	4227	7531	82	38
H(42A)	966	8208	561	31
H(43A)	1088	9502	932	39
H(44A)	2368	10859	943	41
H(45A)	3521	10849	574	40
H(46A)	3444	9465	216	32
H(52A)	1216	70	2453	38
H(53A)	-106	318	2756	46
H(54A)	-1031	2002	2739	45
H(55A)	-622	3386	2404	42
H(56A)	693	3142	2102	37
H(62A)	2821	-295	2397	34
H(63A)	3102	-2214	2340	38
H(64A)	2900	-3065	1885	43
H(65A)	2437	-1938	1487	42
H(66A)	2069	-42	1547	35

H(72A)	386	1601	1678	34
H(73A)	52	2294	1214	37
H(74A)	1327	3123	951	38
H(75A)	2923	3286	1168	35
H(76A)	3236	2603	1634	30
H(82A)	4141	922	2138	36
H(83A)	5462	1917	2349	42
H(84A)	5230	3759	2518	43
H(85A)	3655	4616	2456	44
H(86A)	2334	3588	2256	37
H(2A)	7337	941	1941	93
H(2B)	7047	2188	2046	93
H(2C)	8153	1718	2105	93
H(3A)	8948	3397	1769	88
H(3B)	7836	3854	1805	88
H(3C)	8263	3681	1489	88

3. Electrochemistry

Cyclic and square-wave voltammograms at room temperature were performed with the PAR101 potentiostat from Metrohm in MeCN / 0.1 M [(n-Bu)₄N]PF₆ (canalyt = 0.001 mol/L) with the following three electrode arrangement: Pt working electrode (1 mm diameter), Ag/ 0.01 M AgNO₃, 0.1 M [(n-Bu)₄N]PF₆ in MeCN as reference and Pt wire counter electrode. Ferrocene was added as internal standard after the measurements and all potentials are referenced relative to the Fc/Fc⁺ couple. The cyclic and square-wave voltammograms were analyzed with the software NOVA Version 1.10.5 from Metrohm. The interpretation of the voltammetric response was performed based on the diagnostic criteria proposed by Nicholson^[5] and the Randles-Sevcik equation.^[6]

Spectroelectrochemical and coulometric experiments at room temperature were performed in an optically transparent electrochemical cell (d = 4 mm, MeCN/ 0.2 M [(n-Bu)₄N]PF₆ as supporting electrolyte) with a Pt gauze working electrode. During oxidations/reductions spectral changes were recorded on a Varian Cary 50 spectrophotometer in the range of 200 - 1100 nm. All measurements were carried out under argon atmosphere, with absolute and deoxygenated acetonitrile.

Note: Slight deviations of the diagnostic criteria from perfect reversible behavior are limited through not completely compensated solution resistances by the electrochemical instrumentation.

In case of **3(PF₆)₂** it was not possible to determine accurately the cathodic and anodic currents of the ill-resolved two peak-system in the reductive potential range (see figure S8).

Analysis of $1(\text{PF}_6)_2$

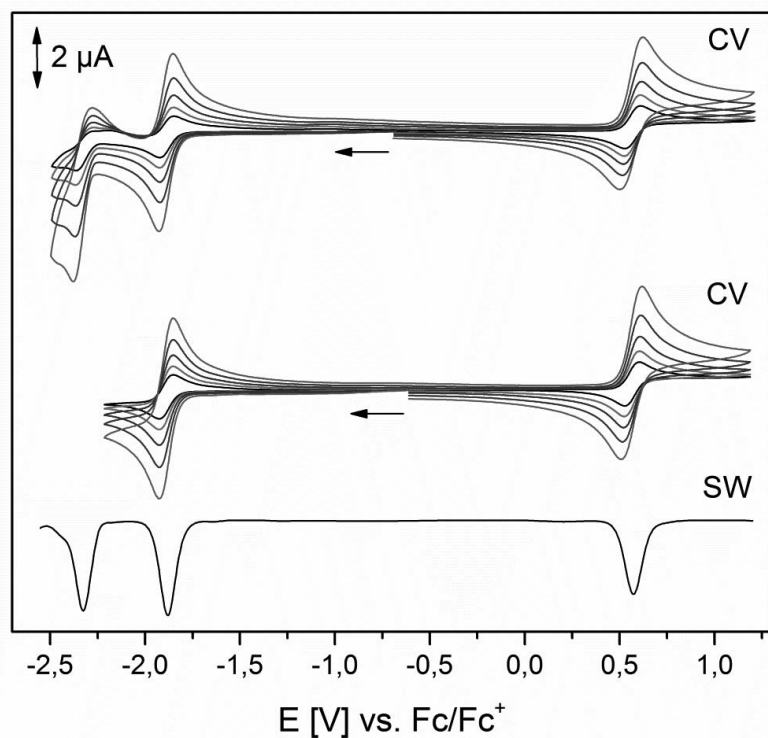


Figure S1. Cyclic voltammograms and square-wave voltammogram of $1(\text{PF}_6)_2$ in acetonitrile. Scan rates for CV: 50 (black line), 100 (red), 200 (blue), 400 (purple), 800 (green) mV/s. Frequency for SW: 25 Hz.

Table S1. Electrochemical data for the reversible oxidation at $E_{1/2} = 0,56$ V vs. Fc/Fc^+ .

ν [mV s^{-1}]	50	100	200	400	800
E_{pc} [V]	0,53	0,52	0,52	0,52	0,51
E_{pa} [V]	0,60	0,60	0,61	0,61	0,62
$E_{1/2}$ [V]	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
ΔE [V]	71	78	83	90	107
I_{pc} [10^{-6} A]	-1,16	-1,64	-2,25	-3,01	-4,01
I_{pa} [10^{-6} A]	1,12	1,56	2,17	3,00	4,11
$I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}}$	1,03	1,05	1,04	1,00	0,98
$I_{\text{pc}}/\nu^{0.5}$	0,16	0,16	0,16	0,15	0,14

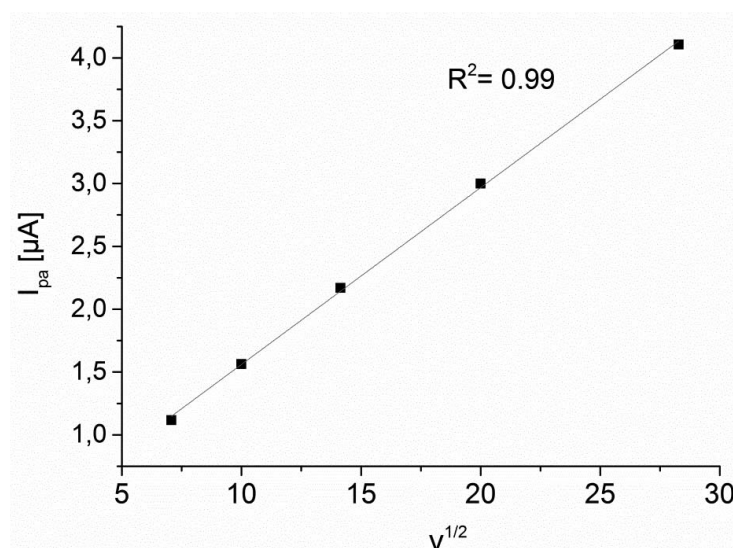


Figure S2. Linear dependence of forward current peak I_{pa} versus square-root of v (linear fit in red) for the reversible redox processes at $E_{1/2} = 0,56$ V vs. Fc/Fc^+ .

Table S2. Electrochemical data for the reversible reduction at $E_{1/2} = -1,89$ V vs. Fc/Fc^+ .

v [$mV s^{-1}$]	50	100	200	400	800
E_{pc} [V]	-1,92	-1,93	-1,92	-1,93	-1,93
E_{pa} [V]	-1,85	-1,85	-1,85	-1,85	-1,86
$E_{1/2}$ [V]	-1,89	-1,89	-1,89	-1,89	-1,89
ΔE [V]	71	73	71	73	71
I_{pc} [10^{-6} A]	-1,04	-1,45	-2,04	-2,87	-4,02
I_{pa} [10^{-6} A]	1,15	1,67	2,37	3,35	4,66
I_{pa}/I_{pc}	1,11	1,15	1,16	1,17	1,16
$I_{pc}/v^{0.5}$	0,15	0,14	0,14	0,14	0,14

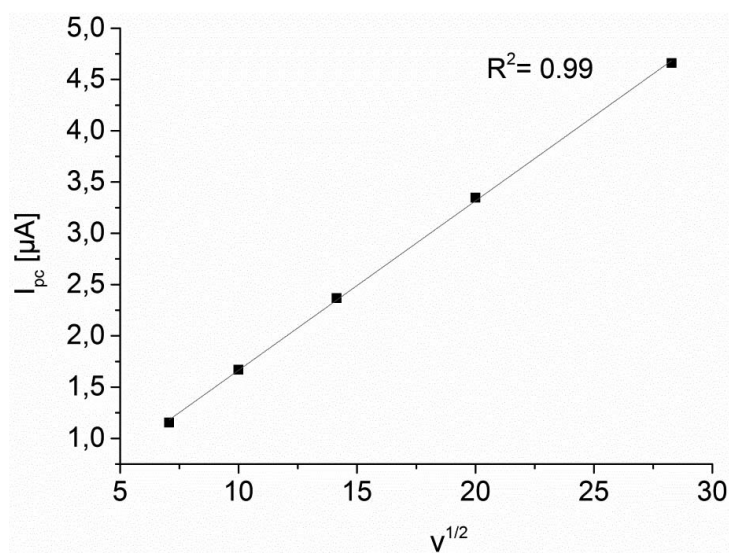


Figure S3. Linear dependence of forward current peak I_{pc} versus square-root of v (linear fit in red) for the reversible redox processes at -1,89 V vs. Fc/Fc^+ .

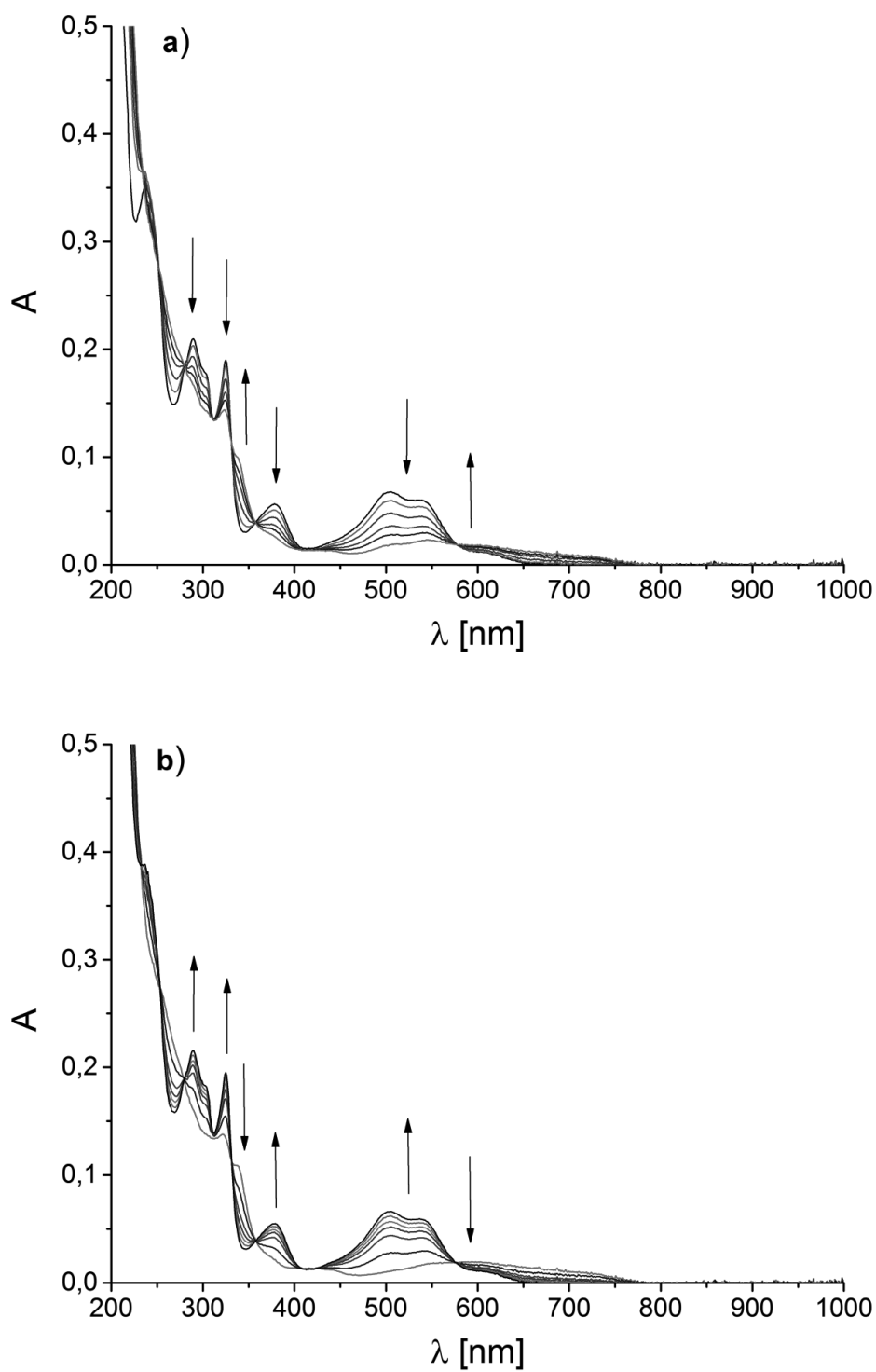


Figure S4. UV-Vis spectra recorded during a chronoamperometric investigation of **1(PF₆)₂**. Potential controlled oxidation (a) of **1(PF₆)₂** (black line) at 0,8 V to the Fe(III)-species (red line) and reduction (b) at 0,52 V (reference: Ag/AgNO₃).

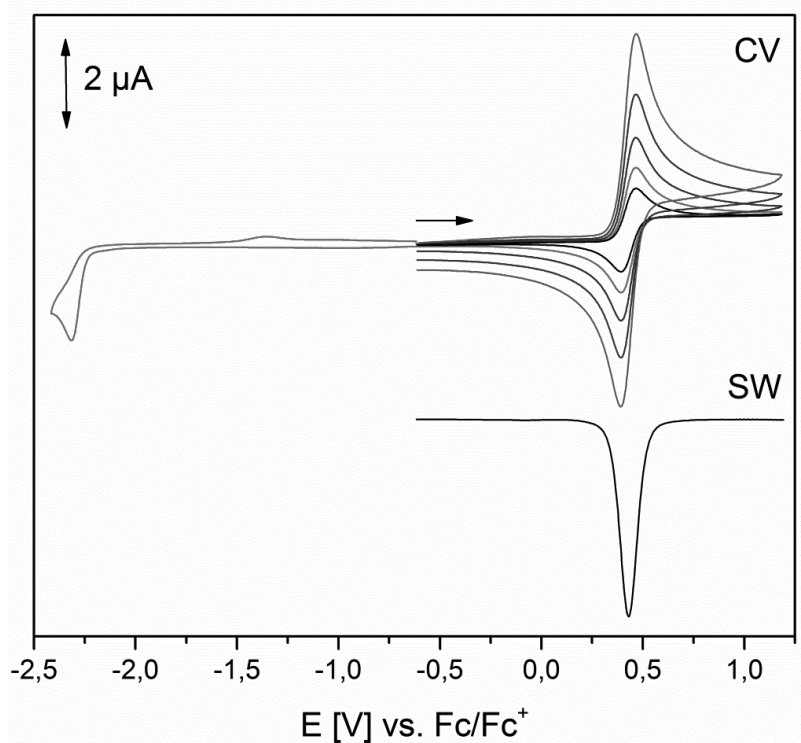
Analysis of 2(PF₆)₂.

Figure S5. Cyclic voltammograms and square-wave voltammogram of **2(PF₆)₂** in acetonitrile. Scan rates for CV: 50 (black line), 100 (red), 200 (blue), 400 (purple), 800 (green) mV/s. Frequency for SW: 25 Hz.

Table S3. Electrochemical data for the reversible oxidation at $E_{1/2} = 0,43$ V vs. Fc/Fc⁺.

ν [mV s ⁻¹]	50	100	200	400	800
E_{pc} [V]	0,39	0,39	0,39	0,40	0,39
E_{pa} [V]	0,46	0,46	0,46	0,46	0,47
$E_{1/2}$ [V]	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
ΔE [V]	71	71	68	68	73
I_{pc} [10 ⁻⁶ A]	-1,06	-1,54	-2,15	-2,94	-4,07
I_{pa} [10 ⁻⁶ A]	1,04	1,50	2,09	2,92	4,09
I_{pa}/I_{pc}	0,98	0,97	0,97	0,99	1,00
$I_{pc}/\nu^{0.5}$	0,15	0,15	0,15	0,15	0,14

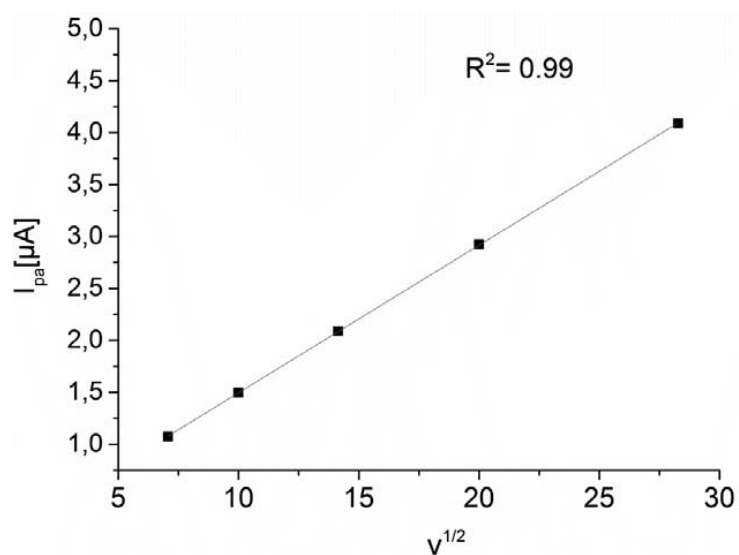


Figure S6. Linear dependence of forward current peak I_{pa} versus square-root of v (linear fit in red) for the reversible redox processes at $E_{1/2} = 0,43$ V vs. Fc/Fc^+ .

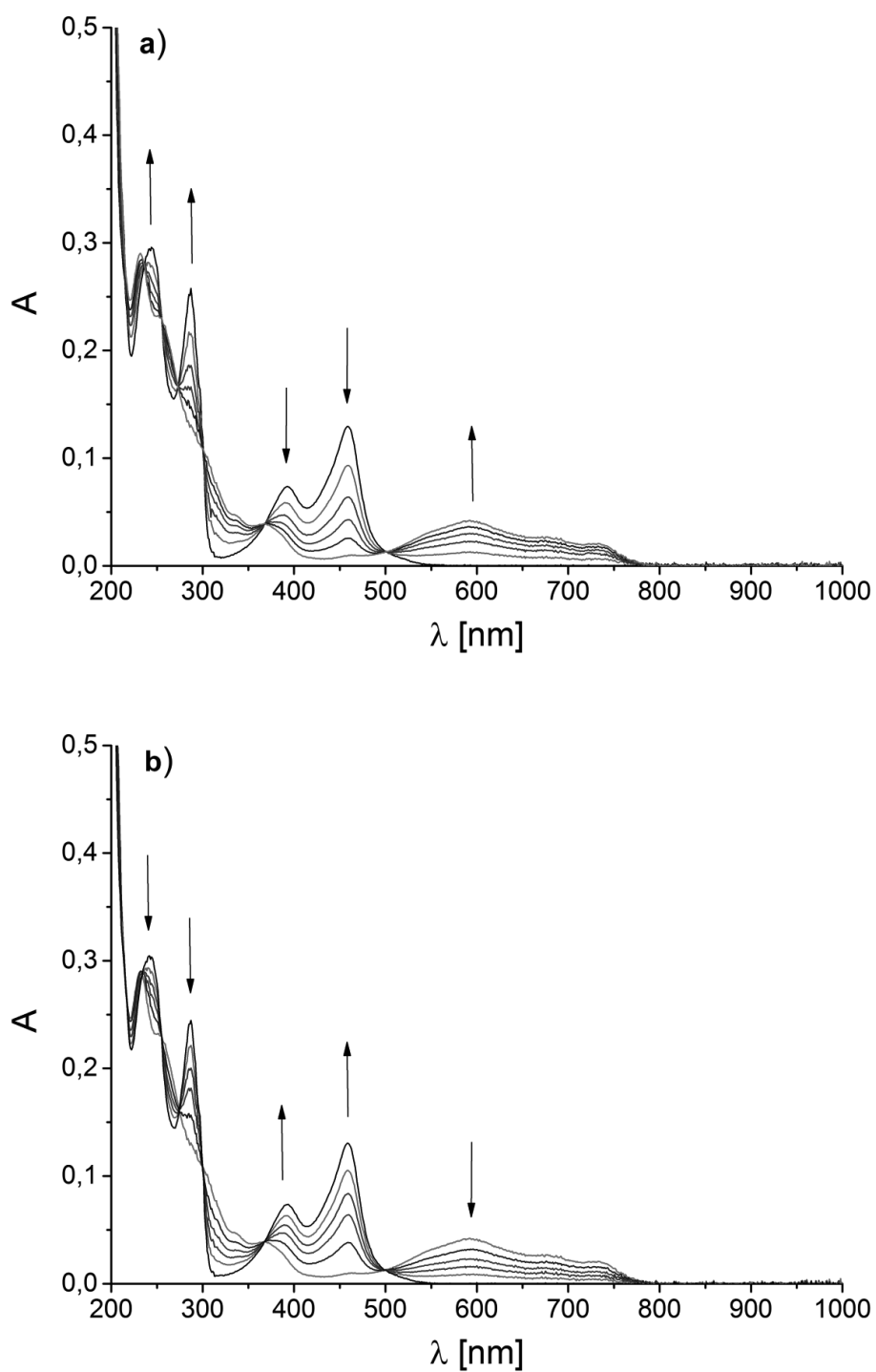


Figure S7. UV-Vis spectra recorded during a chronoamperometric investigation of **2(PF₆)₂**. Potential controlled oxidation (a) of **2(PF₆)₂** (black line) at 0,7 V to the Fe(III)-species (red line) and reduction (b) at 0,3 V (reference: Ag/AgNO₃).

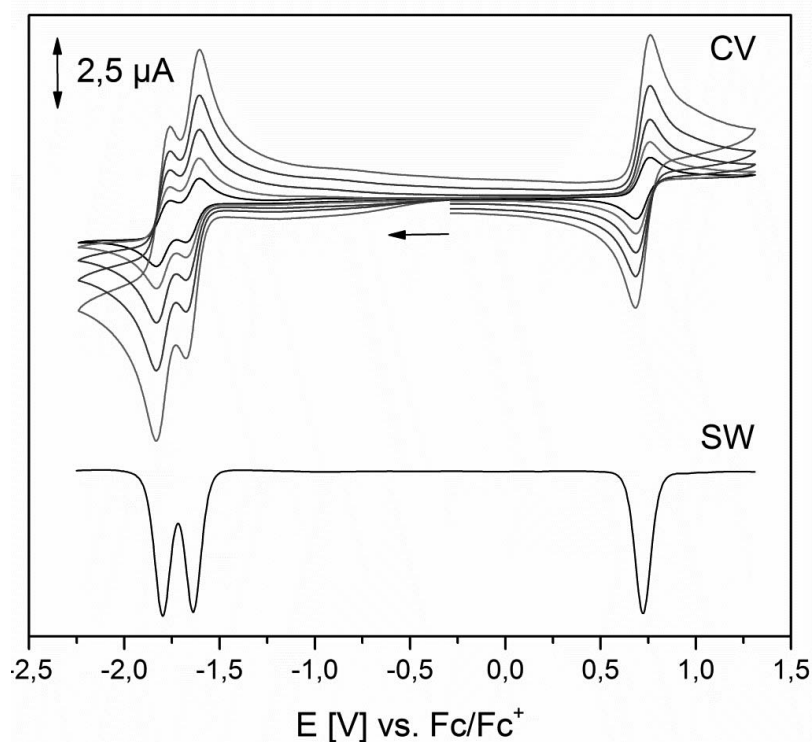
Analysis of $3(\text{PF}_6)_2$.

Figure S8. Cyclic voltammograms and square-wave voltammogram of $3(\text{PF}_6)_2$ in acetonitrile. Scan rates for CV: 50 (black line), 100 (red), 200 (blue), 400 (purple), 800 (green) mV/s. Frequency for SW: 25 Hz.

Table S4. Electrochemical data for the reversible oxidation at $E_{1/2} = 0,72 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$.

$v \text{ [mV s}^{-1}\text{]}$	50	100	200	400	800
$E_{\text{pc}} \text{ [V]}$	0,69	0,69	0,69	0,69	0,68
$E_{\text{pa}} \text{ [V]}$	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76
$E_{1/2} \text{ [V]}$	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
$\Delta E \text{ [V]}$	69	70	72	74	78
$I_{\text{pc}} \text{ [10}^{-6} \text{ A]}$	-1,21	-1,74	-2,48	-3,46	-4,67
$I_{\text{pa}} \text{ [10}^{-6} \text{ A]}$	1,17	1,67	2,36	3,30	4,64
$I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$	0,97	0,96	0,95	0,95	1,01
$I_{\text{pc}}/v^{0.5}$	0,17	0,17	0,18	0,17	0,17

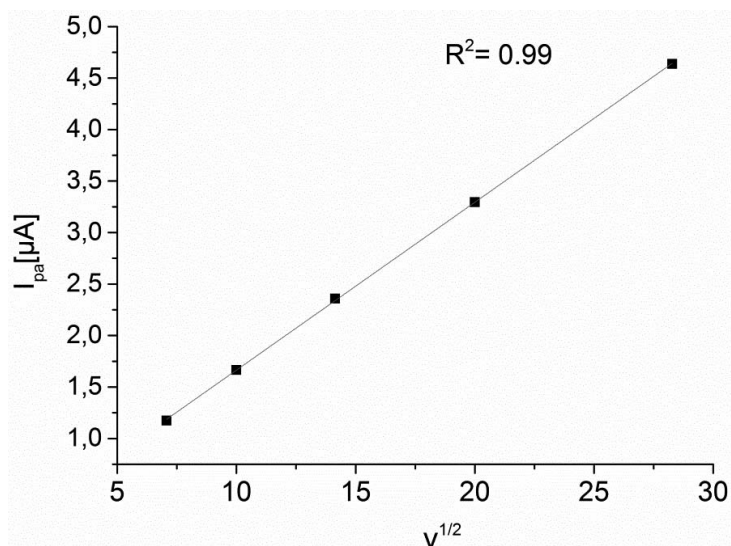


Figure S9. Linear dependence of forward current peak I_{pa} versus square-root of v (linear fit in red) for the reversible redox processes at $E_{1/2} = 0,72$ V vs. Fc/Fc^+ .

Table S5. Electrochemical data for the reversible processes at $E_{1/2} = -1,64$ and $-1,80$ V vs. Fc/Fc^+ .

v [mV s ⁻¹]	50	100	200	400	800
E_{pc} [V]	-1,68	-1,68	-1,68	-1,68	-1,67
E_{pa} [V]	-1,61	-1,61	-1,61	-1,61	-1,60
$E_{1/2}$ [V]	-1,64	-1,64	-1,64	-1,64	-1,64
ΔE [V]	70	70	73	71	71

v [mV s ⁻¹]	50	100	200	400	800
E_{pc} [V]	-1,83	-1,83	-1,83	-1,83	-1,83
E_{pa} [V]	-1,76	-1,76	-1,76	-1,76	-1,76
$E_{1/2}$ [V]	-1,79	-1,80	-1,80	-1,79	-1,80
ΔE [V]	75	72	71	73	73

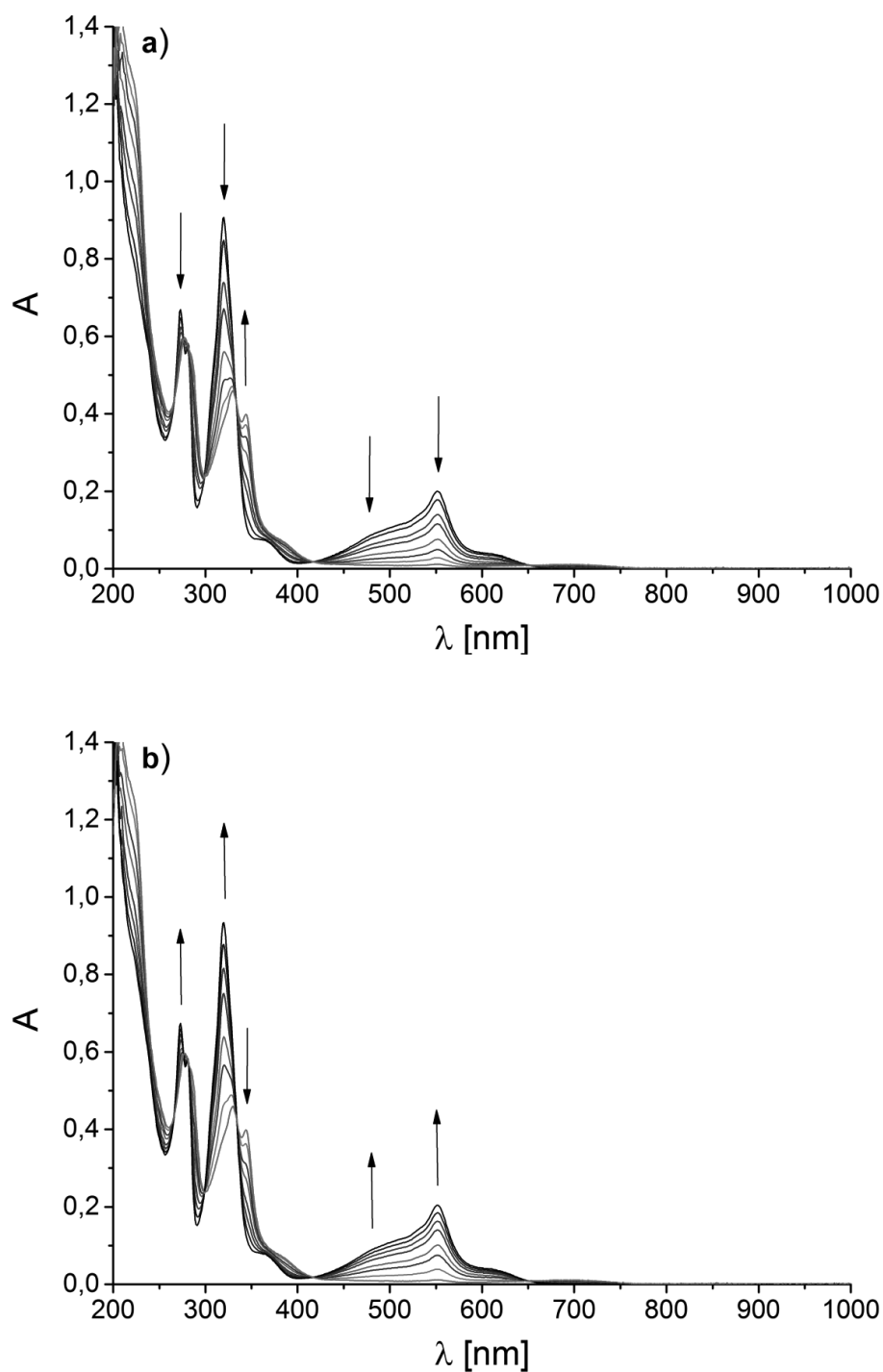


Figure S10. UV-Vis spectra recorded during a chronoamperometric investigation of $3(\text{PF}_6)_2$. Potential controlled oxidation (a) of $3(\text{PF}_6)_2$ (black line) at 0,95 V to the Fe(III)-species (red line) and reduction (b) at 0,65 V (reference: Ag/AgNO₃).

4. EXAFS Spectroscopy

Experimental Section

Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) measurements were performed at the XAS beamline of the Angströmquelle Karlsruhe (ANKA, Karlsruhe, Germany). A Si(111) double crystal monochromator was used for the measurements at the Fe K-edge (7.112 keV). Energy calibration was performed with an iron foil. The experiments were carried out under ambient conditions. The solid sample was diluted in cellulose as matrix and pressed into a pellet. The spectra of the solid sample were recorded in transmission mode with ionisation chambers filled with nitrogen. The measurements of the liquid sample were performed in fluorescence mode with a five-element Ge-detector in a specially designed liquid cell. In both cases several spectra were collected and merged to obtain a better signal to noise ratio.

Data Analysis

Data analysis started with background absorption removal from the experimental absorption spectrum by subtracting a Victoreen-type polynomial.^[7] The first maximum of the first derivative was set as E_0 . Afterwards the smooth part of the spectrum, corrected for pre-edge absorption, was determined by use of a piecewise polynomial which was adapted in a way that the low- R components of the resulting Fourier transform were minimal. The background subtracted spectrum was divided by its smooth part and then the photon energy was converted to photoelectron wavenumbers k . The resulting $\chi(k)$ was weighted with k^3 and Fourier transformed using a Hanning function window. According to the curved wave formalism data analysis was performed in k -space using the EXCURV98^[8,9] program which calculates the EXAFS functions according to a formulation in terms of radial distribution functions:

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2(k) F_j(k) \int P_j(r_j) \frac{e^{-2r_j/\lambda}}{kr_j^2} \sin[2kr_j + \delta_j(k)] dr_j \quad (1)$$

To calculate the theoretical spectra XALPHA phase and amplitude functions^[8,9] were used and the mean free path of the scattered electrons was calculated from the imaginary part of the potential (VPI set to -4.00). Additionally a correction for the inner potential E_i was introduced to adjust the phase differences of the experimental and theoretical EXAFS functions.

The quality of the applied least-square fit is determined by the R -factor, which represents the percentage disagreement between experiment and theory and takes into account systematic and random errors according to^[10]:

$$R = \sum_i^N \frac{k_i^n}{\sum_j^N k_j^n} \frac{|\chi_j^{exp}(k_j) - \chi_j^{theo}(k_j)|}{|\chi_j^{exp}(k_j)|} \cdot 100\% \quad (2)$$

The accuracy of the determined distances is 1 %, of the Debye-Waller-like factor 10 % and of the coordination numbers depending of the distance 5-15 %.^[11]

Results

The XANES (X-ray absorption near edge structure) spectra of solid **1(BPh₄)₂** and the solution after catalysis look almost identical (Figure S1), both spectra show a weak prepeak at 7113.5 eV.

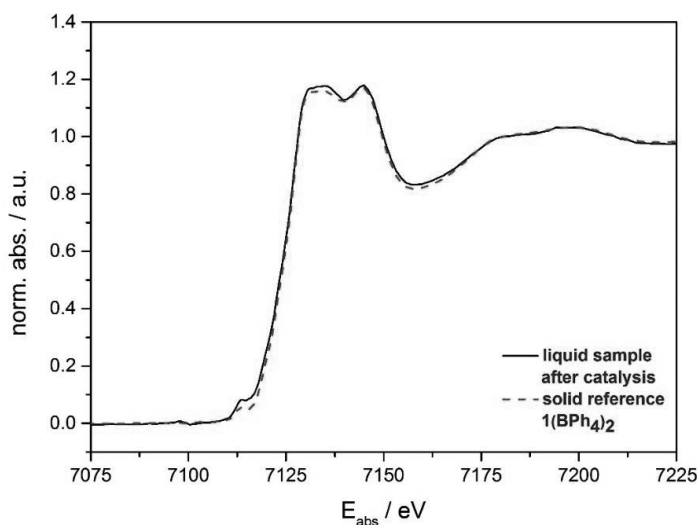


Figure S1. XANES spectra for the solid reference (**1(BPh₄)₂**) and the liquid sample after catalysis

Since the prepeak represents a dipole forbidden $1s \rightarrow 3d$ transition, only $3d \rightarrow 4p$ hybridization enables parity allowed transitions. In tetrahedral coordinated systems the prepeak intensity is usually high, whereas in octahedral coordinated systems the prepeak shows only very low intensities. In accordance to the crystal structure data the complex exists in an octahedral structure, reflected in the low prepeak intensity. Since the spectra show no distinct differences in the position of the absorption edge and the overall spectral shape a first indication of the structural stability of the complex is given.

To obtain more evidences for the structural stability of **1(BPh₄)₂** before and after catalysis an EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) analysis based on crystal structure data was carried out. The spectra were fitted with one nitrogen shell in the first coordination sphere at around 1.9 Å and three carbon shells at 2.8 Å, 3.9 Å and 4.3 Å. Since light atoms like nitrogen and carbon cannot be distinguished by EXAFS spectroscopy the shells were assigned to the predominant atom type at the particular distance. During the fits the distances, coordination numbers, Debye-Waller-like factors σ and the Fermi energy E_f were iterated freely. The amplitude reducing factor was held fix at 0.8000.

Figure S2 shows the resulting fit functions in k-space (left) and R-space (right). Comparing the obtained spectra and their FT also directly verifies the PS **1(BPh₄)₂** to be photostable during catalysis.

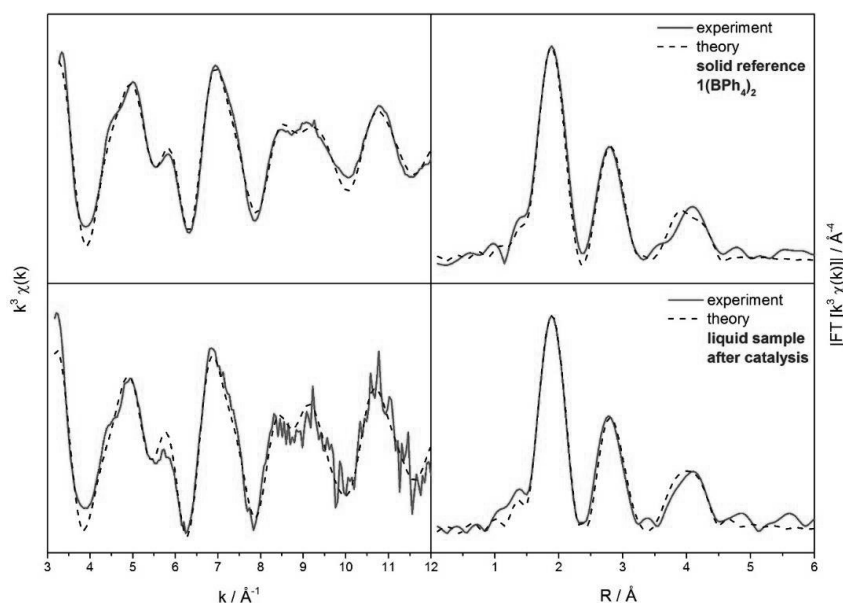


Figure S2. Fit functions and experimental data in k-space (left) and R-space (right).

The fitting results are summarized in table S1.

Table S1. Neighbor atoms, coordination numbers and distances of EXAFS analysis.

Sample	Abs-Bs ^{a)}	N(Bs) ^{b)}	R(Abs-Bs) [Å] ^{c)}	σ [Å] ^{d)}	R [%] ^{e)} E_f [eV] ^{f)} $Afac$ ^{g)}	crystal structure ^{h)}
solid reference 1(BPh₄)₂	Fe-N	5.6±0.6	1.938±0.019	0.071±0.007	19.09	1.943 (6)
	Fe-C	9.5±1.0	2.842±0.028	0.077±0.008	7.798	2.907 (12)
	Fe-C	15.3±1.5	3.876±0.039	0.112±0.011	0.8000	4.341 (26)
	Fe-C	7.0±0.7	4.369±0.044	0.081±0.008		
liquid sample after catalysis	Fe-N	4.3±0.4	1.943±0.019	0.055±0.006	29.62	1.943 (6)
	Fe-C	9.0±0.9	2.864±0.028	0.077±0.008	5.447	2.907 (12)
	Fe-C	19.2±1.9	3.923±0.039	0.112±0.011	0.8000	4.341 (26)
	Fe-C	3.9±0.4	4.375±0.044	0.032±0.003		

a) Abs=X-ray absorbing atom, Bs=backscattering atom, b) number of backscattering atoms, c) distance of absorbing atom to backscattering atom, d) Debye-Waller-like factor, e) fit-index, f) Fermi energy, that account for the shift between theory and experiment, g) amplitude reducing factor; h) averaged bond length an coordination number for each

The obtained EXAFS data of this solid reference correspond well to the crystal structure data. In comparison to the crystal structure the coordination numbers as well as the bond length found for the backscattering atoms at the iron center coincide well for the first and second shell applied in the fitting model. In comparison the liquid sample shows a good agreement with the reference data. The coordination numbers show a slightly larger deviation due to the reduced spectrum quality in the low concentrated liquid sample but the distances fit well. Comparing the obtained spectra and their FT also directly verifies the PS **1(BPh₄)₂** to be photostable during catalysis.

5. UV/Vis-Measurement

Substances and preparation:

For all measurements, spectroscopy grade solvents from VWR were used. All measured solutions had a concentration of 10^{-5} mol/L and were prepared with the common Schlenk technique under Argon atmosphere.

UV/VIS spectroscopy:

The absorption spectra were recorded with a Perkin-Elmer Lambda 45 double beam UV spectrophotometer. Quartz cuvettes with a path length of 1 cm were used.

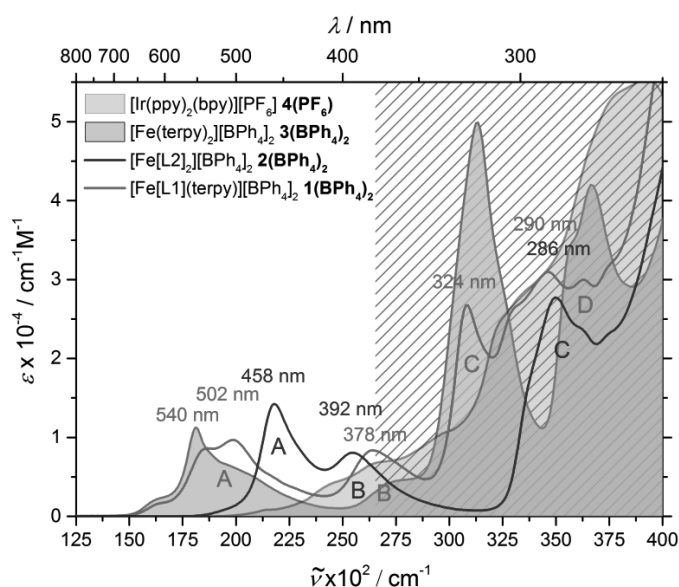


Figure S1. UV/Vis spectra for the complexes investigated.

6. Luminescence-Measurement and TCSPC

Luminescence spectra were recorded with a Jasco FP-8300 spectrometer. Hellma quartz cuvettes with a path length of 1 cm and septum were used. Samples were prepared with VWR spectroscopy grade solvent, subsequently degassed by several freeze-pump-thaw cycles and handled under strict Argon atmosphere.

Luminescence lifetime were measured on a *Horiba Ultima-01-DD* (HORIBA Jobin Yvon GmbH) using the time-correlated single photon counting (TCSPC) technique. All samples were excited at 302 nm (*Horiba DeltaDiode-300 LED*, 20 MHz, HORIBA Jobin Yvon GmbH) and emission was recorded at the given luminescence maxima (32 nm band pass). Measurements were performed in reverse mode. A multi-channel analyzer (MCA) recorded repetitive start-stop-signals from the TAC and generated a histogram of photons as a function of 16384 channels until the peak signal reached 10,000 counts. All decays were recorded on a 50 ns scale (3.1 ps per channel). Decay data analysis was performed using the DAS6 software (version v 6.8, HORIBA Scientific). The goodness of fit was evaluated by χ^2 values and visual observations.

7. TD-DFT-calculations

Quantum chemical calculations were performed by using the DFT functional B3LYP^[12] in combination with Grimme dispersion correction D3^[13] and basis set def2-TZVP.^[14] Geometry optimization has been done for **1** in C_{2v} and **2** in D_{2d} symmetry by application of the Berny algorithm of Gaussian 09^[15] whereas the energies and gradients are computed with Turbomole 7.0.^[16]

UV/Vis spectra were calculated using the Time-dependent DFT (TD-DFT) approach as implemented in ORCA 3.0.3.^[17] The double hybrid functional B2PLYP^[18] was used in combination with Ahlrich's all electron TZVP basis set.

The RIJCOSX^[19] approximation implemented in ORCA was used to speed up the calculations. The tight convergence criterion was imposed on all calculations and the Grimme dispersion correction D3 was also employed.

The single energy transitions have been subjected to Gaussian broadening with a fixed FWHM of 20 nm. Spatial distributions of donor and acceptor orbitals of selected transitions were visualized using IboView.^[20] Difference density plots were rendered using VMD 1.9.2.^[21]

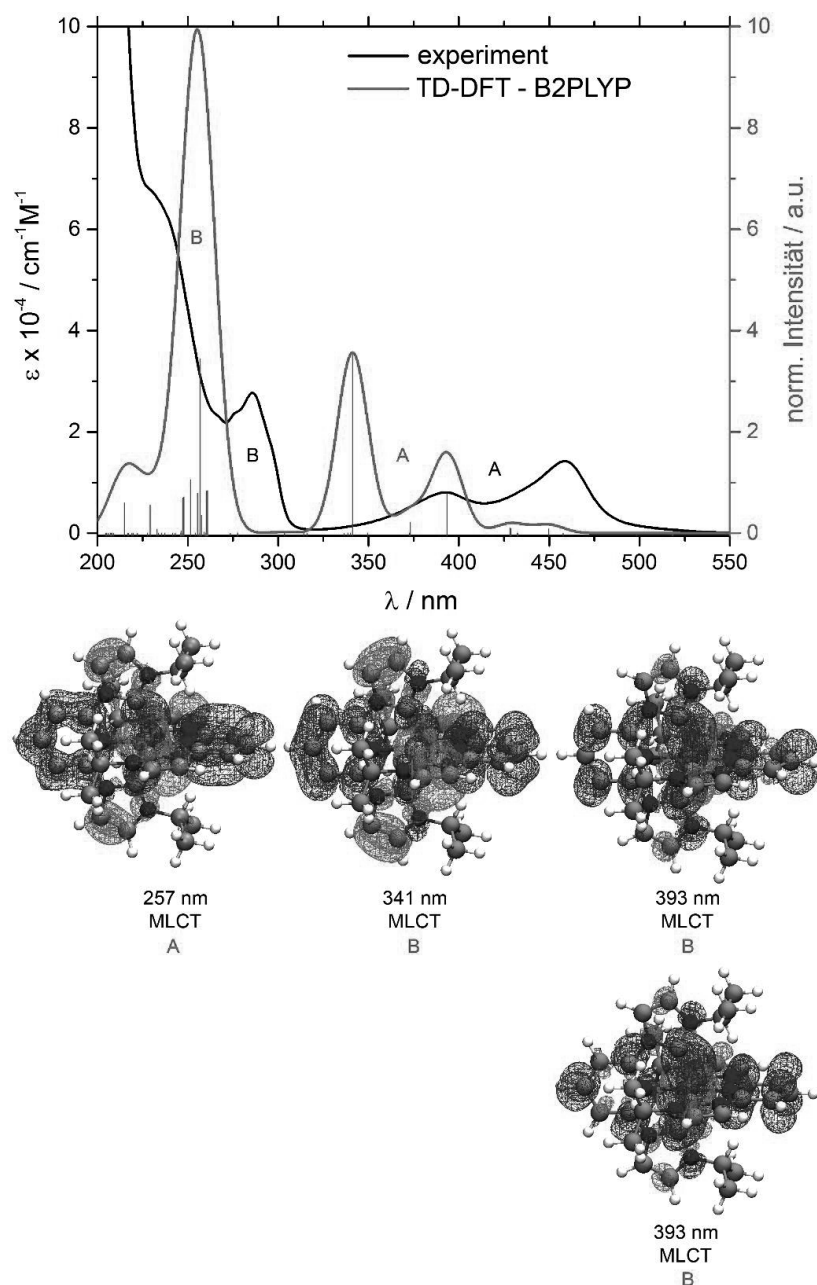
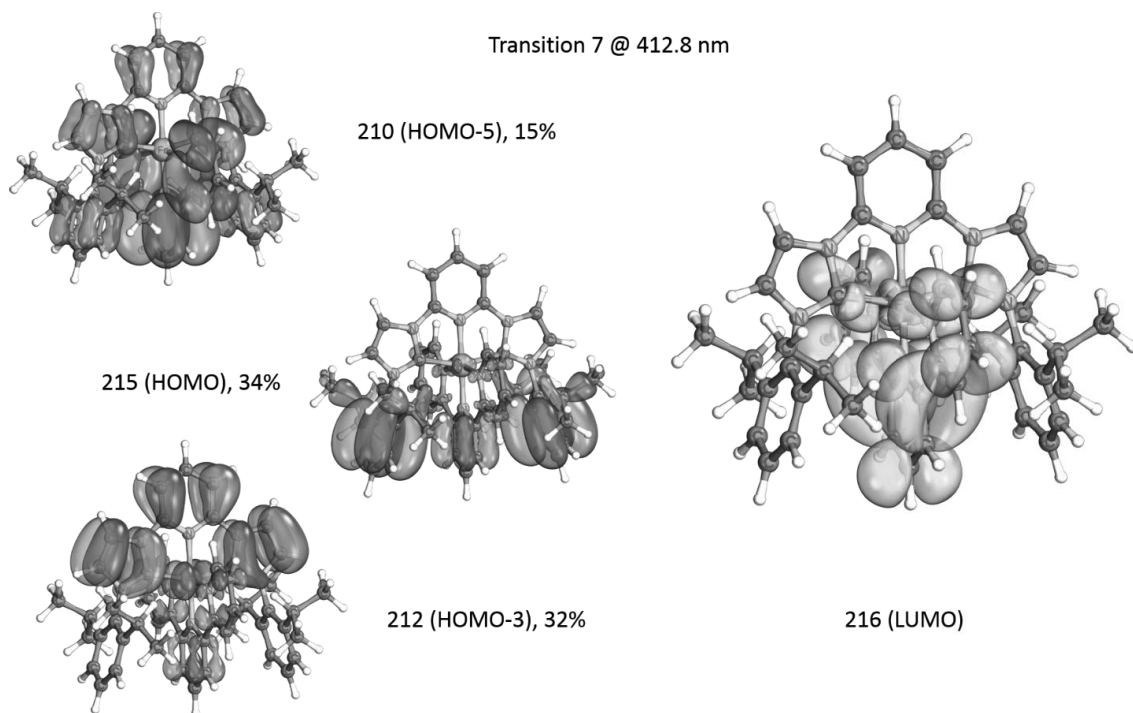


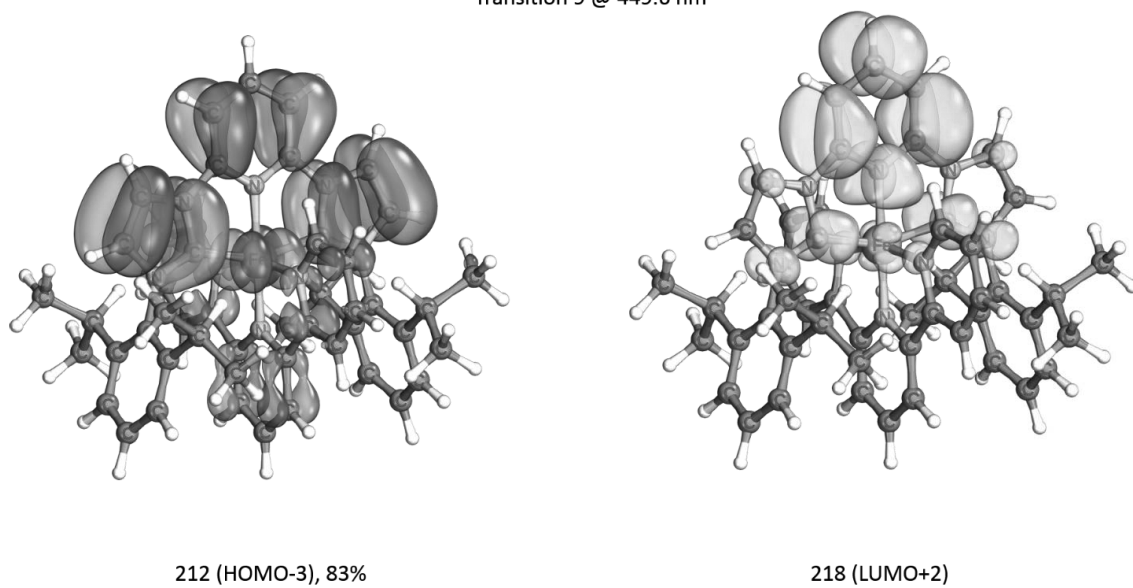
Figure S1. UV/Vis spectrum for **2** (black) and TD-DFT spectrum (red). Difference density plots for the relevant transitions are shown (red: donor orbitals, blue: acceptor orbitals).

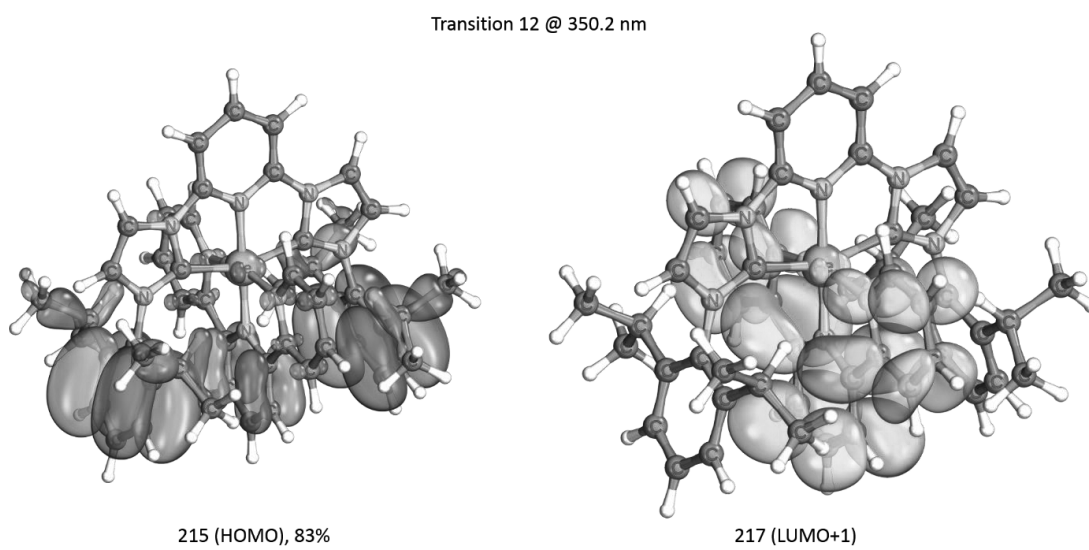
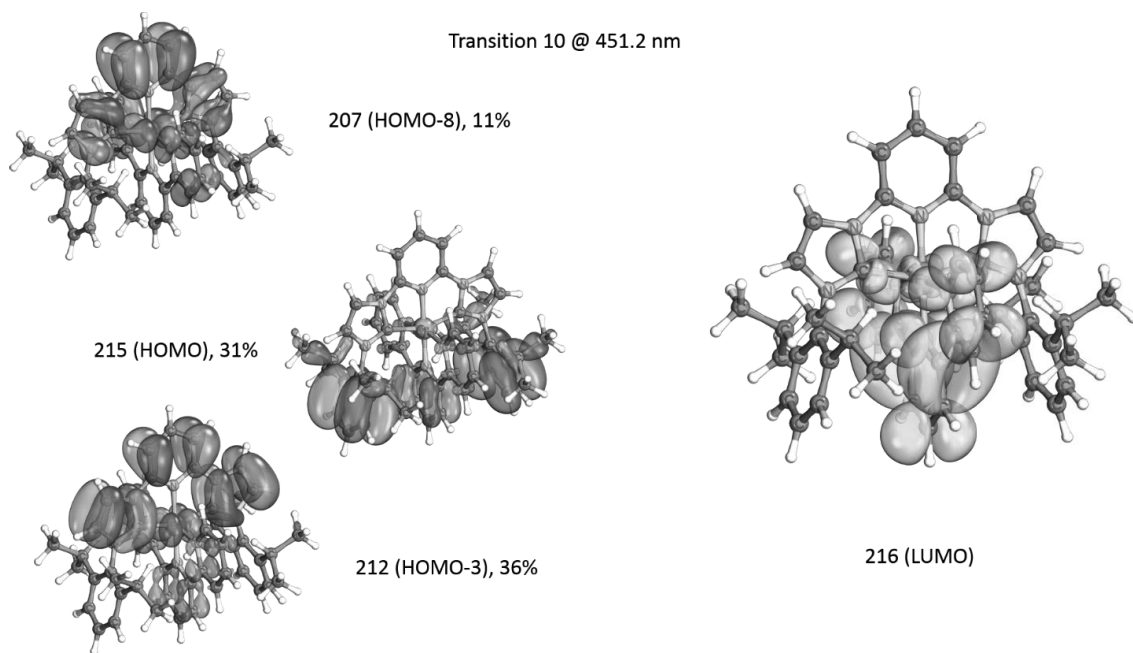
Complex 1 (heteroleptic)

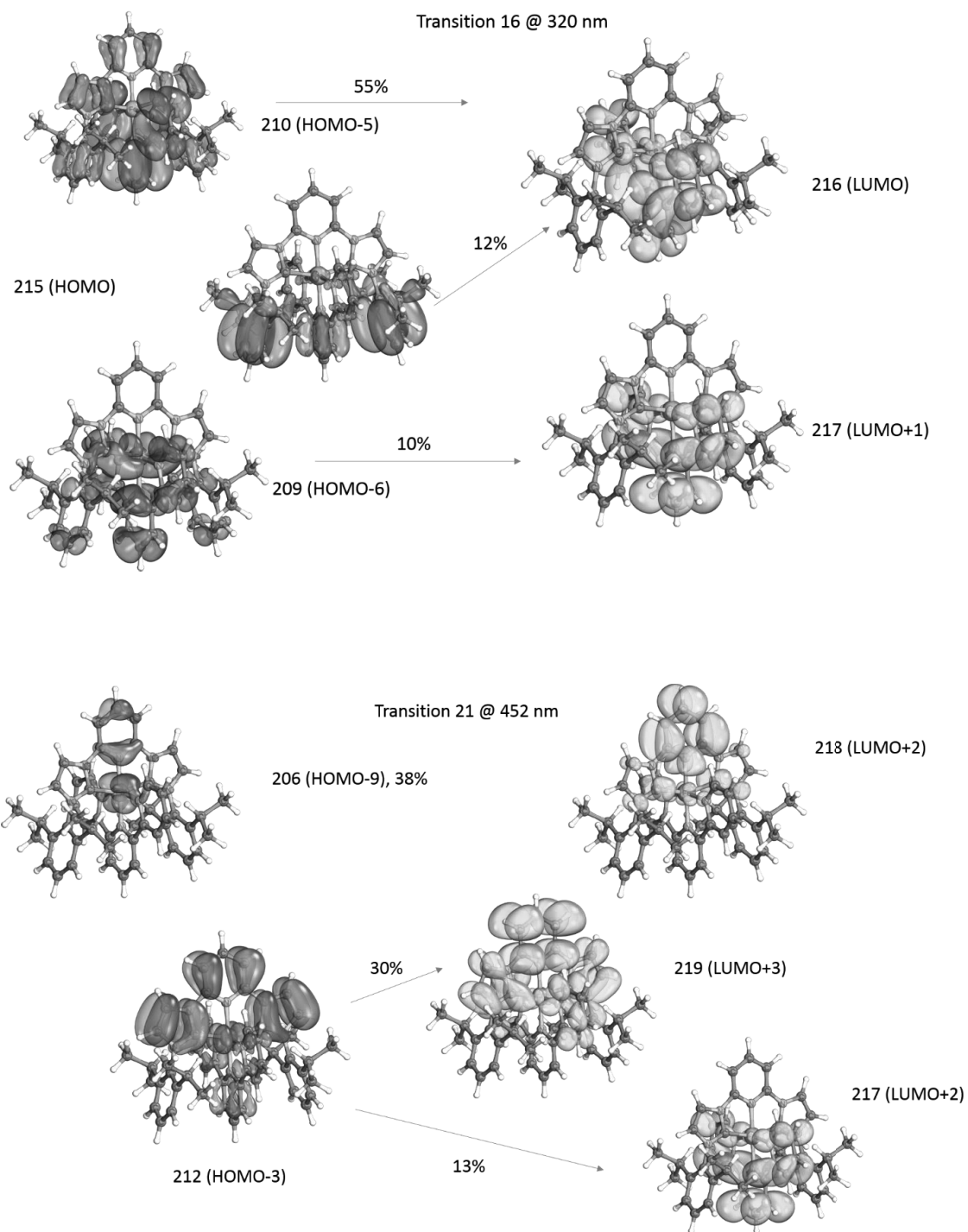
Transition 7 @ 412.8 nm

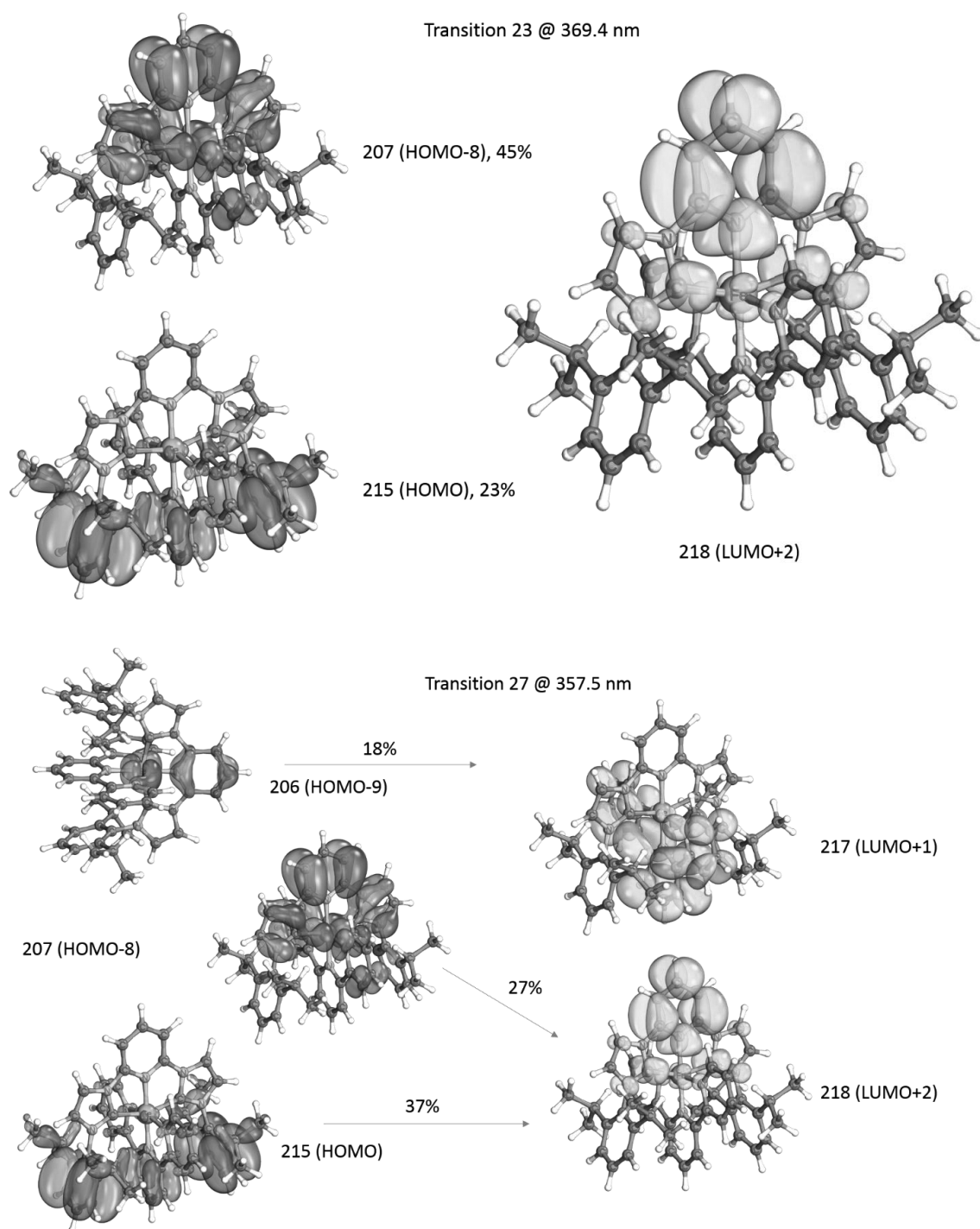


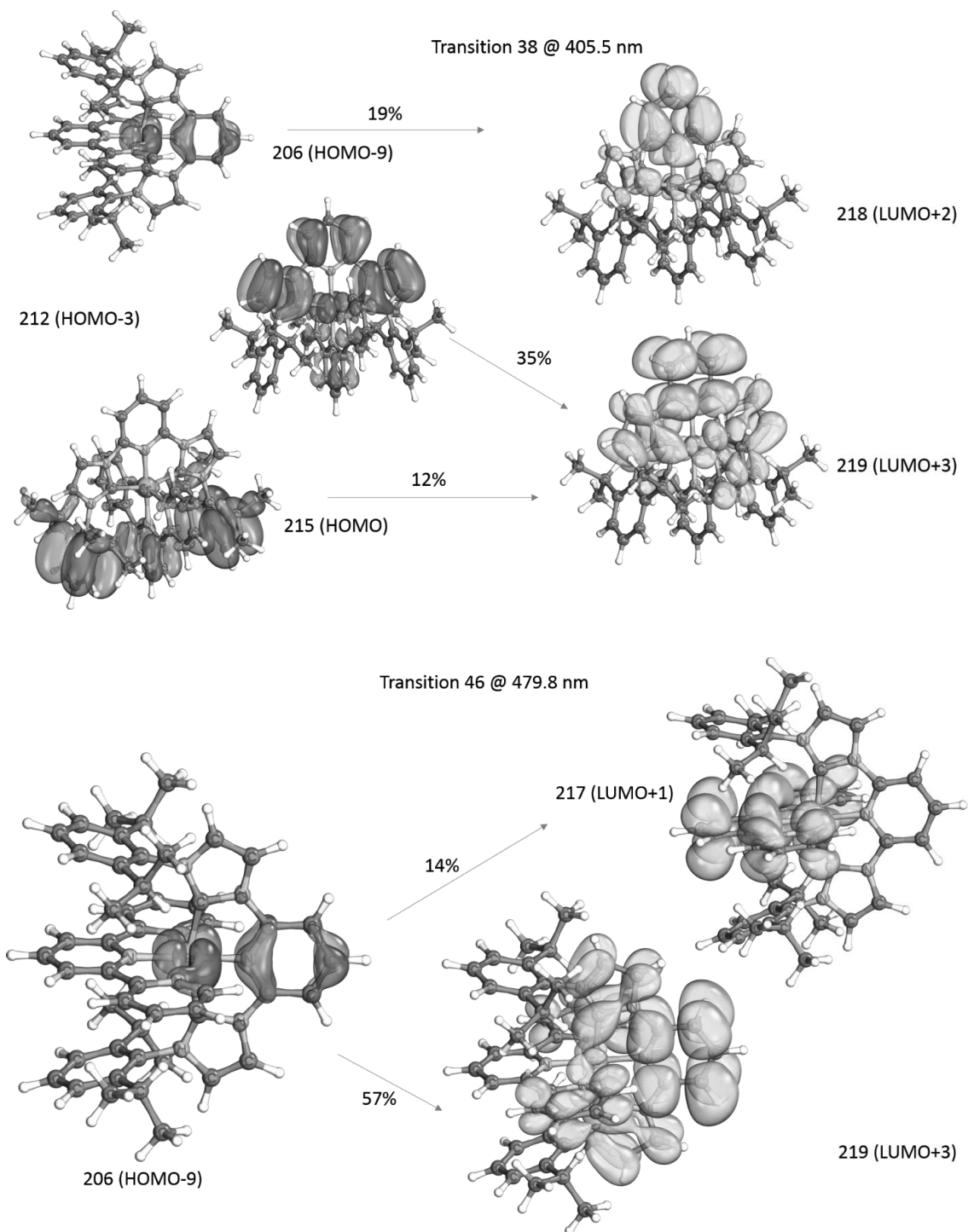
Transition 9 @ 449.6 nm





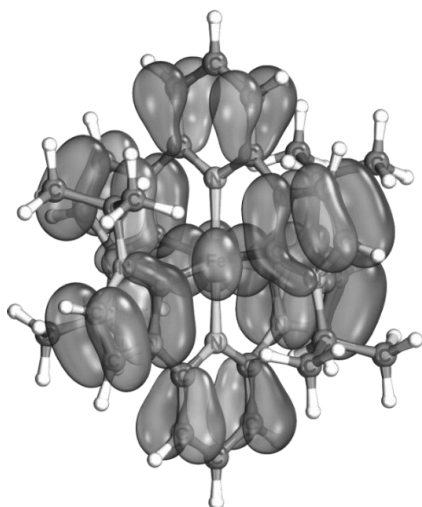




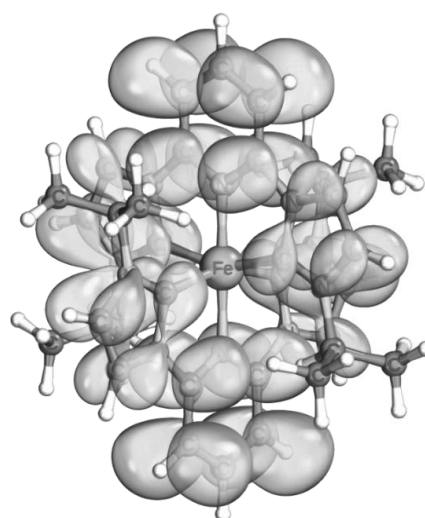


Complex 2 (homoleptic)

Transition 15 @ 341.2 nm



169 (HOMO), 51%



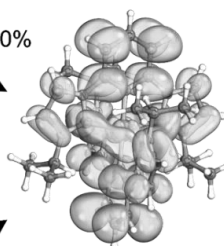
173 (LUMO+3)

Transition 16 @ 393.4 nm

165 (HOMO-4)

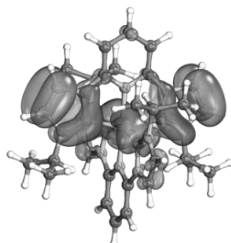


20%



172 (LUMO+2)

166 (HOMO-3)

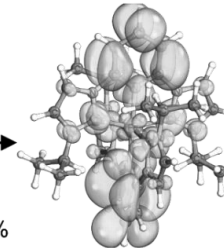


32%

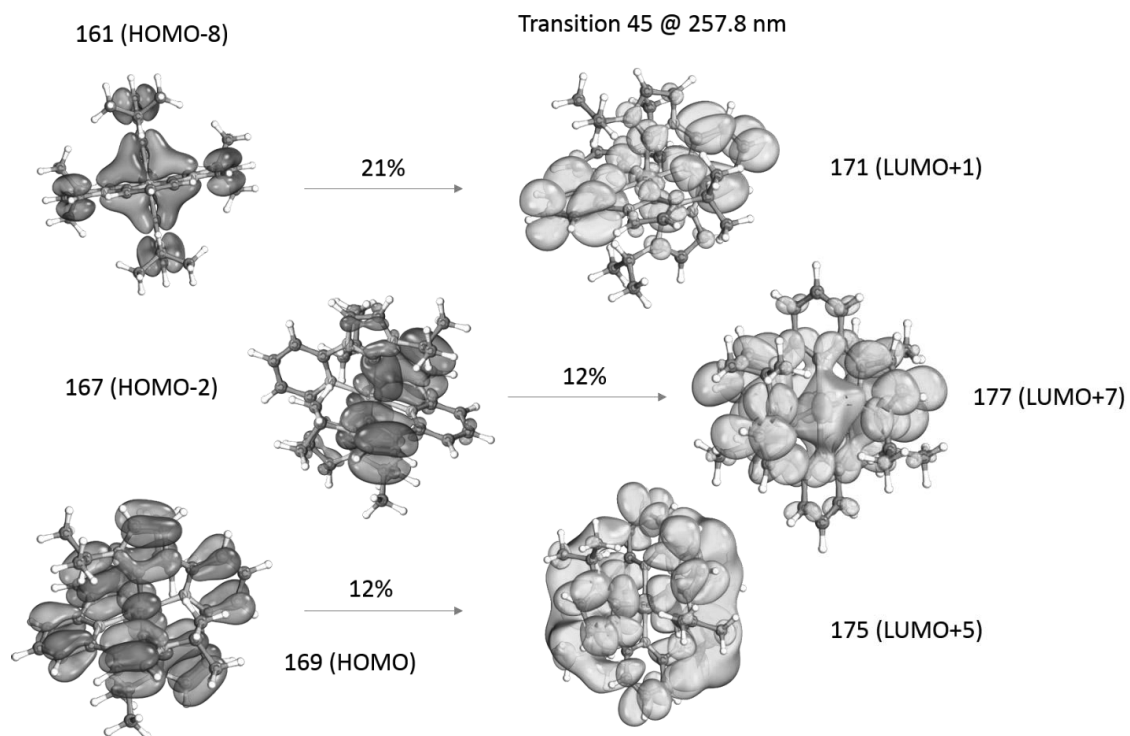
168 (HOMO-1)



12%



171 (LUMO+1)



8. Light driven water reduction

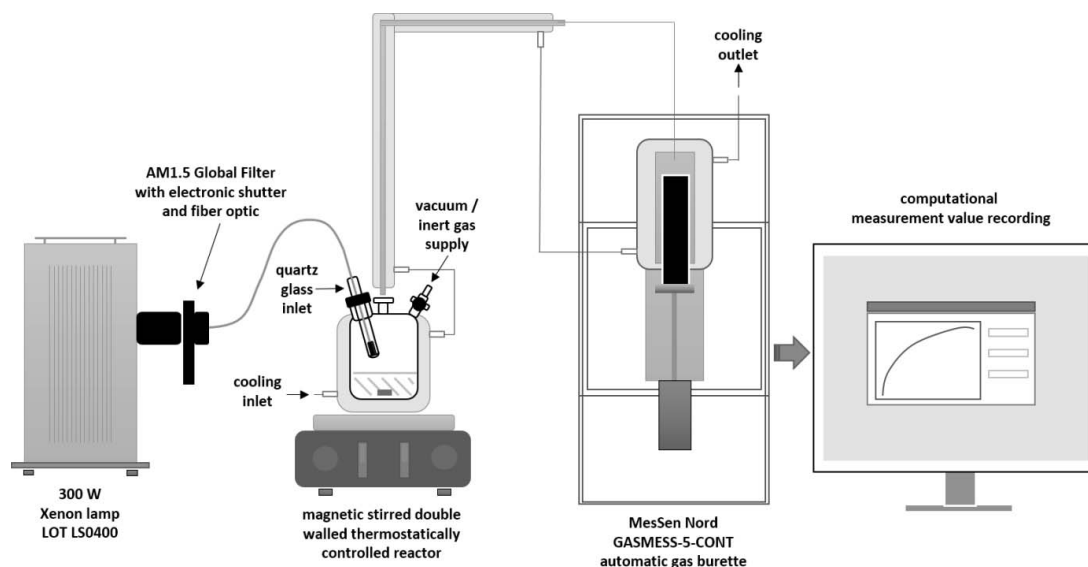


Figure S1. Apparatus for the light driven water reduction.

Description of the apparatus:

Volume measurements in the reductive light driven water reduction were performed with the apparatus shown in figure S1. Main component is a double-walled temperature controlled reactor, which was maintained at 25 °C. As light source a 300 W xenon lamp (LOT LS0400) with an AM1.5 global filter and a fiber optic coupling was used. As light inlet into the reactor a quartz glass tube was employed. Volume measurements were performed with an automatic gas burette (GASMESS-5-CONT), which was connected to the reactor by a glass condenser (Figure 1). Both the glass condenser and the measurement cylinder were also maintained at 25°C. The gas burette is responsible for an isobar reaction condition within the reactor. Volume changes by gas production and the associated pressure changes are recorded by a pressure sensor. By movement of the piston in the gas burette the pressure in the reactor is hold constant and the volume change is compensated. This volume change dependent on time t is recorded by a PC unit.

Description of the measurements:

Triethylamine was freshly distilled prior to use. The solvent mixture (acetonitrile:water = 4:1) with trimethylamine (0.5 mol/l) was degassed by five pump freeze cycles. Then solutions containing K_2PtCl_4 (9 μ mol) and PS (20 μ mol) were prepared. The reactor was evacuated and filled with nitrogen as inert gas four times. Then the PS solution was filled in, followed by the catalyst solution. For a time of 6 minutes the mixture was stirred for equilibration. Then the measurement was started, simultaneously the light source was switched on.

The production of hydrogen was verified by headspace gas chromatography in separate experiments.

Description of the data preparation:

All measurements were temperature corrected (see below) to remove any influence of temperature change in the measurement environment. Solvent mixtures containing only catalyst were measured first (blind curve). Then for each catalytic system several measurements were performed (at least 3).

These measurements were averaged and the blind curve was subtracted to obtain the curves discussed in the paper.

Description of the temperature correction:

For temperature correction and improvement of the quality of the measurements a correction formula was developed (see below). This formula is based on the ideal gas law and calculates the corrected gas volume the catalytic system produces. For each time t the volume $V(t)$ is recalculated to the reference temperature T_0 .

$$V(t) = V_g(t) - a \cdot \frac{[T_g(t) - T_0] \cdot [V_g(t) + V_R]}{T_g(t)} - V_b(t)$$

$V(t)$ = temperature corrected Volume at time t

$V_g(t)$ = measured volume at time t

a = experimental adjustment factor

$T_g(t)$ = measured temperature at time t

T_0 = reference temperature (temperature at time t_0)

V_R = volume of the reactor

$V_b(t)$ blind volume at time t

The temperature directly next to our apparatus is measured and logged by a temperature sensor. The temperature recorded was plotted vs. time t and fitted to higher order polynomials. This fit was used in the correction formula discussed above. A blind measurement (no gas development was expected) and the application of the correction mechanism is illustrated in figure S2.

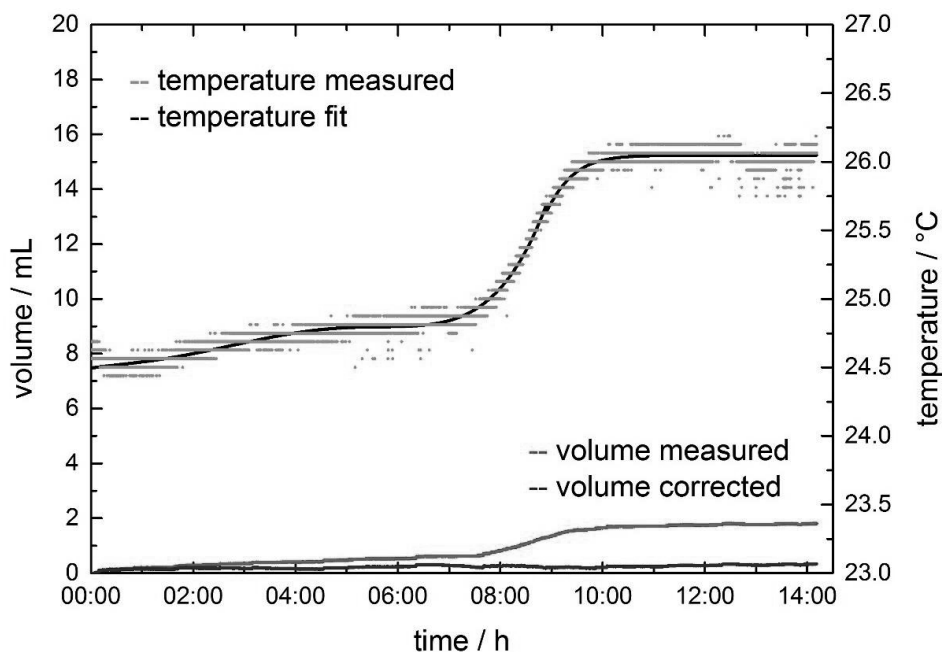
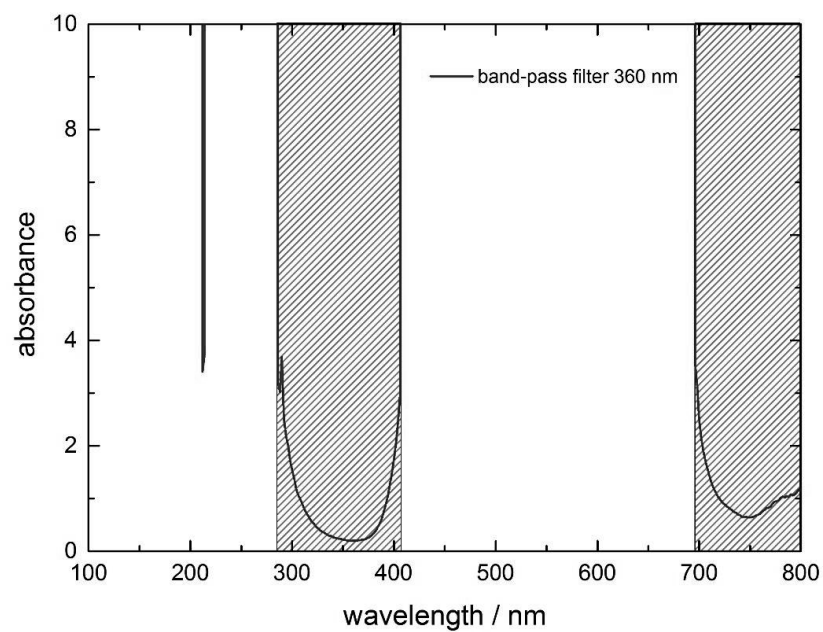
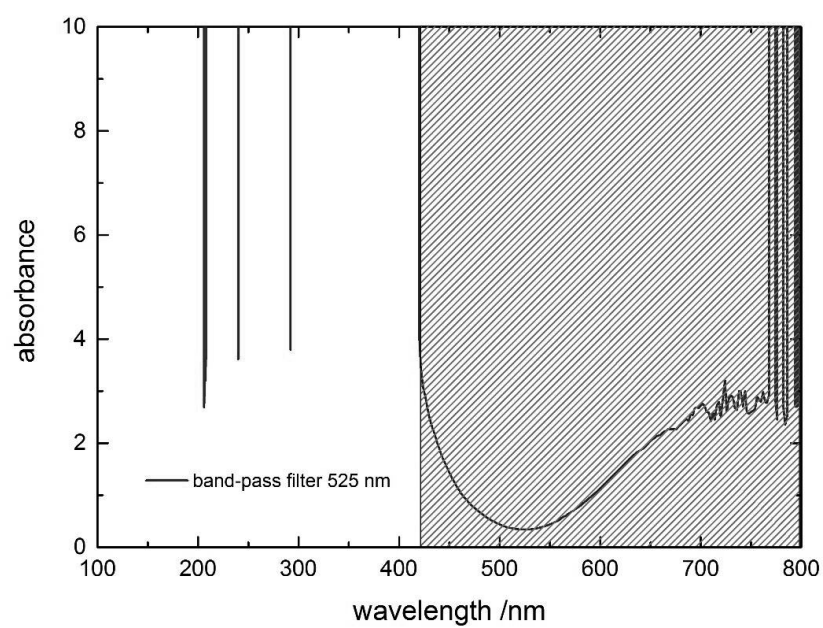


Figure S2. Demonstration of the temperature correction mechanism for a blind measurement.

9. Filter Experiments

**Figure S1.** Band-pass filter (360 nm).**Figure S2.** Band-pass filter (525 nm).

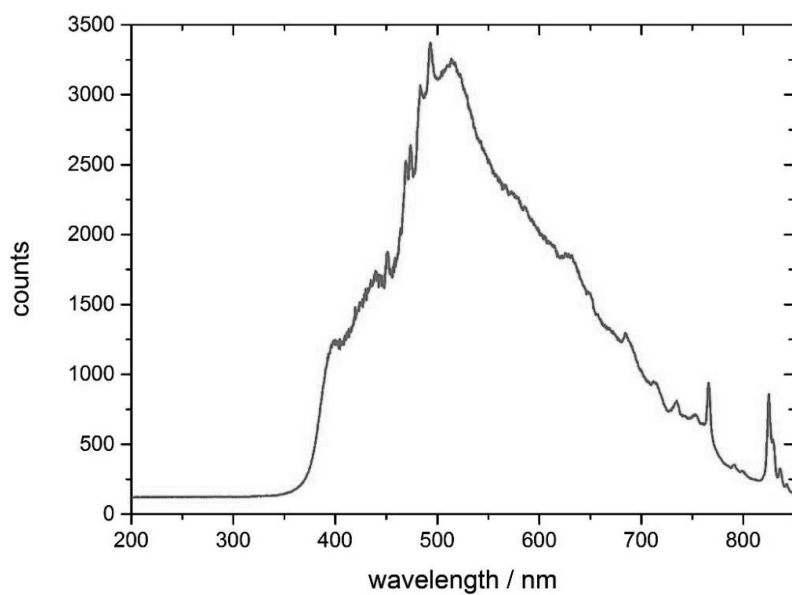


Figure S3. Spectrum of the Xenon lamp with AM1.5 Global Filter.

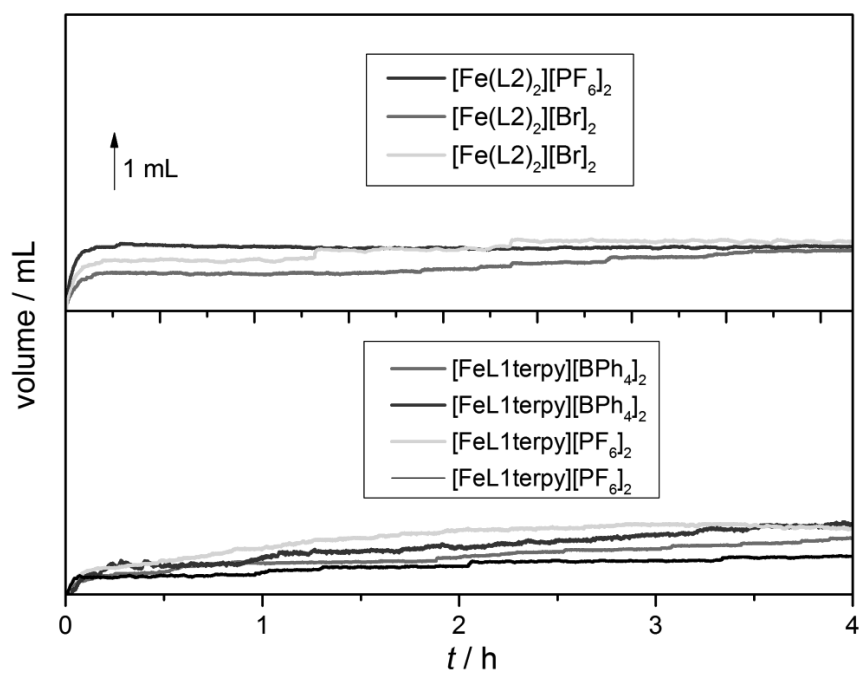
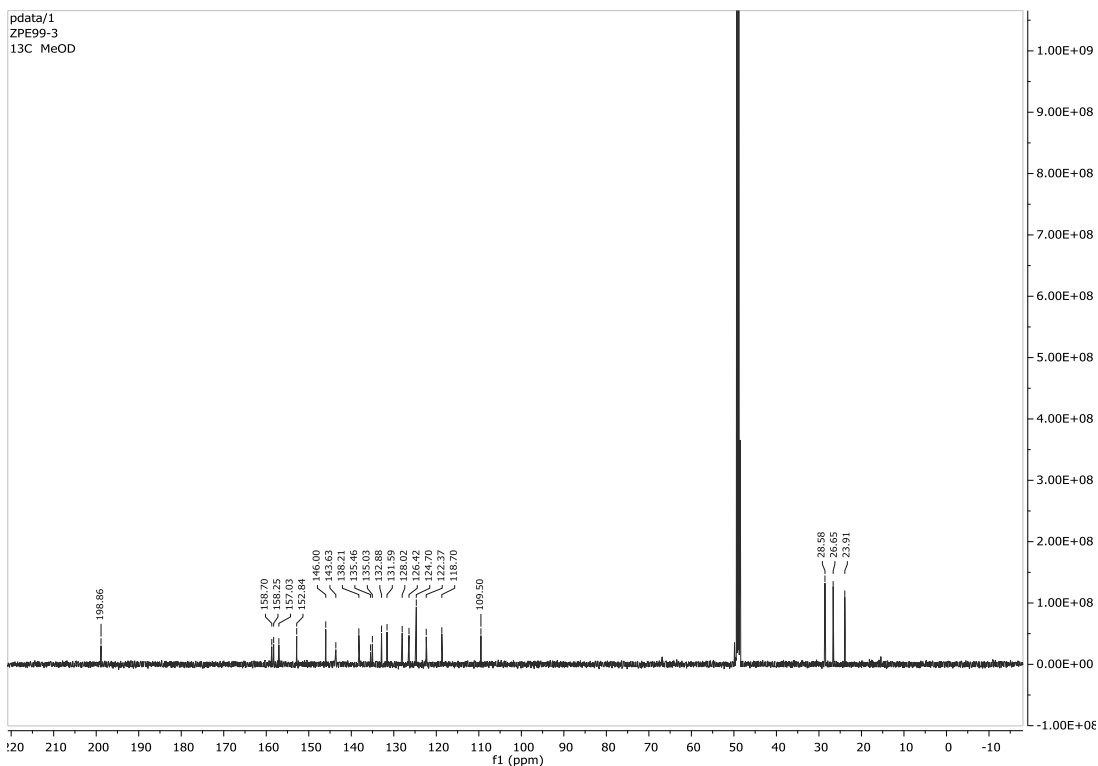
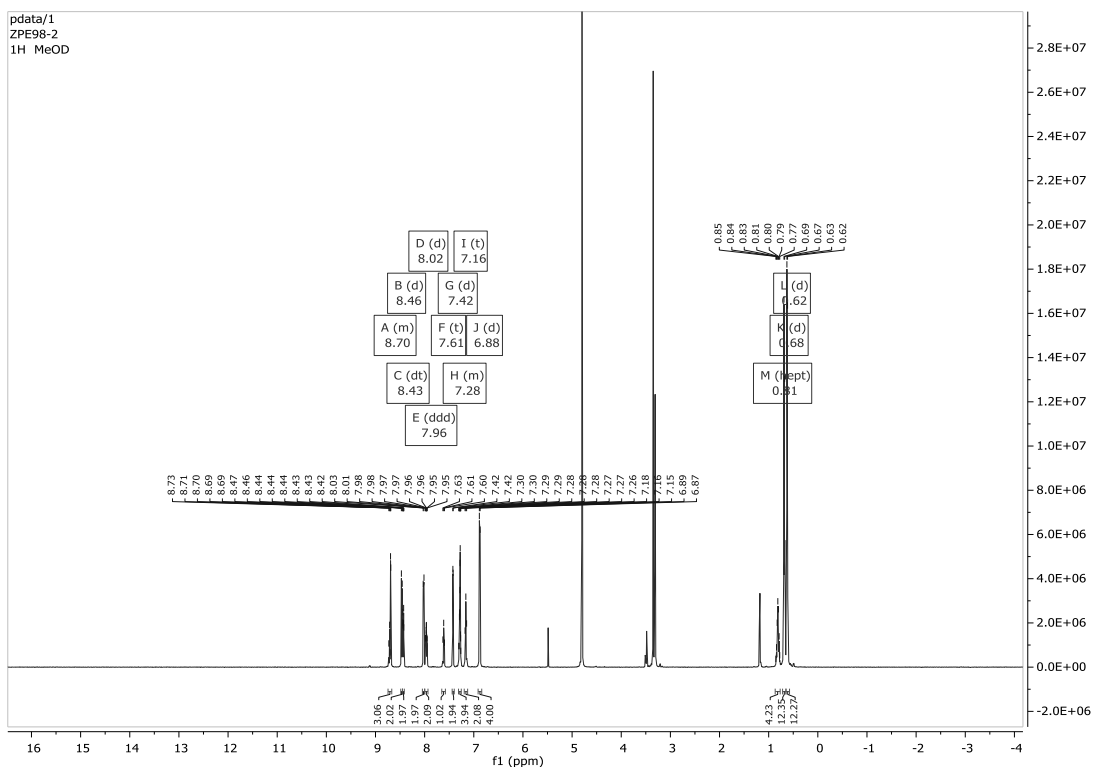
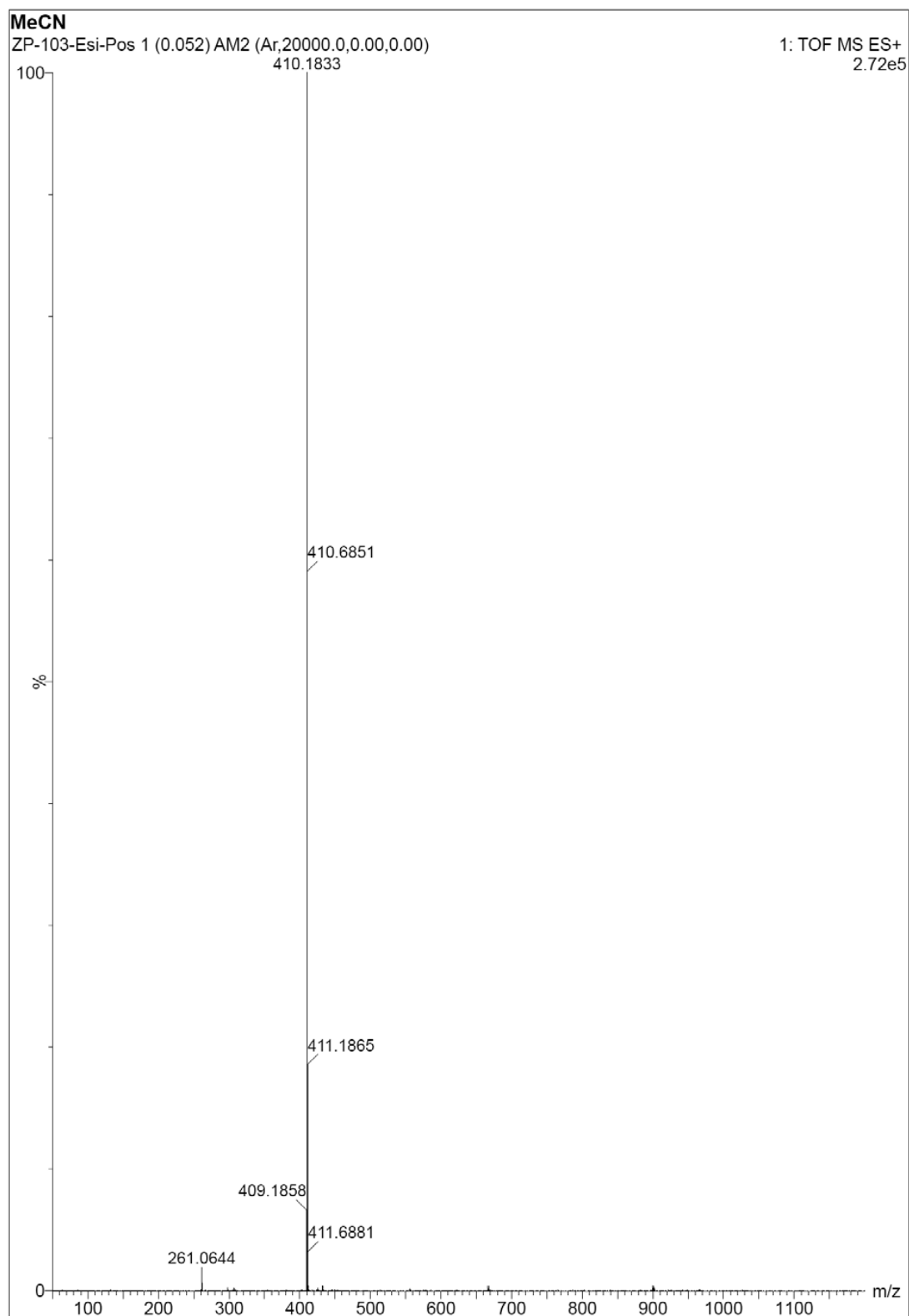
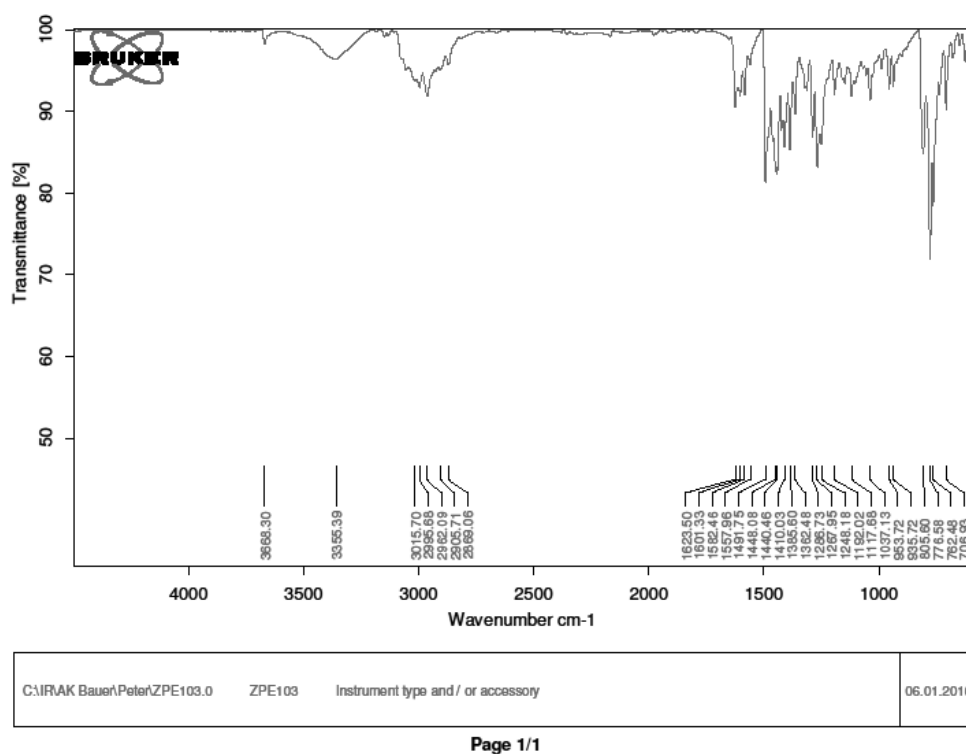
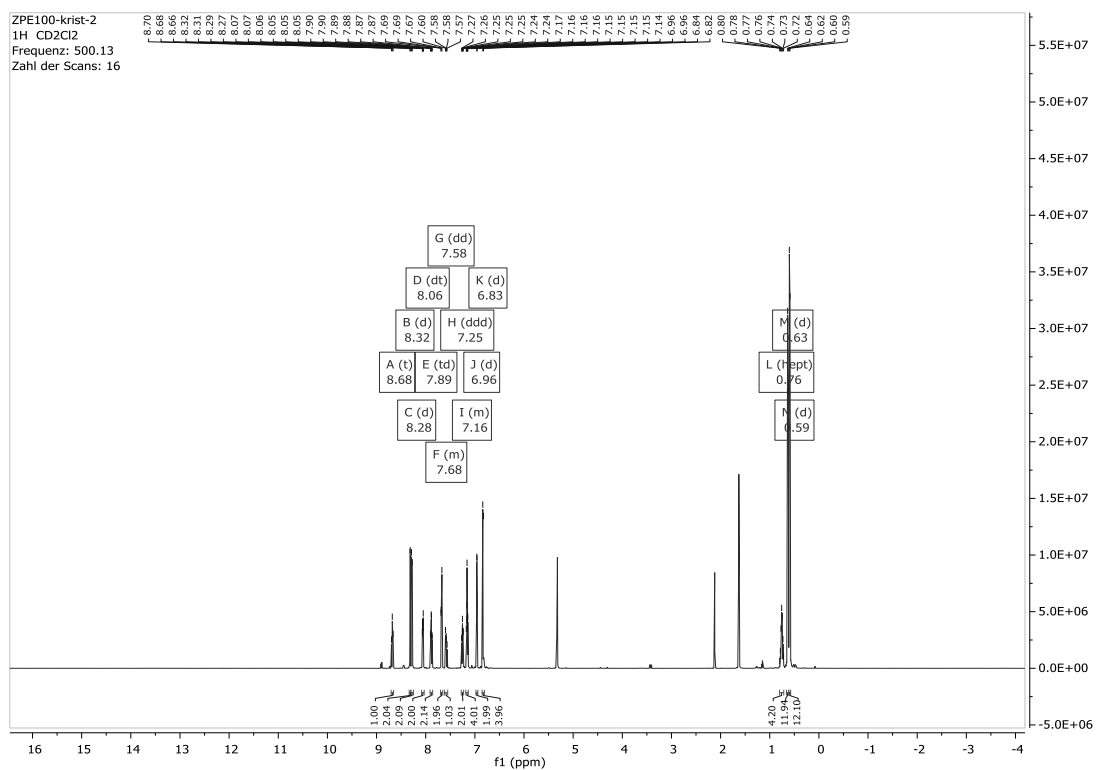


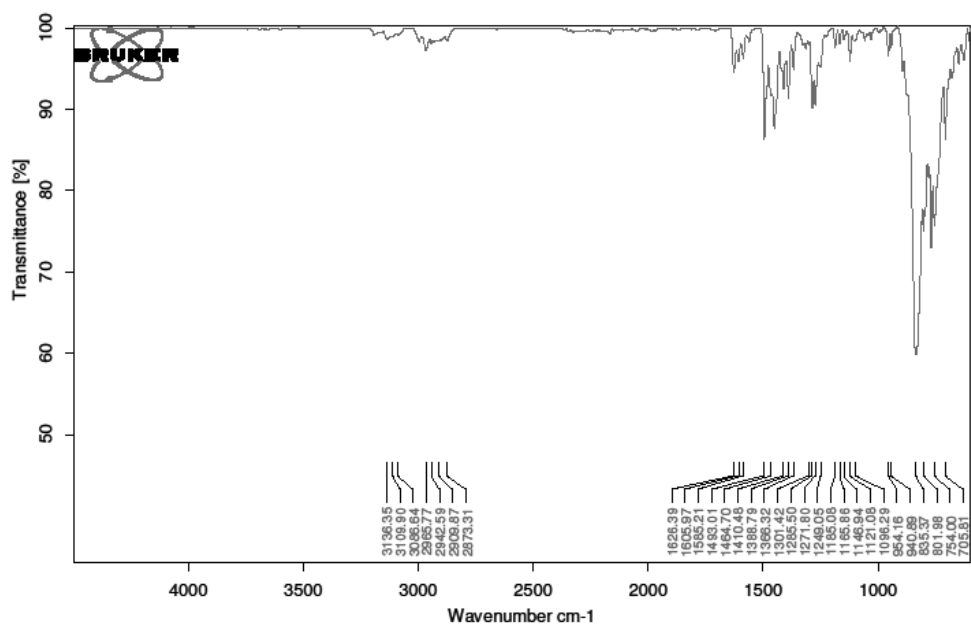
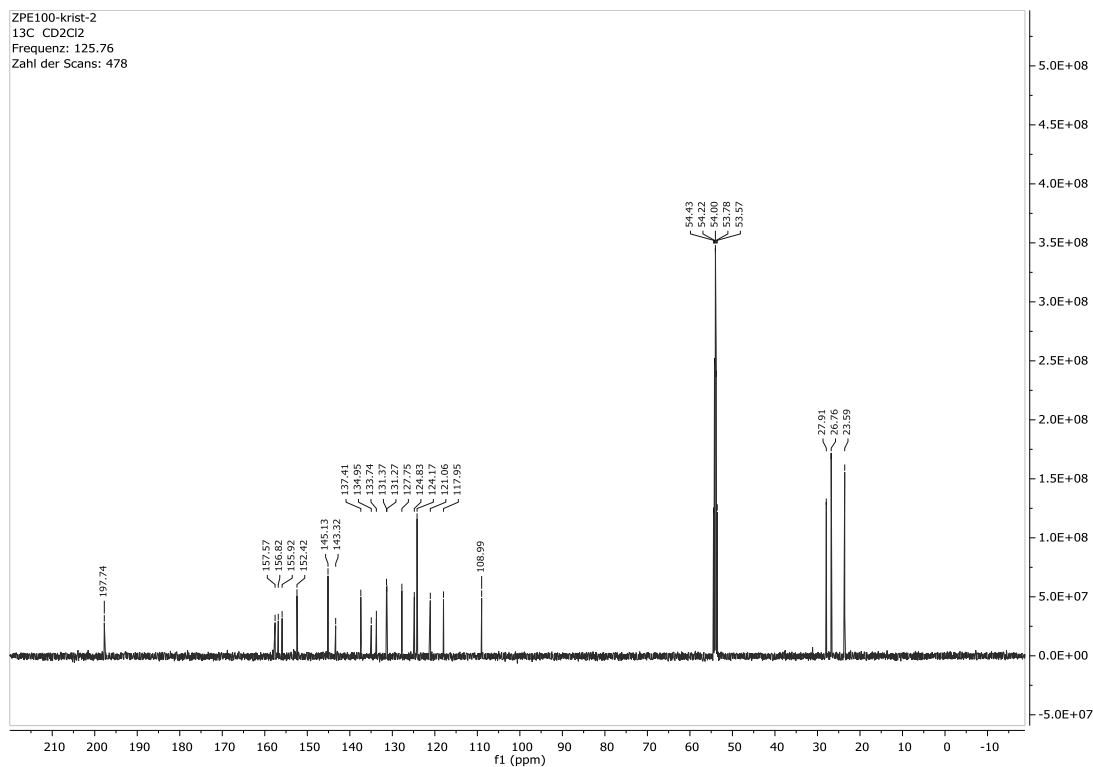
Figure S4. Raw spectra with different anions prove the catalysis being independent of different counter ions.

10. Spectra

1Br₂



 $1(\text{PF}_6)_2$ 

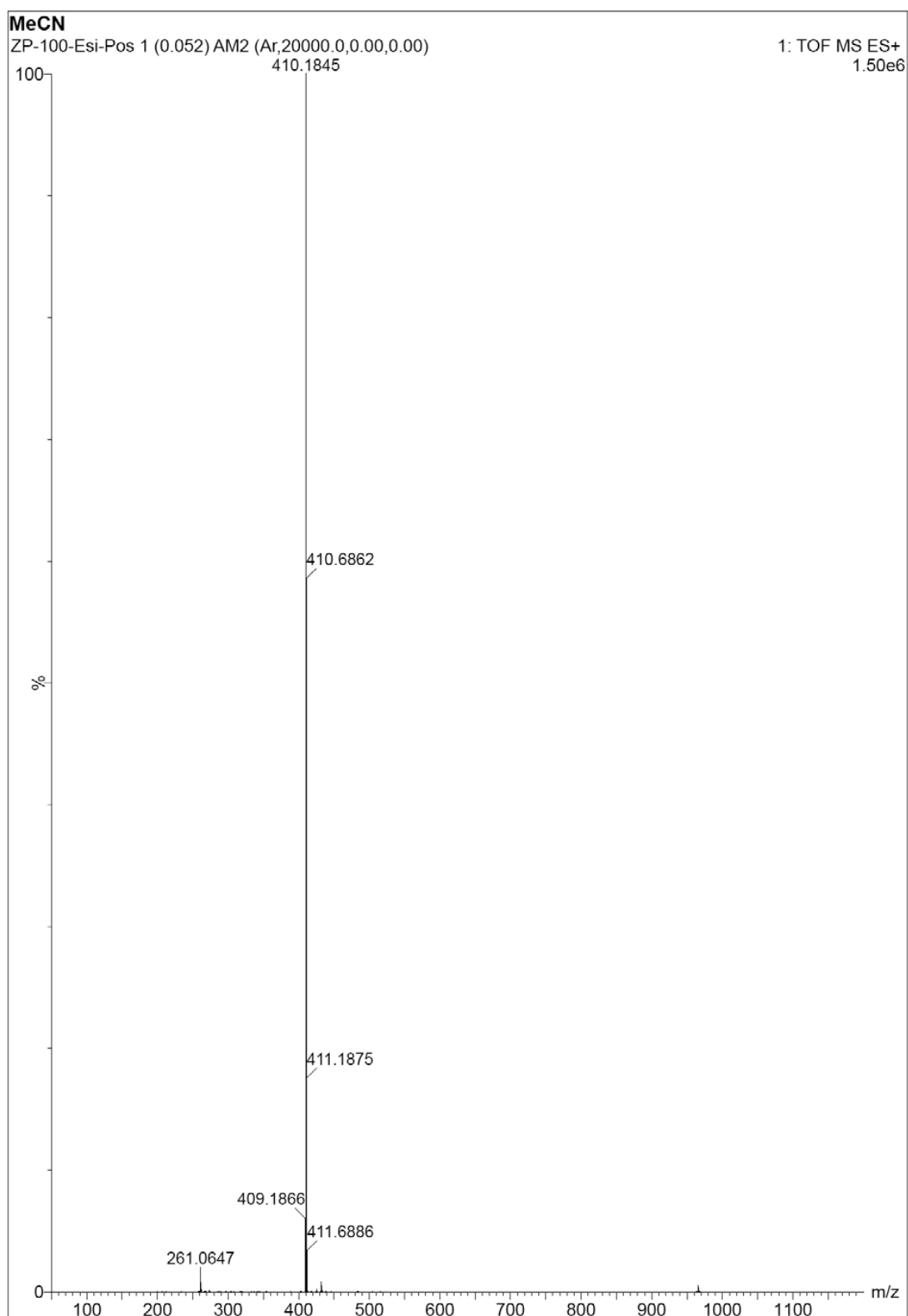


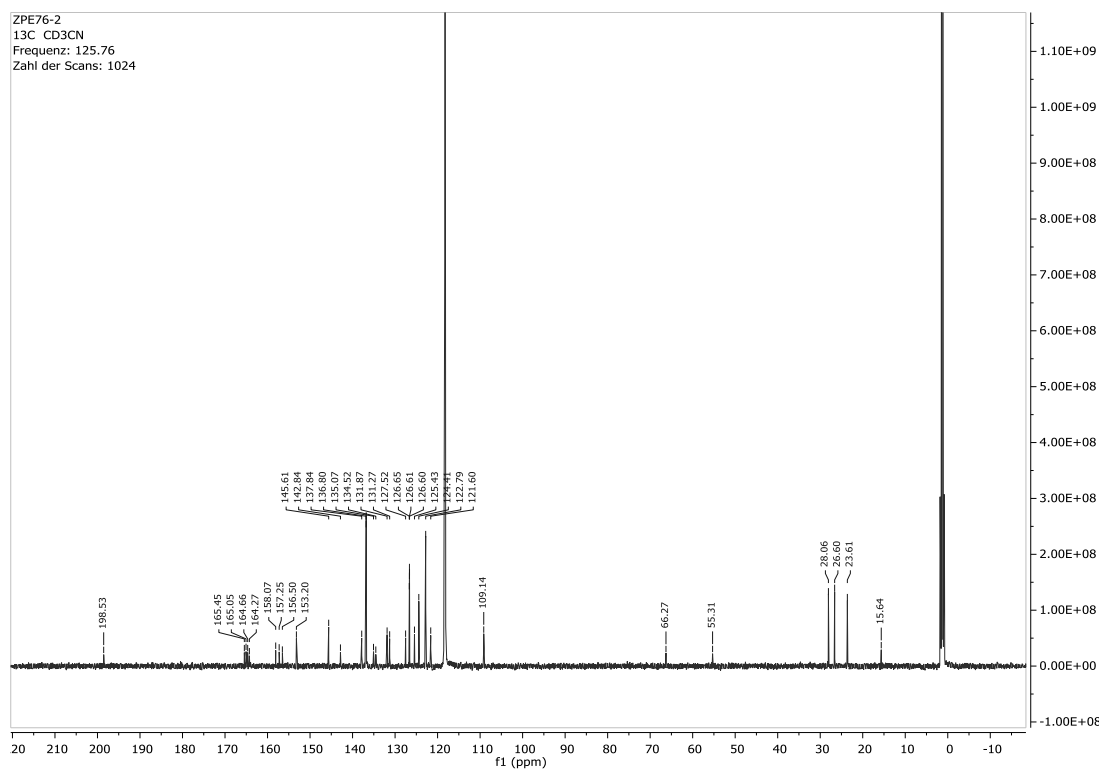
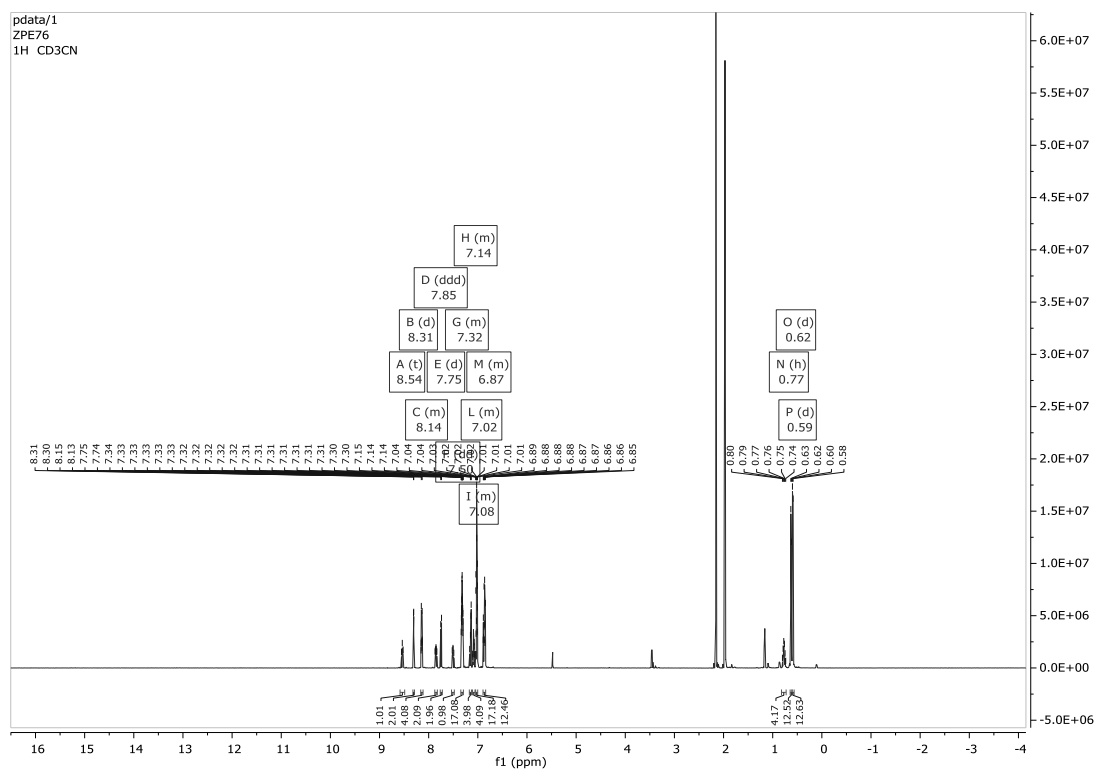
C:\IRAK Bauer\Peter\ZPE100.0

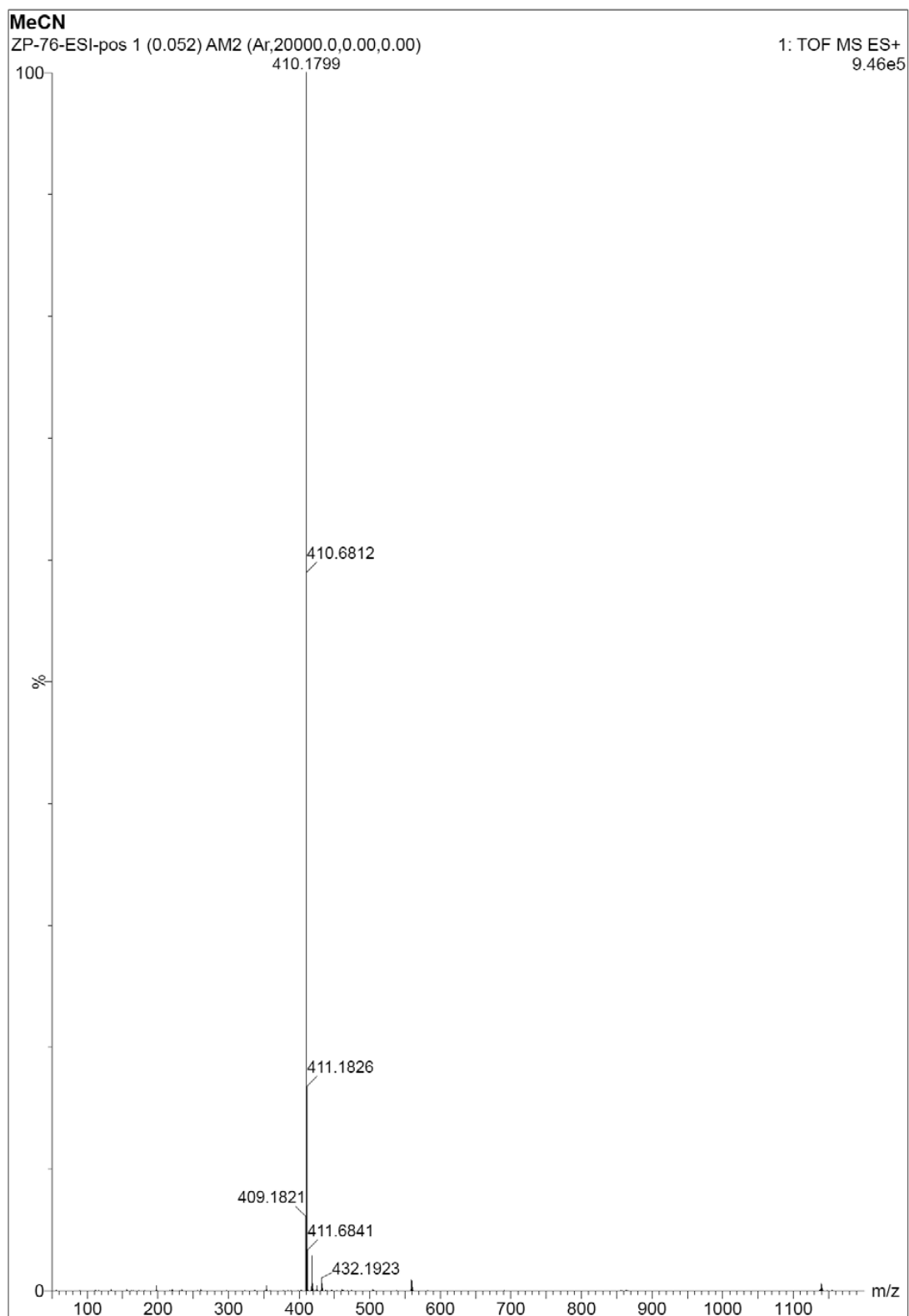
ZPE100

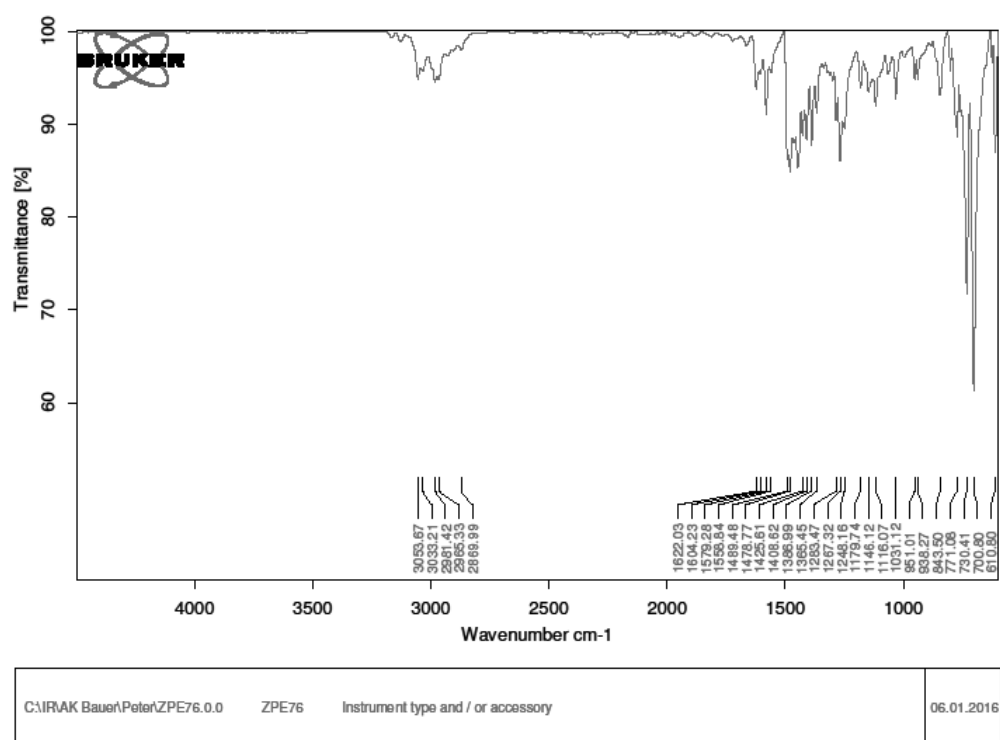
Instrument type and / or accessory

06.01.2016

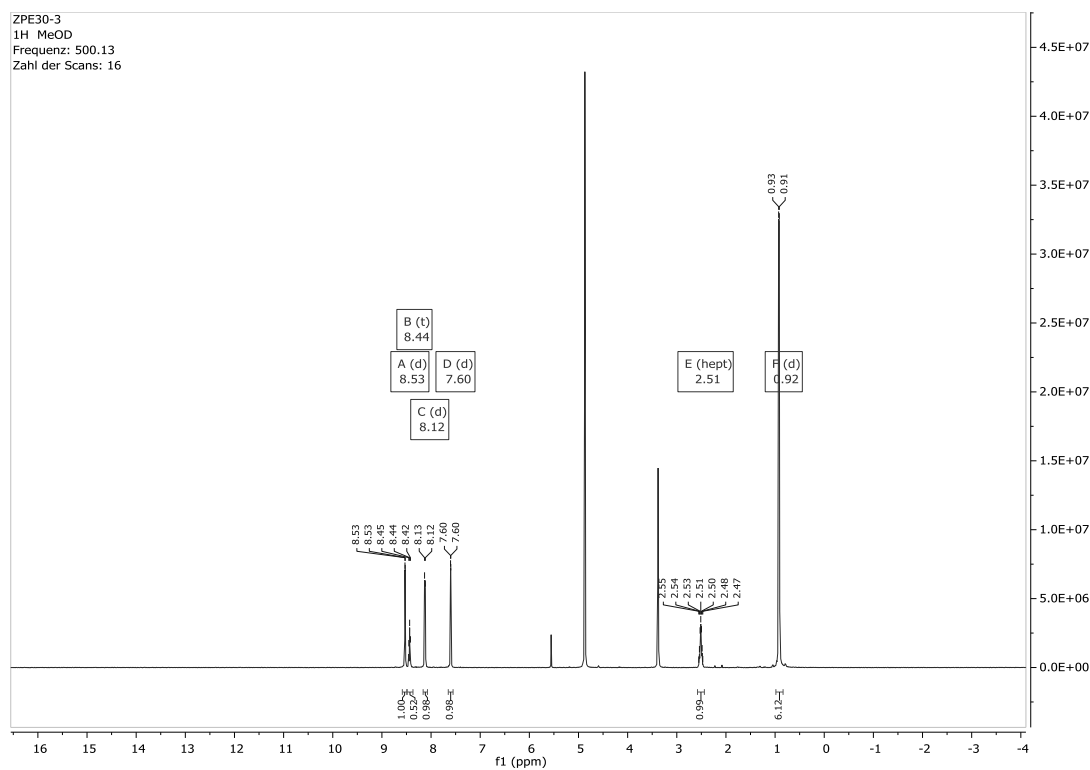


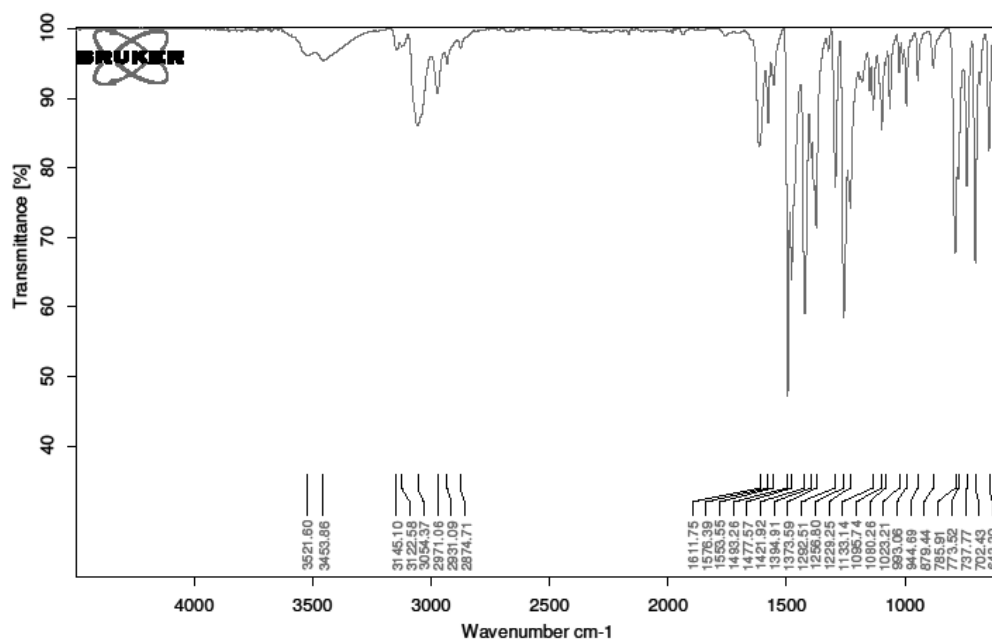
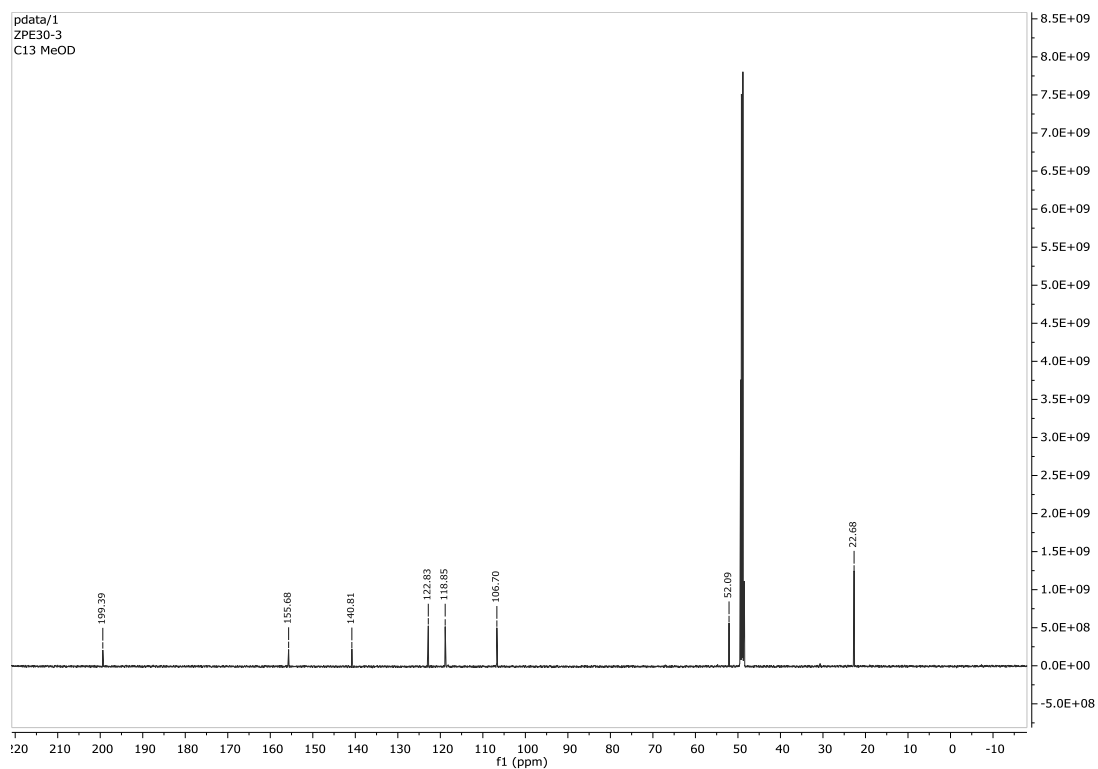
$$1(\text{BPh}_4)_2$$






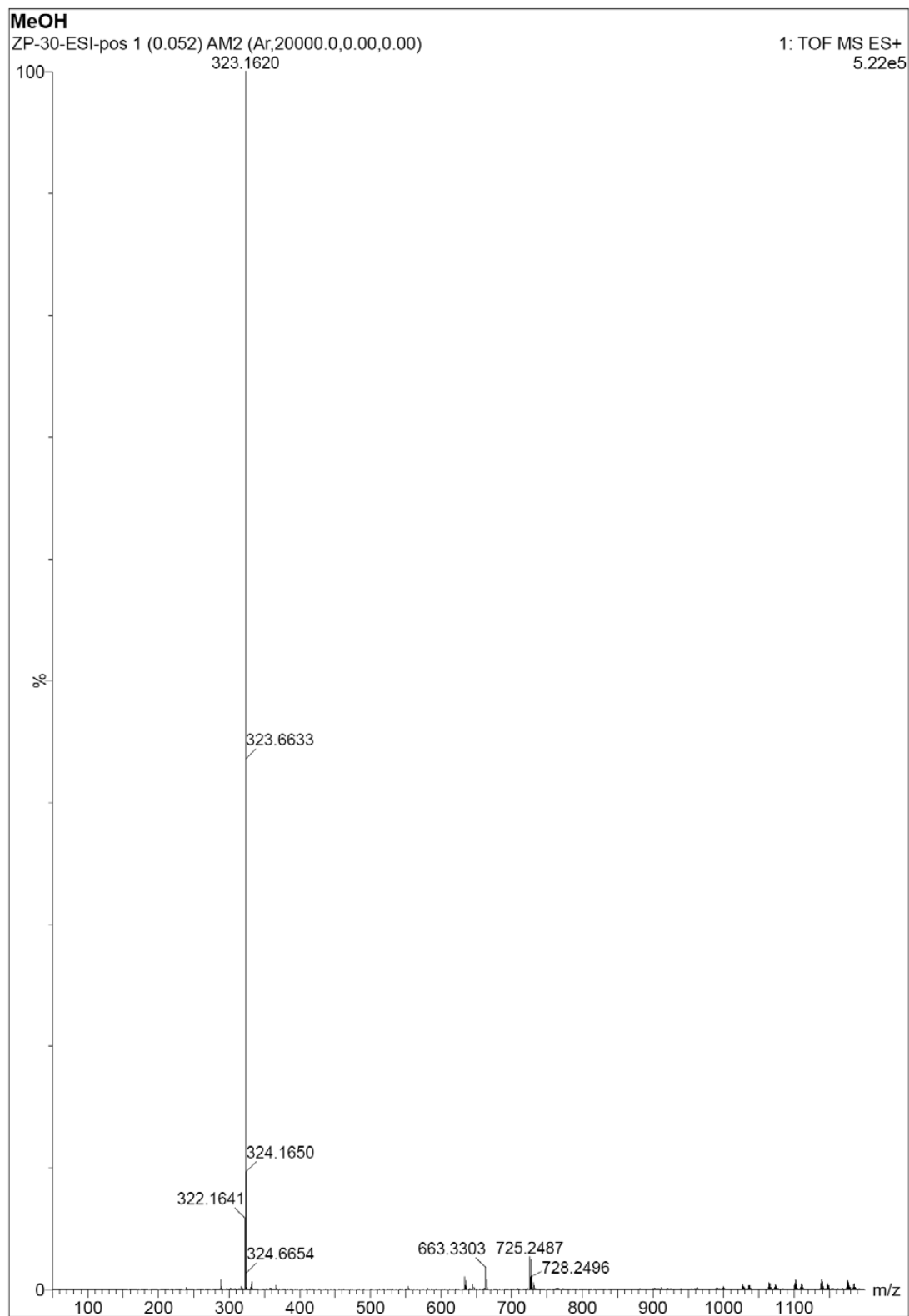
Page 1/1

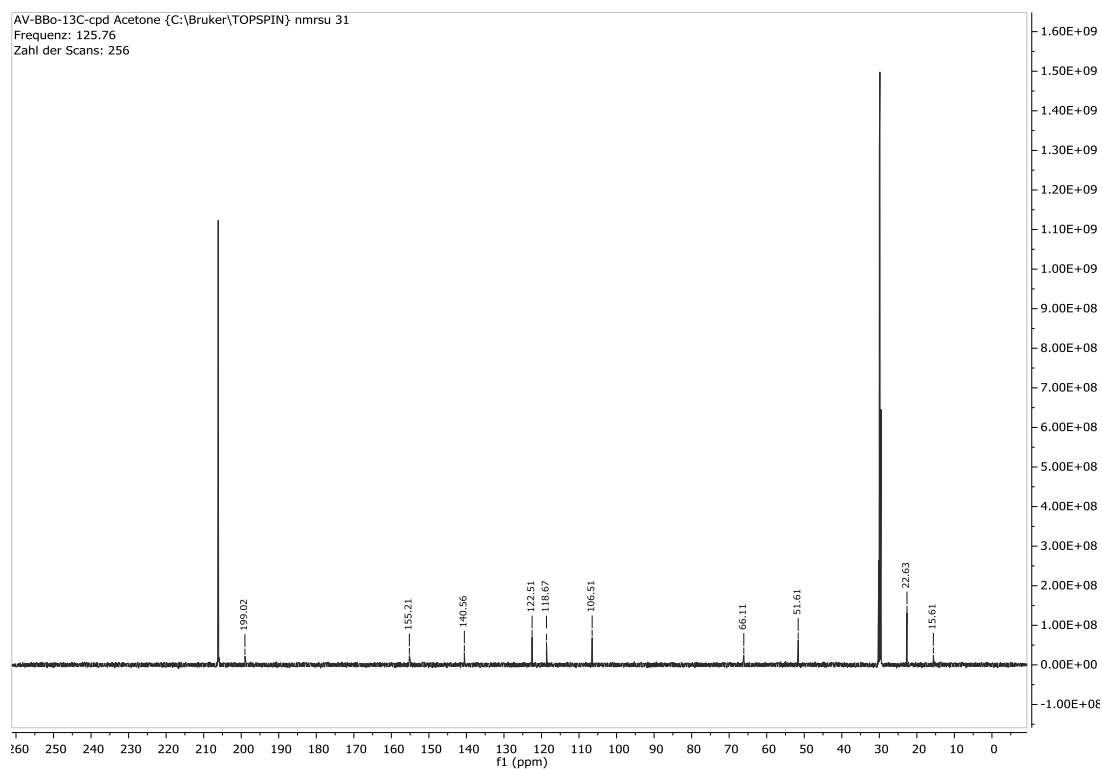
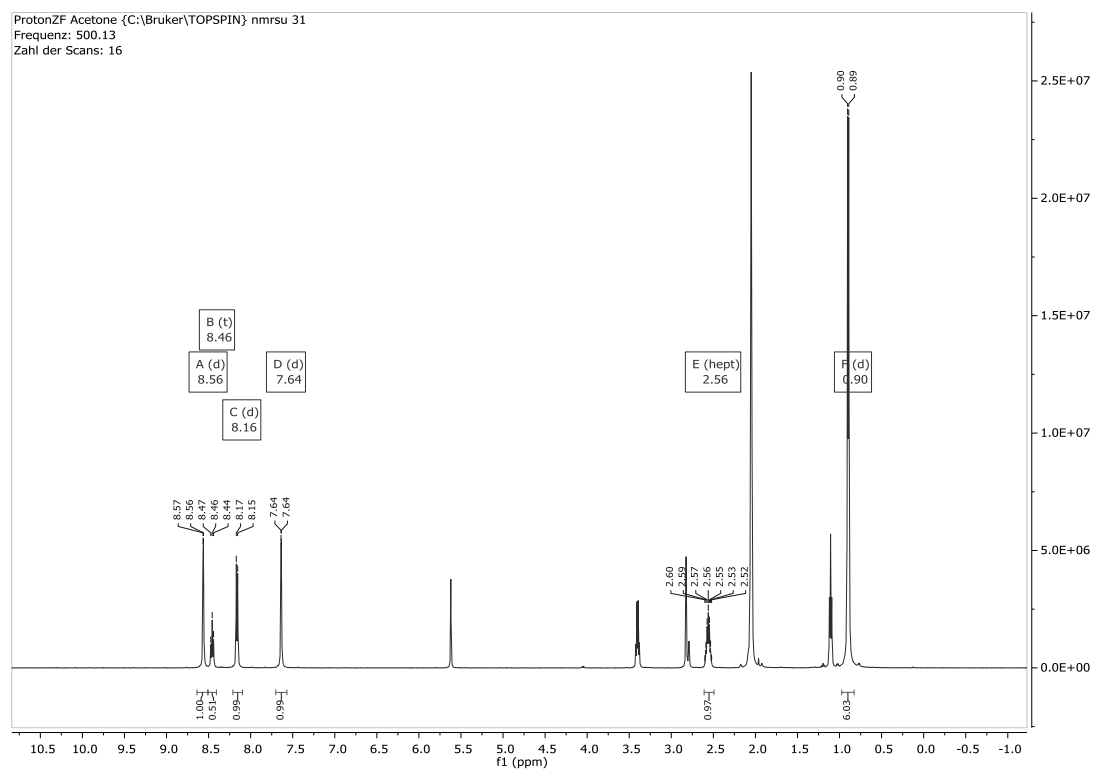
2Br₂

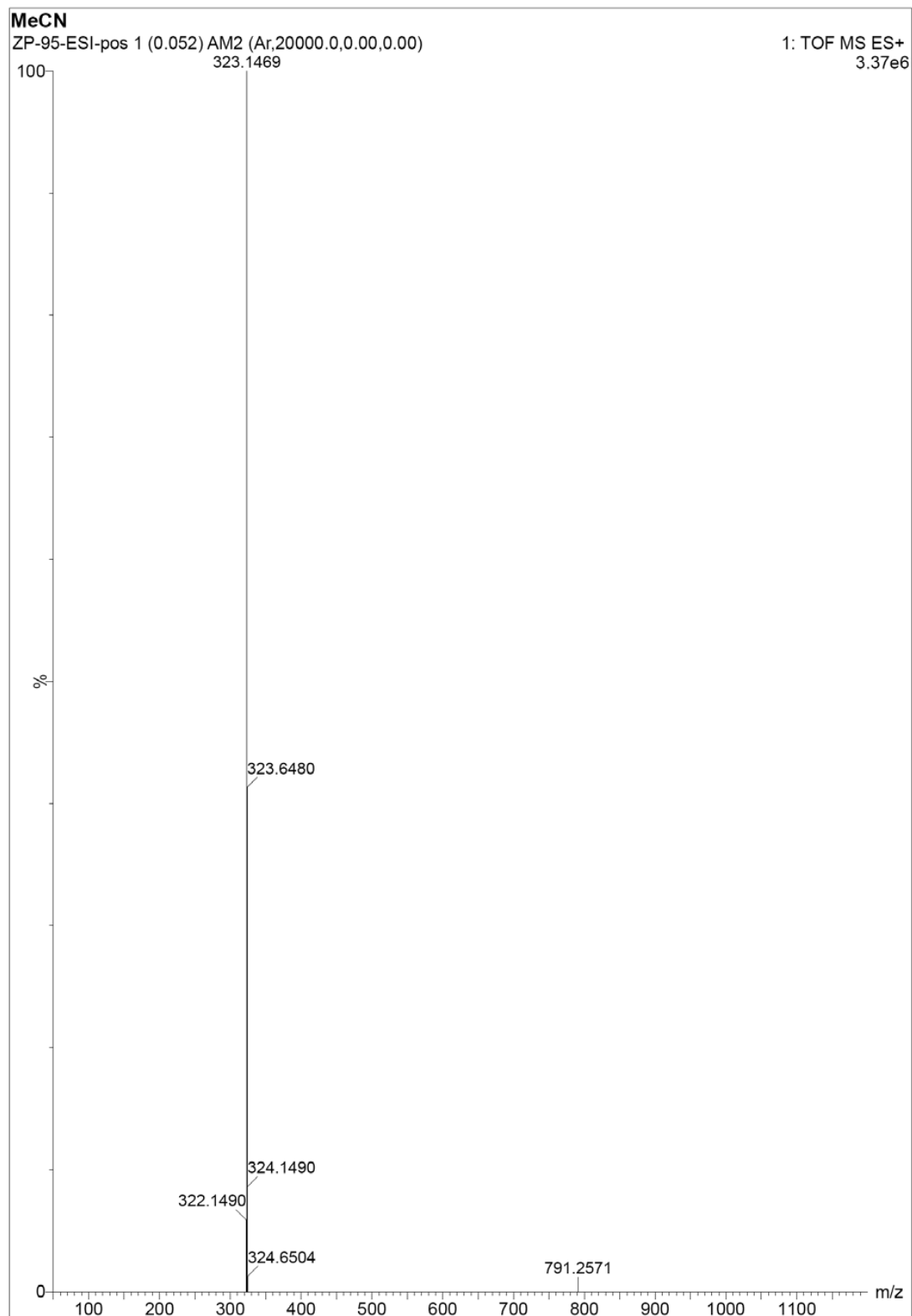


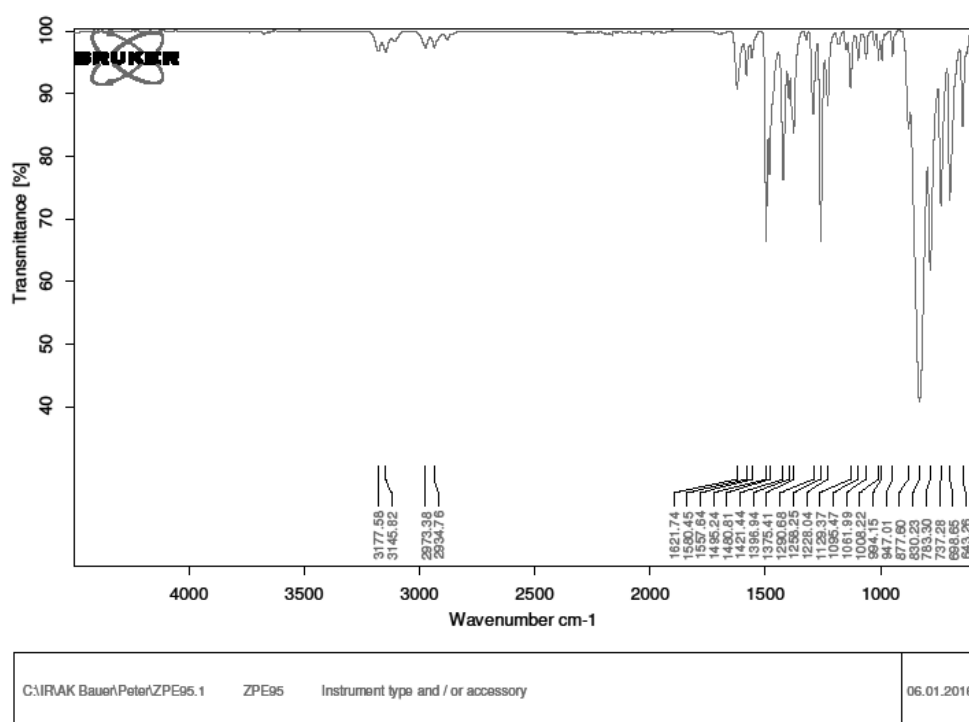
C:\IR\AK Bauer\Peter\ZPE30.0 ZPE30 Instrument type and / or accessory

23.07.2015

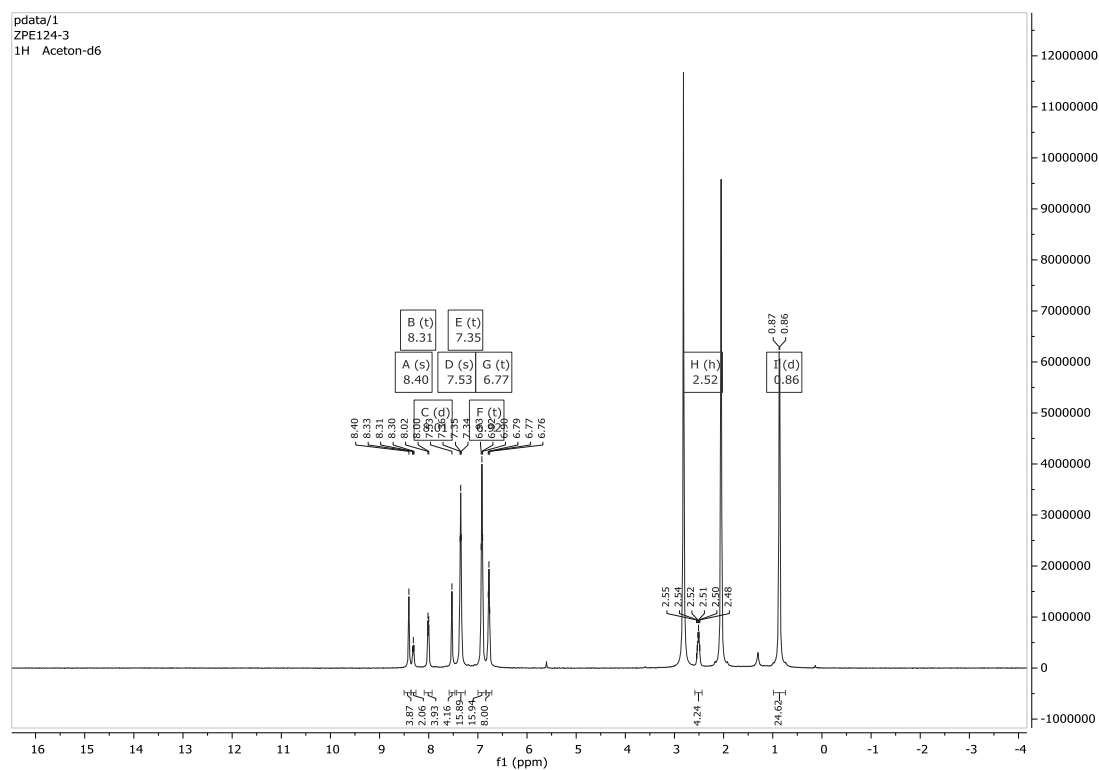


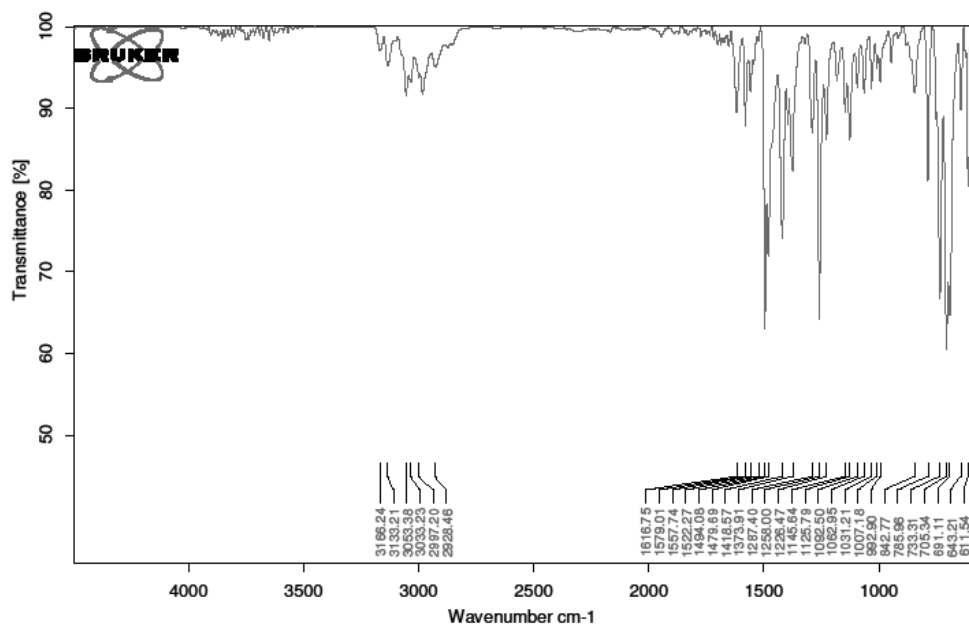
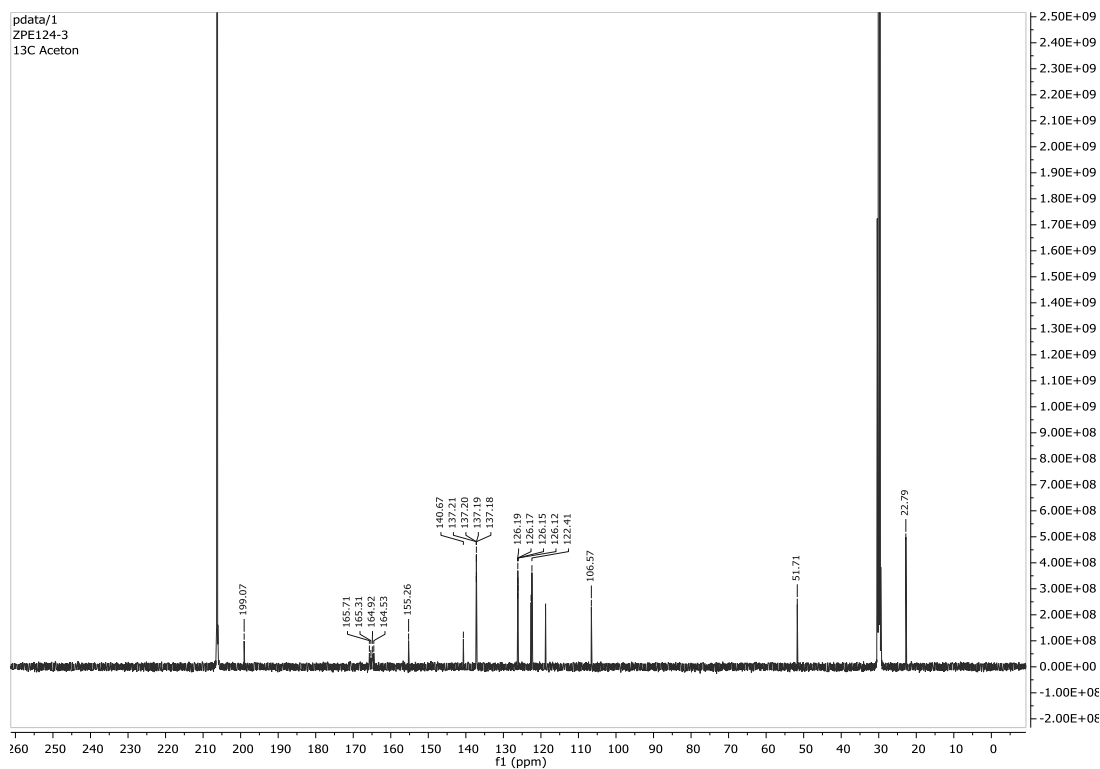
2(PF₆)₂





Page 1/1

2(BPh₄)₂

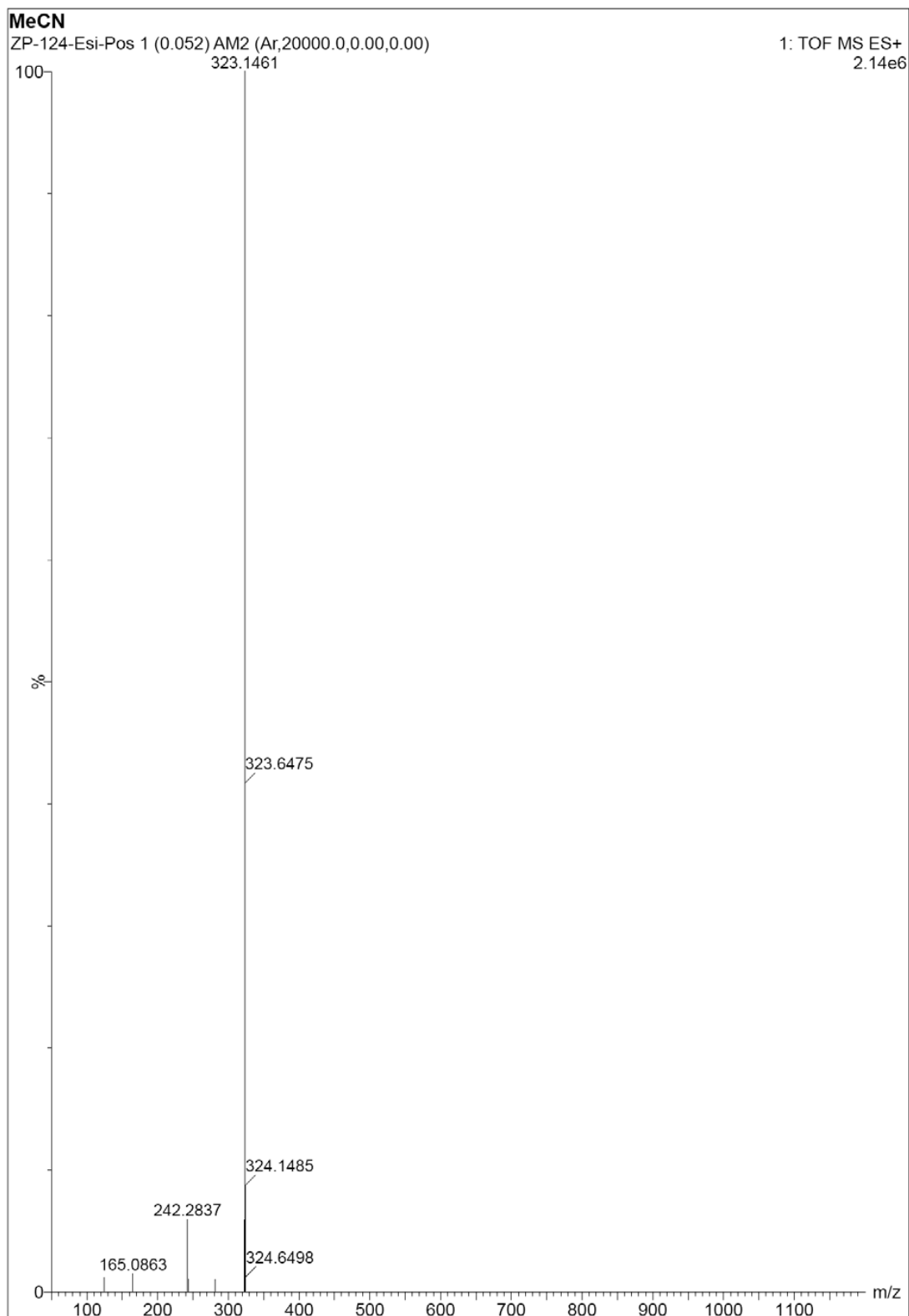


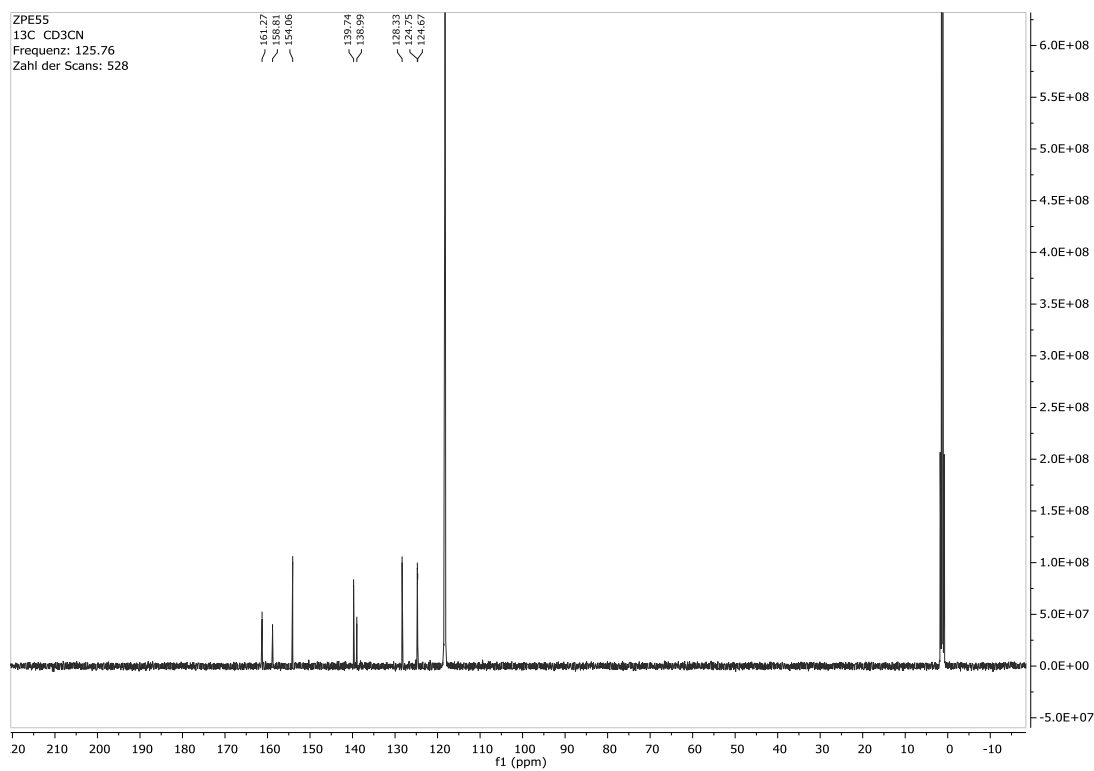
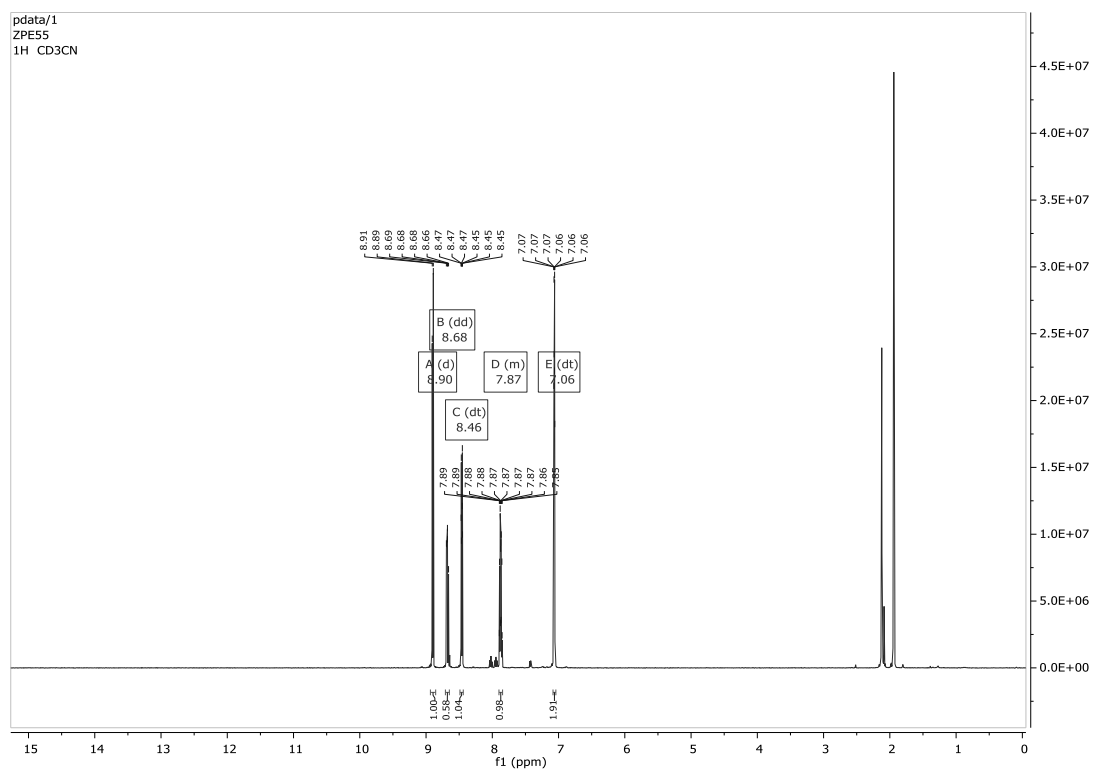
C:\IRAK Bauer\Peter\ZPE124.0

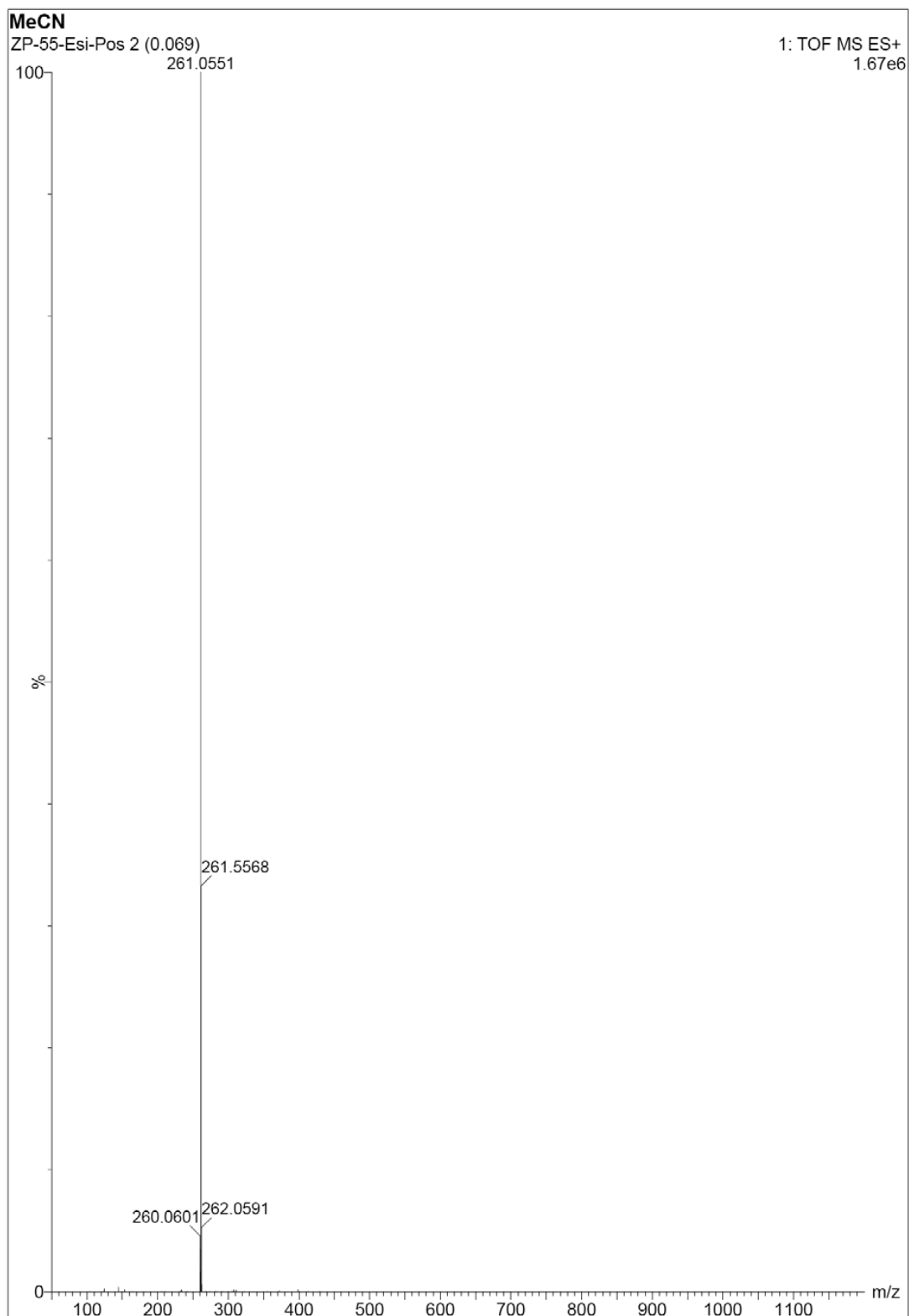
ZPE124

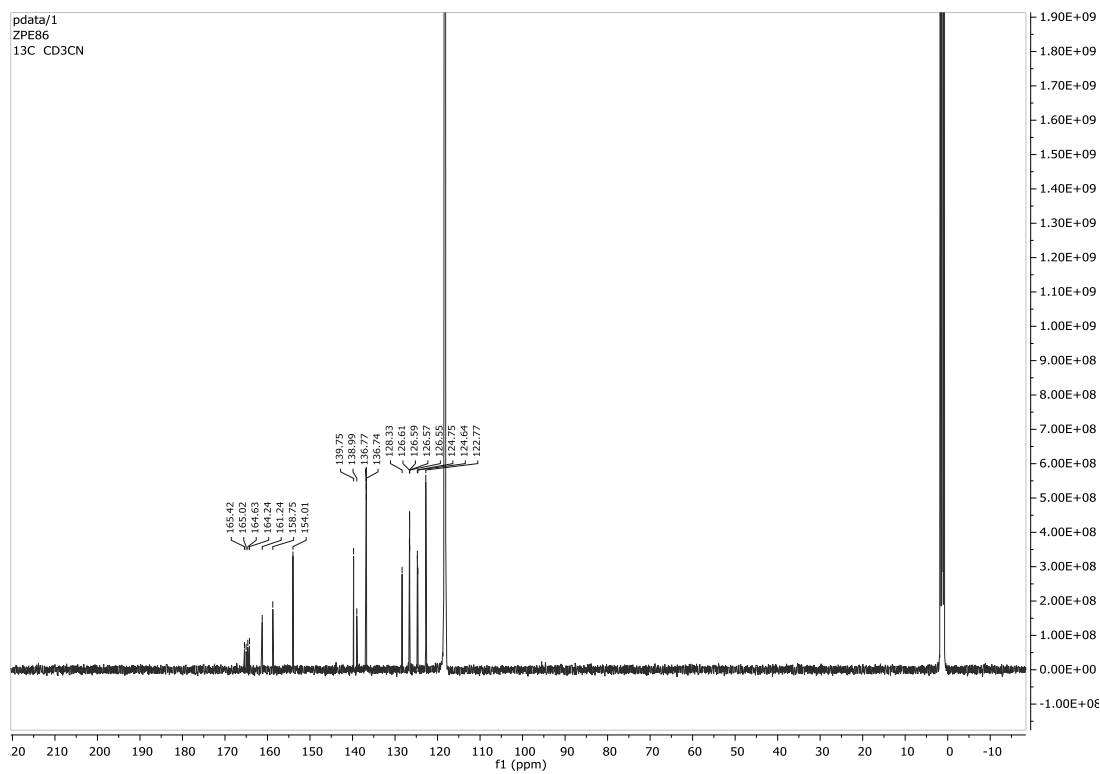
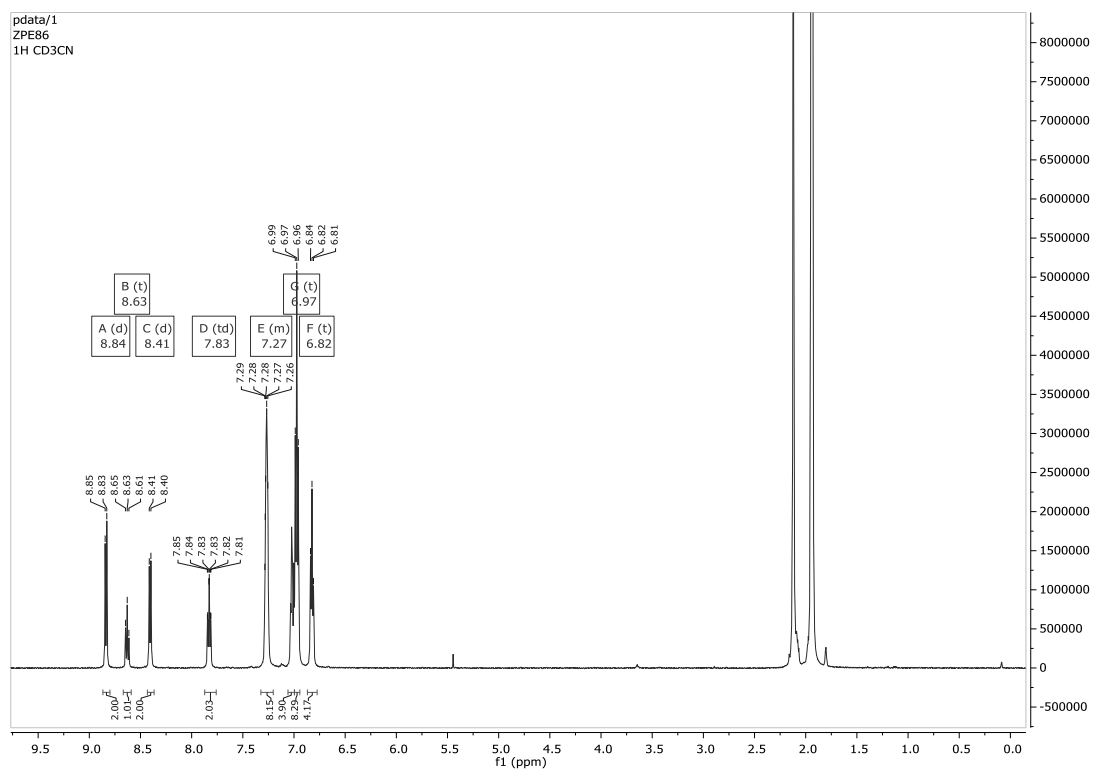
Instrument type and / or accessory

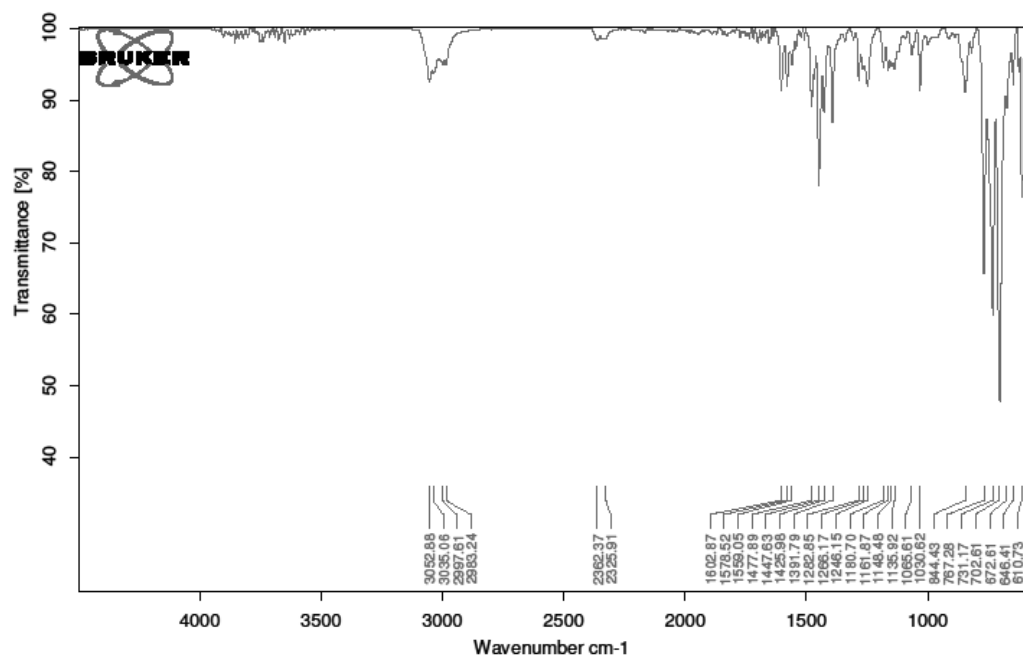
06.01.2016



3(PF₆)₂



3(BPh₄)₂



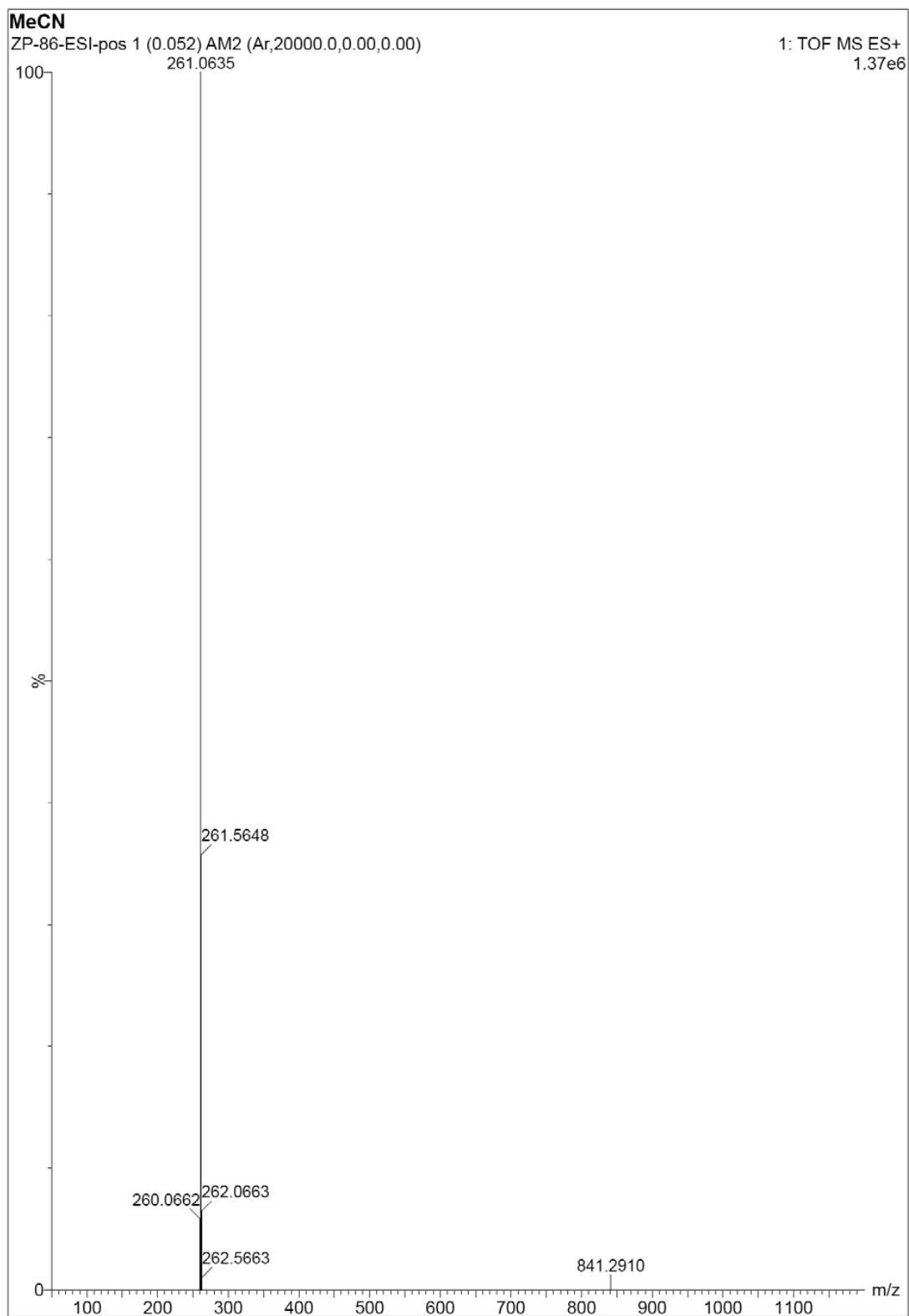
C:\IR\AK Bauer\Peter\FeTerpyBPh4.0

FeTerpyBPh4

Instrument type and / or accessory

12.04.2016

Page 1/1



Literature

- [1] A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, J. A. Wright, M. E. Light, *Organometallics* **2004**, *23*, 166–168.
- [2] A. A. Danopoulos, Tulloch, Arran A. D., S. Winston, G. Eastham, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.* **2003**, 1009–1015.
- [3] D. S. McGuinness, V. C. Gibson, J. W. Steed, *Organometallics* **2004**, *23*, 6288–6292.
- [4] D. L. Jameson, L. E. Guise, *Tetrahedron Letters* **1991**, *32*, 1999–2002.
- [5] a) R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706–723; b) J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831–847; c) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–840.
- [6] a) J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 327; b) F. Scholz, *Electroanalytical methods. Guide to experiments and applications*, Springer, Berlin, **2009**.
- [7] a) T. S. Ertel, H. Bertagnolli, S. Hückmann, U. Kolb, D. Peter, *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 690–698; b) B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **2005**, *12*, 537–541; c) M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **2001**, *8*, 322–324; d) M. Newville, P. Livins, Y. Yacoby, J. J. Rehr, E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 14126–14131.
- [8] N. Binsted, S. S. Hasnain, *J. Synchrotron Rad.* **1996**, *3*, 185–196.
- [9] N. Binsted, Mosselmans, J. F. W., *EXCURV98 Manual*, Daresbury, UK.
- [10] a) N. Binsted, R. W. Strange, S. S. Hasnain, *Biochemistry* **1992**, *31*, 12117–12125; b) M. Bauer, H. Bertagnolli, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13756–13764.
- [11] D. C. Koningsberger, B. L. Mojet, G. E. van Dorssen, D. E. Ramaker, *Top. Catal.* **2000**, *10*, 143–155.
- [12] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [13] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [14] a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571; b) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835; c) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [15] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision D.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [16] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput Mol Sci* **2014**, *4*, 91–100.
- [17] F. Neese, *WIREs Comput Mol Sci* **2012**, *2*, 73–78.
- [18] a) S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 34108; b) S. Grimme, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 154116.
- [19] a) F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109; b) F. Neese, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1740–1747.
- [20] G. Knizia, J. E. M. N. Klein, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5609–5613.
- [21] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Molec. Graphics* **1996**, *14*, 33–38.

4.7 Projekt 3: Einfluss der NHC-Donorenzahl

Die katalytische Aktivität für die Modellsysteme aus Projekt 2 korrelierte hauptsächlich mit der Anzahl der NHC-Donoren, wohingegen die höhere integrale Absorption für Komplexe mit einem hohen Anteil an Polypyridylliganden eine geringfügigere Rolle spielte. Daher wurde in diesem Projekt eine Komplexreihe mit einer NHC-Donorzahl von 2 bis 4 vergleichend betrachtet. Es wurden dazu vier Komplexe $[\text{FeL1(terpy)}][\text{PF}_6]_2$ (**40**), $[\text{Fe(L}_2)_2][\text{PF}_6]_2$ (**45**), $[\text{FeL1L3}][\text{PF}_6]_2$ (**36**) und $[\text{Fe(L3)}_2][\text{PF}_6]_2$ (**46**) dargestellt und zunächst hinsichtlich ihrer physikochemischen Grundzustands-Eigenschaften sowohl im Feststoff als auch in Lösung (Cyclovoltammetrie, UV-Vis, Spektroelektrochemie, HERFD-XANES, VtC-XES) untersucht. Als Referenz wurde der gut bekannte homoleptische Komplex $[\text{Fe(terpy)}_2][\text{PF}_6]_2$ (**51**) synthetisiert. Diese Daten dienten als Grundlage für die Untersuchung der Photodynamik mit Hilfe der Transienten Absorptionsspektroskopie. Ziel war es hier, strukturelle und elektronische Eigenschaften mit der Anzahl der NHC-Donoren zu korrelieren. Zentral für die Auswertung der zeitaufgelösten Absorptionsspektren war der Vergleich mit den Differenzspektren der elektrochemisch generierten oxidierten bzw. reduzierten Spezies zum Grundzustand, die wie in Kapitel 2.7.2.2 erläutert die Ladungsübertragung in metallzentrierte MOs bzw. ligandzentrierte MOs widerspiegeln.

The Connection between NHC Ligand Count and Photophysical Properties in Fe(II) Photosensitizers: An Experimental Study

Reprinted (adapted) with permission from Inorg. Chem. **2018**, 57, 360-373, Copyright (2018) American Chemical Society.

Autoren dieser Publikation:

Peter Zimmer: Synthese und Charakterisierung der Komplexe, UV-Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie, gesamtheitliche Interpretation der Experimente, Verfassen des Manuskripts

Lukas Burkhardt: Auswertung von HERFD-XANES, CtC-XES und VtC-XES, Durchführung der Berechnungen, Verfassen entsprechender Manuskript-Teile

Rahel Schepper: Auswertung der EXAFS-Messungen

Prof. Dr. Stefan Lochbrunner, Aleksej Friedrich: Durchführung der TA-Spektroskopie, Verfassen entsprechender Manuskript-Teile

Jakob Steube, Marina Huber: Synthetische Vorarbeiten

Dr. Adam Neuba: Durchführung von elektrochemischen Messungen

Dr. Ulrich Flörke: Kristallstrukturanalyse

Prof. Dr. Matthias Bauer: Verantwortlicher Autor, Verfassen des Manuskripts

The Connection between NHC Ligand Count and Photophysical Properties in Fe(II) Photosensitizers: An Experimental Study

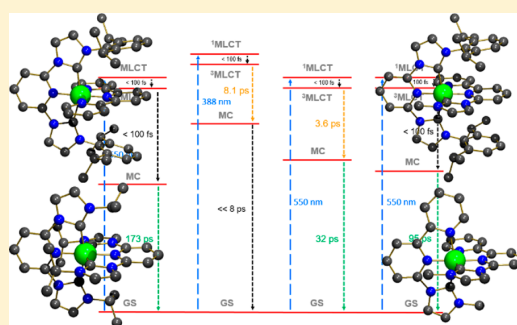
Peter Zimmer,^{†,§} Lukas Burkhardt,^{†,§} Aleksej Friedrich,[‡] Jakob Steube,[†] Adam Neuba,[†] Rahel Schepper,[†] Patrick Müller,^{†,§} Ulrich Flörke,[†] Marina Huber,[†] Stefan Lochbrunner,[‡] and Matthias Bauer^{*,†,§}

[†]Department Chemie, Universität Paderborn, Warburger Straße 100, 33098 Paderborn, Germany

[‡]Institute of Physics, University of Rostock, Albert-Einstein-Str. 23, 18059 Rostock, Germany

S Supporting Information

ABSTRACT: Four homo- and heteroleptic complexes bearing both polypyridyl units and N-heterocyclic carbene (NHC) donor functions are studied as potential noble metal-free photosensitizers. The complexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L1})(\text{terpy})][\text{PF}_6]_2$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L2})_2][\text{PF}_6]_2$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L1})(\text{L3})][\text{PF}_6]_2$, and $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L3})_2][\text{PF}_6]_2$ (terpy = 2,2':6',2''-terpyridine, L1 = 2,6-bis[3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]pyridine, L2 = 2,6-bis[3-isopropylimidazol-2-ylidene]pyridine, L3 = 1-(2,2'-bipyridyl)-3-methylimidazol-2-ylidene) contain tridentate ligands of the C^NN^C and N^NN^C type, respectively, resulting in a Fe-NHC number between two and four. Thorough ground state characterization by single crystal diffraction, electrochemistry, valence-to-core X-ray emission spectroscopy (VtC-XES), and high energy resolution fluorescence detected X-ray absorption near edge structure (HERFD-XANES) in combination with ab initio calculations show a correlation between the geometric and electronic structure of these new compounds and the number of the NHC donor functions. These results serve as a basis for the investigation of the excited states by ultrafast transient absorption spectroscopy, where the lifetime of the ³MLCT states is found to increase with the NHC donor count. The results demonstrate for the first time the close interplay between the number of NHC functionalities in Fe(II) complexes and their photochemical properties, as revealed in a comparison of the activity as photosensitizers in photocatalytic proton reduction.



■ INTRODUCTION

Light-driven reactions received considerable attention in the last years, not least because sunlight is an attractive source for green and sustainable energy. A prominent example is homogeneous photocatalytic water or proton reduction, which produces hydrogen as an important synthesis building block and future energy source. For this task, many model systems have been developed during the last decades.^{1,2} They typically include metal complexes based on ruthenium, iridium, or platinum as a photosensitizing component.^{3–10} Replacing these noble metals by inexpensive, earth abundant, and potentially nontoxic metals would make these systems more attractive for the use on a larger scale.^{11,12}

One highly attractive candidate for this purpose is iron, if several specific disadvantages typically related to 3d transition metals can be circumvented. Polypyridyl ligands like bipyridine, which are used in many complexes for photosensitizing applications, suffer typically from kinetic lability.¹³ An even more serious problem are the short lifetimes of the metal-to-ligand charge transfer (MLCT) states. With the catalytically active excited electron located at the complex periphery on the ligand, these excited states are mandatory for photocatalytic applications. An efficient electron transfer to the catalytic center requires therefore a sufficient lifetime of such states.

In the case of 6-fold coordinated polypyridyl based iron(II) photosensitizers, the unfavored short lifetime of the MLCT states is caused by low-lying metal-centered (MC) high spin states. The reduced energy of the MC states is a consequence of the small ligand field splitting of iron in comparison to corresponding ruthenium or iridium complexes.^{14,15} These MC states with their nonradiative decay into the ground state act as spin traps and hinder both MLCT based luminescence and photocatalytic transfer of the electron excited in the MLCT state (Figure 1).¹⁶

Therefore, several strategies were applied in recent years to extend the lifetime of the photochemical relevant MLCT states.¹⁴ Replacing the outer pyridine rings of terpyridine complexes by strong sigma-donating NHC ligands like imidazolylidene^{17,18} or benzimidazolylidene functions¹⁹ in homoleptic complexes destabilizes the e_g^* orbitals, which correspond to the excited MC states. In addition, electron-accepting substituents like carboxyl groups at the pyridine ring of the NHC ligands in homoleptic complexes were found to further prolong the ³MLCT lifetime: NHC σ -donor functions destabilize the MC states, while the electron withdrawing

Received: October 12, 2017

Published: December 13, 2017

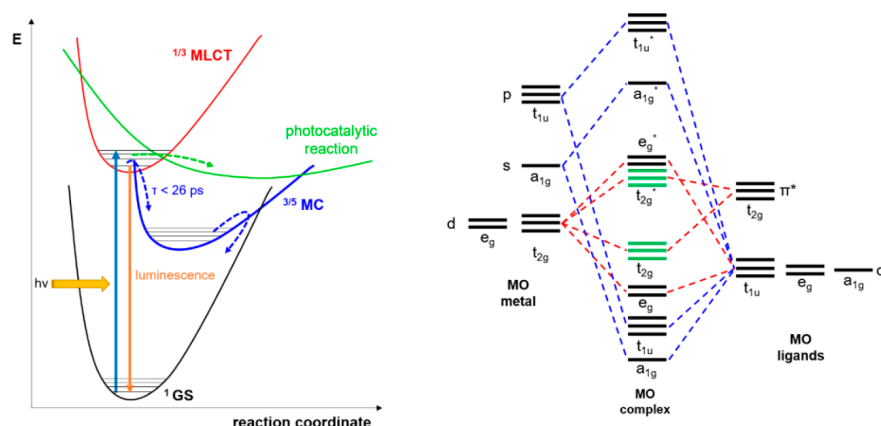
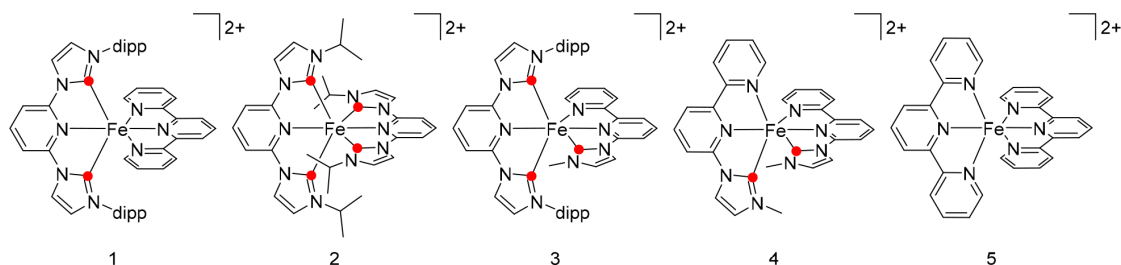


Figure 1. Simplified potential energy curves of a typical iron-based photosensitizer with pathways for excitation, emission, and deactivation, respectively (left), and basic MO scheme for an octahedral coordinated metal center (right).

Scheme 1. Complexes Investigated within This Work (with dipp = Diisopropylphenyl)^a



^aRed dots mark the NHC donor positions.

carboxyl groups stabilize the MLCT states (cf. Figure 1).^{19,20} In this way, 3 MLCT lifetimes up to 26 ps are possible up to now.^{14,19} Unfortunately, since the π^* -orbitals of NHC ligands exhibit low π -accepting properties, the energy of the MLCT transition is enlarged.¹⁴ This leads to a hypsochromic shift of the MLCT bands in homoleptic iron(II)–NHC complexes.¹⁷

By combining NHC ligands with polypyridyl moieties in heteroleptic complexes, this disadvantageous blue-shift can be compensated.^{21–23} In a recent study, we compared the activity of homo- and heteroleptic complexes of the type $[\text{Fe}(\text{L1})\text{-terpy}][\text{PF}_6]_2$ (1, terpy = 2,2':6',2''-terpyridine, L1 = 2,6-bis[3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]pyridine, 2,6-diisopropylphenyl = dipp) and $[\text{Fe}(\text{L2})_2][\text{PF}_6]_2$ (2, L2 = 2,6-bis[3-isopropylimidazol-2-ylidene]pyridine), respectively, as photosensitizers in photocatalytic proton reduction.²³ The NHC functionality could be identified as mandatory for photocatalytic activity. However, the results indicate also an influence of the number of NHC donor functions: With the homoleptic complex bearing four carbene donors, a higher activity could be achieved than with two carbene groups in the heteroleptic complex.

Despite the fact that NHC ligands were suggested and investigated as potential ligands leading to increased MLCT lifetimes, no attempts to correlate the photophysical properties—with focus on the MLCT lifetimes—with the number of NHC functionalities exist so far. With respect to the evaluation of the potential of the concept, this step remains mandatory.

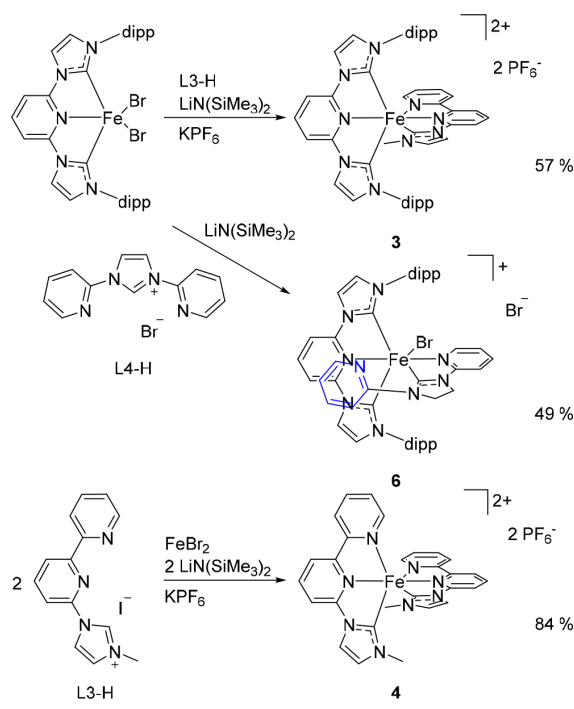
We therefore will present a thorough comparison of complexes containing different numbers of NHC groups

regarding their photophysical properties. For this purpose, the above-mentioned complexes are extended by new compounds, combining polypyridyl and NHC functions in a single ligand L3 (=1-(2,2'-bipyridyl)-3-methylimidazol-2-ylidene) of the N[^]N[^]C type.²⁴ Using this ligand, the two complexes $[\text{Fe}(\text{L1})[\text{L3}]][\text{PF}_6]_2$ (3) and $[\text{Fe}(\text{L3})_2][\text{PF}_6]_2$ (4) are obtained. The well-known bis-terpy complex $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{PF}_6]_2$ (5) is used in this study as a reference (Scheme 1). Solid state HERFD-XANES and VtC-XES in combination with DFT and TD-DFT calculations give detailed insights into the electronic ground state. Electrochemistry, UV–vis spectroscopy, and spectroelectrochemistry as a combination of both methods characterize 1–5 in solution. Transient absorption spectroscopy on the complexes finally indicates the beneficial effect of NHC groups on the photophysics of NHC iron complexes.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Ground State Characterization. Synthesis of complexes 1 and 2 is carried out according to our previous work.²³ The heteroleptic complex 3 was also prepared by methods published before (Scheme 2).²³ The homoleptic complex 4 was synthesized by treating FeBr_2 with the free carbene ligand L3, which was obtained after deprotonation of L3-H with $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$. In all cases, air and water stable complexes were obtained in fair to very good yields.

Unfortunately, the similar coordination of deprotonated 1,3-bis-2-pyridyl-imidazoliumbromid L4-H ligand to the iron center proceeded in a undesired manner due to the small

Scheme 2. Route of Synthesis for Complexes 3, 4, and 6 (with dipp = Diisopropylphenyl)

bite angle in the ligand **L4**. The second pyridine ring in complex **6** is noncoordinating and therefore disordered over two positions in the crystal structure (see below). Hence, in the following physicochemical discussion, this complex has been neglected.

By diffusion of diethyl ether in a dichloromethane solution, single crystals of **3** and **6** were obtained. In **3**, the outer pyridine and imidazole ring, respectively, of ligand **L3** are disordered with a one-to-one-ratio (the molecular structure of **3** pictures only one orientation (Figure 2)). Diffusion of chloroform into an acetone solution of **4** also yielded crystals suitable for X-ray

measurements. Both **3** and **4** cations show a slightly distorted octahedral geometry around the Fe center. A common structural feature of **3** and **6** is the coplanar arrangement of the outer phenyl rings and the central pyridine ring; the relevant dihedral angles for **3** measure $9.1(4)$ and $5.8(4)^\circ$ for (ring-C1)/(ring-N7) and (ring-N7)/(ring-C24). For **6**, the values are $6.2(4)$ and $7.5(4)^\circ$ as well. In **6**, the coordination geometry at the Fe center is also a slightly distorted octahedron but with a terminal bromido ligand. The pyridine ring attached at N8 as well as the Br^- anion are disordered over two positions each with site occupation factors of $0.526(7)$ (N11-ring)/ $0.474(7)$ (N22) for the pyridine and $0.58(1)$ ($\text{Br}21$)/ $0.42(1)$ ($\text{Br}22$) for the anion, respectively.

It is interesting to compare **2** with complexes with methyl and tert-butyl substituents at the imidazolyliene moieties as they are discussed by Wärnmark et al.,¹⁷ in terms of the iron–carbon bond length (which is expected to correlate with the NHC donor strength) and the C–Fe–C bite angles. It turns out that isopropyl leads to similar bonding properties as in the methyl derivative (Table S1b in the Supporting Information). In contrast, the tert-butyl substituent by Wärnmark exhibits an enlarged geometric demand. This results in a significantly increased bond length. In Table S1b of the Supporting Information, we consider also a heteroleptic complex with four NHC donors bearing both **L1** and **L2**.²⁵ Again, the geometry and the bond length are comparable to **2**. The donor properties of the bis-NHC ligand are therefore similar with dipp (**L1**) and isopropyl (**L2**) substituents. In contrast, in complexes with **L3**, the iron–carbon bond is shortened in comparison to the discussed bis-NHC ligand.

As in the case of **1** and **2**, the structure of **3** and **4** was also proven by analysis of XANES and EXAFS measurements (cf. Figures S12 and S13 in the Supporting Information). The weak prepeaks verify the distorted octahedral geometry, and the edge position is consistent with other iron(II)–NHC complexes.^{23,26} To gain deeper information about the electronic structure of the investigated photosensitizers using hard X-ray methods and to provide the basis for future ultrafast X-ray measurements, core-to-core X-ray emission spectroscopy (CtC-XES, $K\beta_{1,3}$ emission),^{27–31} valence-to-core X-ray emission spectroscopy (VtC-XES, $K\beta_{2,5}$ emission),^{32–36} and high energy resolution

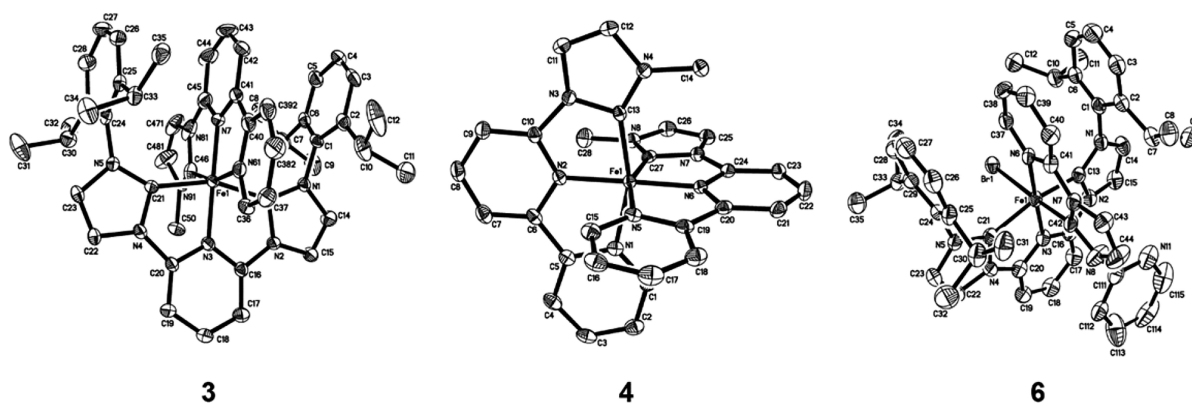


Figure 2. Molecular structures of **3**, **4**, and **6** with anisotropic displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level. Hydrogen atoms, anions, and solvent molecules are omitted for clarity. Also, for **3** and **6**, only one position of their disordered moieties is shown. Selected geometric parameters: **3** Fe–N3 1.900(3), Fe–N7 1.886(3), Fe–N61 1.948(4) Å, N3–Fe–N7 178.28(14)°; **4** Fe–N1 1.995(2), Fe–N2 1.892(2), Fe–N5 1.990(2), Fe–N6 1.895(2) Å, N2–Fe–N6 178.54(9)°; **6** Fe–N3 1.907(3), Fe–N6 1.988(3), Fe–Br 2.5158(7) Å, N3–Fe–N6 177.77(15)°.

Inorganic Chemistry

Article

fluorescence detected XANES (HERFD-XANES)^{37–40} were conducted with the solid compounds 1–4.

Starting with the spin state, which is effectively probed by CtC-XES,²⁸ Figure 3 shows the corresponding spectra.

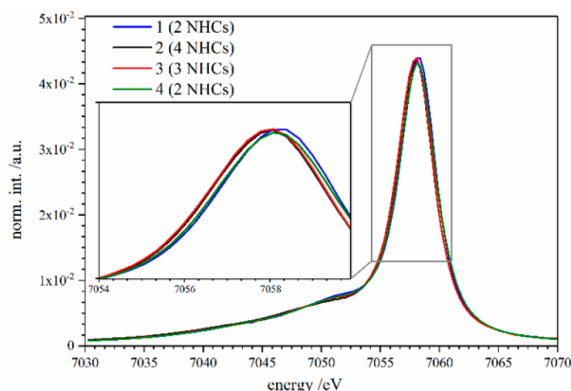


Figure 3. Experimental CtC-XES spectra of complexes 1–4.

Complexes 1–4 are clearly in a low-spin configuration (LS, $S = 0$), since the satellite ($K\beta'$) is not separated from the mainline ($K\beta_{1,3}$) and the intensity ratio between both signals ($K\beta':K\beta_{1,3}$) is small.²⁸ This observation is confirmed by the high resolution of the ^1H NMR features of 1–4, which excludes paramagnetism (see the Supporting Information for details).

Nevertheless, the mainline is redshifting from complexes 1 and 4 to 2 and 3. Since all complexes are in the Fe $3d^6$ LS configuration, this shift is interpreted following the known literature by alterations in metal–ligand covalency.^{27,28,31} Higher covalency leads to a lower energy position of the mainline as the $3d$ spin density is lowered.

According to the strong σ -donating properties of NHC ligands, an increasing number of such functionalities should have the same effect on the CtC-XES spectra. A corresponding

trend is indeed observed in Figure 3. The highest energy is found for 1 at 7058.3 eV, followed by 4 at 7058.2 eV. Both complexes are coordinated by two NHC donors. The redshift by 0.1 eV in 4 is a result of the decreased NHC bond length by 0.06 Å (cf. Table 1), causing a higher degree of metal–ligand covalency. The same effect causes the nearly identical main line energy of 2 (four Fe–carbene bonds) and 3 (three Fe–carbene bonds). In complex 3, one of the three Fe–carbene bonds is shortened by 0.05 Å compared to complex 2 (cf. Table 1).

The LUMO states of the complexes can be directly probed by iron K-edge HERFD-XANES spectroscopy (Figure 4).³⁹ In general, a well-resolved pre-edge feature A at around 7113.5 eV and two near-edge features B (at around 7119 eV) and C (at around 7123 eV) are observed. The lowest energy of pre-edge feature A is detected for 4 and the highest energy for 2. The prepeaks of 1 and 3 are found in between with the same energy. Near-edge feature B gains resolution and shifts to lower energies with increasing quantity of NHC functions. On the contrary, feature C shifts and evolves to lower energies with increasing quantity of pyridyl functions in the order $2 > 3 > 4 \geq 1$.

To understand the quantum mechanical origin of the HERFD-XANES features, TD-DFT XANES calculations using the TPSSH functional with an adjusted Hartree–Fock exchange of 12.5% were performed.⁴¹ With this approach, a very satisfactory agreement between experiment and theory is achieved for all compounds 1–4 (see Figure S14 in the Supporting Information). Especially for the features overlapping with the rising edge, this is very surprising, as such quasi-continuum states are typically not well described by local density approaches.⁴¹ In order to visualize the origin of the experimental observed features, ligand/element projected spectra were generated (see Figure S15 and Tables S4–S7 in the Supporting Information).⁴² In general, selection of localized ligand orbitals is demanding due to the delocalized character of the involved orbitals. Furthermore, due to the varying number of pyridyl and NHC functions, it is difficult to select defined Löwdin population values for all complexes (for details, see

Table 1. Physicochemical Properties of Complexes 1–5

#	HOMO (DFT) ^a (eV)	LUMO (DFT) ^a (eV)	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	$\lambda_{\text{MLCT,abs.}}^b$ [$\epsilon \times 10^{-4}$] nm [$\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$]	E_{red} (ligand based) (V)	E_{ox} ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$) (V)	number of NHC donors and their bond length by XRD [DFT] (nm)	$E_{\text{Prepeak (XANES)}}$ (eV)	ΔE_{ox} [ΔE_{red}] ^f (eV)
1 ^c	−10.40	−7.43	2.97	379 [0.84] 503 [0.98] 538 [0.86]	−1.89 ^c	0.56 ^c	2 × 1.995 [1.987]	7113.5	5.16 [−2.59]
2 ^c	−10.30	−7.04	3.26	392 [0.83] 458 [1.45]	−2.31 ^d	0.43 ^c	4 × 1.952 [1.972]	7113.9	5.02 [−2.08]
3	−10.26	−7.37	2.89	376 [0.55] 409 [0.64] 466 [0.52] 506 [0.50] 538 [0.53]	−1.93 ^c	0.46 ^c	1 × 1.939 [1.920] 2 × 1.972 [1.973]	7113.5	5.04 [−2.52]
4	−10.76	−7.91	2.85	419 [0.41] 508 [0.47] 557 [0.70]	−1.74 ^c −2.02 ^c	0.44 ^c	2 × 1.919 [1.932]	7113.3	5.04 [−2.71]
5 ^c	−11.07	−8.06	3.01	551 [1.14]	−1.64 ^c −1.80 ^c	0.72 ^c			5.31 [−2.86]

^adef2-TZVP with CP(PPP) on Fe, TPSSH (HF-exchange adjusted to 12.5%); for details, see the Supporting Information. ^bMost intensive MLCT absorptions. ^cReversible. ^dIrreversible. ^eSee ref 23 for details. ^fEnergy change by oxidation (ΔE_{ox}) and reduction (ΔE_{red}), respectively (DFT, def2-TZVP, TPSSH, SMD (acetonitrile)).

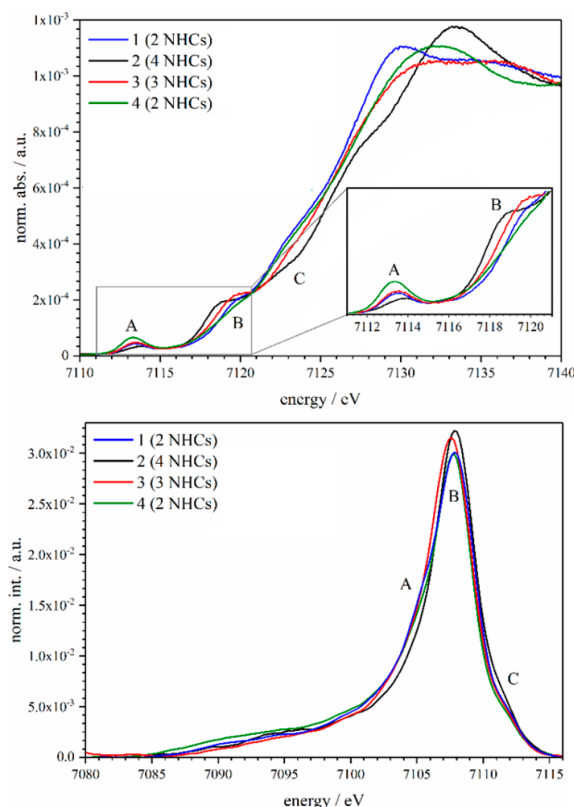


Figure 4. Experimental Fe K-edge HERFD-XANES spectra of complexes 1–4 (top) and experimental VtC-XES spectra of complexes 1–4 (bottom).

the Supporting Information). Nevertheless, the ligand/element projected spectra allow one to visualize the origin of the discussed spectral features.

For all compounds, pre-edge feature A consists mainly of Fe $1s \rightarrow e_g^*$ transitions located at the iron center (see the Supporting Information, Tables S4–S7, Figures S15 and S22). Additionally, transitions of Fe $1s$ to pyridyl/polypyridyl dominated acceptor orbitals contribute to the high energy side of A. Near-edge feature B is caused by a superposition of transitions to acceptor orbitals with NHC and pyridyl/polypyridyl character. Feature C is solely caused by transitions to acceptor orbitals with pyridyl/polypyridyl character. In order to substantiate the experimental XANES spectra (i.e., feature B is evolving with increasing quantity of NHC functions, and feature C is evolving with increasing quantity of pyridyl functions), the spectrum of the bis-terpy complex 5 was also calculated (see Figure S19 in the Supporting Information). The obtained features B and C clearly follow the postulated trends, since 5 exhibits the lowest calculated intensity of B and highest intensity of C.

Complementary to the LUMO states, the HOMO states can be investigated by VtC-XES. The experimental spectra are given in Figure 4 (bottom).³⁹ They are dominated by a main signal, which can be divided into three spectral regions A, B, and C. The maximum energy of main feature B is 7107.9 eV for 1 and 2 and shifts to 7107.7 eV for 4 and further to 7107.5 eV for 3. Feature B increases in intensity with increasing number of

NHC donors in the order $1 \leq 4 < 3 < 2$. The low energy shoulder A at around 7105.3 eV is least pronounced in complex 2 and rises with increasing amount of pyridyl functions in the order $2 < 3 < 4 < 1$. The high-energy feature C at around 7112 eV is typical for transitions from occupied Fe $3d$ states. These transitions are mostly independent of the coordinating ligands, which is in line with the identical intensity in all four complexes.³²

The full DFT VtC-XES spectra were calculated using the TPSSH functional with an adjusted Hartree–Fock exchange of 12.5%.⁴¹ As in the case of HERFD-XANES, theory and experiment agree very well (see Figure S14 in the Supporting Information). In order to account for the ligand selective nature of VtC-XES, element/ligand projected spectra were generated similar to the XANES part (for details, see Figure S15 and Tables S8–S11 in the Supporting Information).

Transitions from pyridyl/polypyridyl σ donor orbitals to Fe $1s$ mainly contribute to the low energy shoulder A, while main feature B originates from a superposition of NHC and pyridyl/polypyridyl σ/π donor orbitals (as an example, representative orbitals of 4 are shown in Figure 5 and representative orbitals of

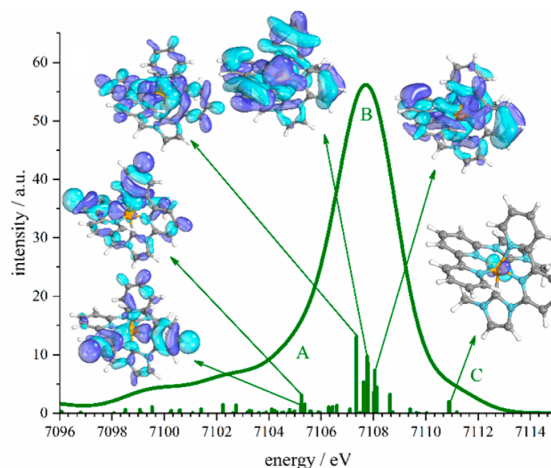


Figure 5. Calculated VtC-XES spectra of complex 4 and predominant molecular orbitals that contribute to the observed features A, B, and C.

1–3 are shown in Figures S16–S18 in the Supporting Information). For all complexes 1–4, the high energy feature C is solely caused by transitions of the iron centered ligand field t_{2g} orbitals (Fe $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, and $3d_{yz}$ corresponding to the HOMO, HOMO–1, and HOMO–2 states in Figure S21 in the Supporting Information) to the Fe $1s$. In order to reinforce the findings of the experimental part (i.e., that feature A is evolving with increasing quantity of pyridyl functions and feature B is evolving with increasing quantity of NHC functions), the VtC-XES spectrum of the bis-terpy complex 5 was calculated. The comparison of calculated VtC-XES spectra of 1–5 is shown in Figure S19 in the Supporting Information. The calculated features A and B of complex 5 clearly follow the postulated trends: 5 exhibits the highest calculated intensity of feature A and lowest intensity of feature B.

DFT HOMO and LUMO levels, which were obtained via calculating theoretical X-ray spectra as described above, are depicted in Figure 6. In addition, Figure 6 as well as Table 1

Inorganic Chemistry

Article

contain in addition physicochemical parameters, relevant for further ground state characterization in the following sections.

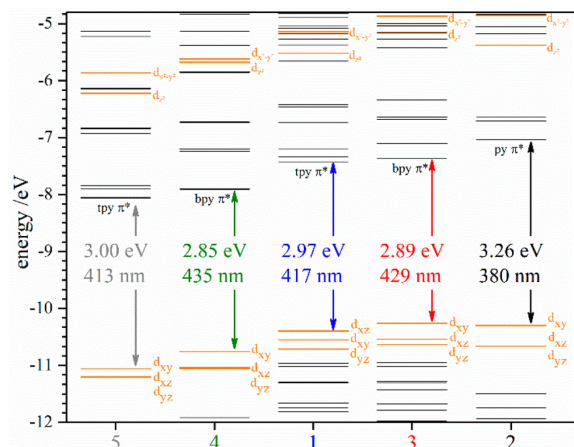


Figure 6. Molecular orbital levels of complexes 1–5 (def2-TZVP with CP(PPP) on Fe, TPSSh (HF-exchange adjusted to 12.5%; for details, see the [Supporting Information](#))). Theoretical HOMO–LUMO gaps are given in between the HOMO and LUMO of each complex. Levels with significant Fe 3d contribution are shown in orange. The predominant characters of LUMOs are given below each LUMO.

These gas phase DFT results based on the X-ray experiments allow several statements: (1) The theoretical LUMOs of complexes 1–5 are π^* type orbitals of the polypyridyl ligands and reflect their π -acceptor abilities, whereas the e_g^* levels (Fe $3d_z^2$ /Fe $3d_{x^2-y^2}$) are located at higher energies. Consequently, the LUMO of 2 has the highest energy, since the bis-NHC ligands are known for their poor π -acceptor properties ([Figure 6](#) and [Table 1](#)). Both 1 with a terpy function and 3 with a bipyridine (bipy) function in L3, respectively, show nearly the same LUMO energy, which is about 0.4 eV lower in comparison to 2. Here, the enlarged π -system of terpy in comparison to L3 results in a decreased LUMO energy. The homoleptic complex 4 shows a further decrease of the LUMO energy by about 0.5 eV, since the delocalization of the MO involves both ligands (see [Figure S22](#) in the [Supporting Information](#)). Hence, for 5, the lowest LUMO can be expected, which was confirmed by the calculations. (2) Following the VtC-XES results, the HOMO states are metal based and of t_{2g} character, in line with the predictions of the simplified MO model in [Figure 1](#). These levels are both influenced by the π -accepting abilities of the polypyridyl functions and the σ -donor abilities of the NHC ligands. The polypyridyl ligands decrease the energy of the HOMO levels due to more efficient π -backbonding interactions,⁴³ whereas the NHC ligands intuitively increase the HOMO energies by enhancing the electron density on the metal center.^{14,17} Indeed, HOMO energies of 1–5 increase with increasing number of NHC donor functions. Nevertheless, by comparing 1 and 4, which both have two NHC donors, the lower HOMO energy of 4 is likely the result of the better π -accepting capability of two ligands L3 compared to one terpy in 1.

Whereas VtC-XES and HERFD-XANES are excellent tools to investigate the electronic structure in the solid state, the solution electronic structure of the complexes was proven by electrochemical measurements. The redox potentials are

expected to represent the energies of the HOMO and LUMO levels, respectively, since the ionization potential is related to the HOMO energy corresponding to the Koopmans theorem, whereas the LUMO energy is a measure for the electron affinity.⁴⁴ The electrochemical measurements for 1–5 dissolved in acetonitrile show two separated transitions ([Figure 7](#)). At positive potentials, one-electron iron based oxidations

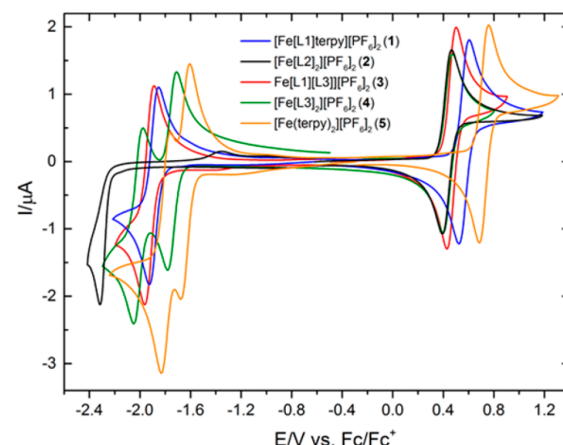


Figure 7. Cyclic voltammograms of complexes 1–5 in acetonitrile (scan rate: 100 mV/s).

were found (Fe(II) $\rightarrow$ Fe(III)). Their fully reversible behavior was proved by diagnostic criteria proposed by Nicholson^{45,46} and the Randles–Sevcik equation.^{47,48} (for details, see [Tables S13–S17](#) in the [Supporting Information](#)). Chronoamperometric investigations being fully reversible for this redox couple confirms this assumption.

At negative potentials, ligand based reductions occur. In the case of 4, it is assigned to L3, since two sets of waves were detected with one reversible transition for each ligand.⁴⁹ Consequently, in the case of 1, only one wave was recorded and two waves for complex 5, which can be attributed to the terpyridine majorities. Since 3 only bears one bipy function with ligand L3, a single one-electron transition with reversible behavior was detected. The tetra-NHC complex 2 instead shows no reversible transition. Due to the poor π -accepting properties of the NHC ligands, one irreversible transition at -2.3 V was found, which is in line with previous publications.¹⁷ The potentials of these reductions correlate with the energy of the LUMO levels, which are responsible for accepting an electron during reduction. For 4, the LUMO energy is much lower in comparison to 1 and 3 having nearly the same energy. In contrast, the LUMO level of 2 is much higher and the absence of a delocalized polypyridyl majority results in an irreversible reduction well separated from the other waves ([Figure 7](#)).

Comparison of the gas phase HOMO energy obtained by DFT calculations and applied in the X-ray spectra interpretation shows a particular discrepancy with the oxidation waves found in cyclic voltammetry measurements (cf. also [Figure 6](#)), as for example demonstrated by comparison of complexes 4 and 2: Both complexes show an identical oxidation potential of 0.47 V, but the gas phase DFT HOMO level of 4 is about 0.46 eV lower than that of 2. Actually, 4 should have a more positive redox potential compared to 2, as it was found for analogous

Inorganic Chemistry

Article

ruthenium complexes.²⁴ This issue is attributed to the solvation of the complexes, and can thus be compensated by inclusion of solvent effects into the calculations. The SMD solvation model was applied here,⁵⁰ which leads to shifted and less differentiated energy levels, while the relative HOMO–LUMO gaps stay almost unchanged (for details, see Figure S20 in the Supporting Information).

On the basis of DFT calculations with the SMD solvation model, the oxidation and reduction transition states were simulated by subtracting the energy of each low-spin Fe(II) complex from the corresponding energy of the oxidized low-spin Fe(III) ($S = 2$) and reduced Fe(I) ($S = 2$) complex, respectively, while the solvated ground state geometry was retained (ΔE_{ox} and ΔE_{red} ; cf. Table 1). In this approach, the experimental redox potentials can be correlated with these calculated energy differences. Both ΔE_{ox} (black) and ΔE_{red} (orange) are plotted in Figure 8. The corresponding redox

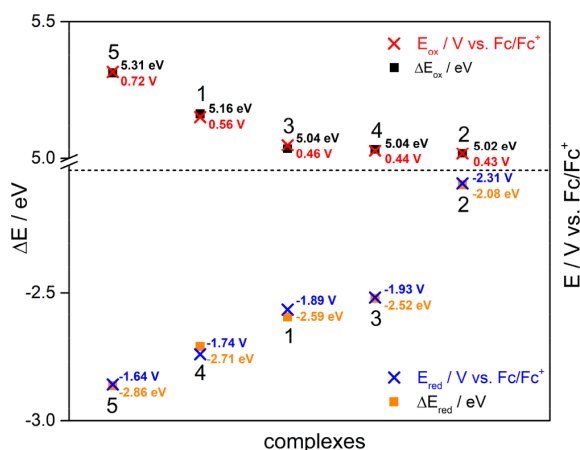


Figure 8. Energy changes by one-electron oxidation (top) and reduction (bottom) of complexes 1–5 (DFT, def2-TZVP, TPSSH, SMD (acetonitrile), retained ground state geometry of Fe(II)). The potentials obtained from electrochemistry are also shown (crosses). For each pair of values, the corresponding complex is indicated.

potentials by cyclic voltammetry are added for comparison (red and blue). These calculations indeed represent the experimental redox potentials very well (cf. Figure 8). Especially both 2 and 4 (top right) show the lowest energy change during oxidation, whereas 5 exhibits the highest ionization energy (cf. top left). In the same way, ΔE_{red} corresponds to the energetic order of the first reduction waves. Here, 2 shows the lowest energy gain due to reduction (bottom right) and 5 obviously has the highest electron affinity (bottom left).

Ground and Excited State Optical Spectroscopy. The optical ground state spectra of complexes 1–5 in acetonitrile represent the basis for the excited state characterization and photosensitizing properties. They are displayed in Figure 9.

All spectra show broad absorption bands from about 350 to 700 nm, which typically can be assigned to MLCT transitions. At smaller wavelengths below 350 nm, $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions occur.^{17,21,23} As a first approximation, the bathochromic shift of the lowest energy MLCT transitions in the order $5 \approx 4 > 1 \approx 3 > 2$ is a result of the decreasing energy of the LUMO levels.⁴⁹ As expected, for all complexes with polypyridyl functions, an enlarged integral absorption was found in the visible spectral

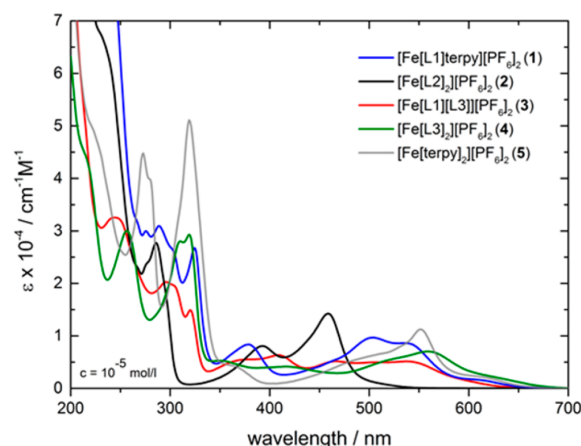


Figure 9. UV-vis spectra of complexes 1–5 measured in acetonitrile.

range in comparison to 2. This trend was also observed by Chung et al., who investigated a series of ruthenium complexes.²⁴ It is remarkable that 3 and 4 with the NHC ligand L3 also exhibit extended absorption bands from 400 to 650 nm. Their MLCT bands show a similar redshift as both terpy complexes 1 and 5 and are advantageous for the absorption of sun light.

In preparation for transient absorption measurements, spectroelectrochemical measurements of complexes 1–4 were performed for both the oxidation and reduction transitions. Detailed results of these experiments are shown in the Supporting Information. In all cases, several isosbestic points were involved in the spectral changes. In the case of complex 2, only the oxidation was accessible due to the absence of a reversible reduction wave (cf. Figure 7). In Figure 10, the resulting differential spectra are shown, which were obtained by subtracting the initial UV-vis spectrum from the corresponding spectrum at the reductive or oxidative end of the electrolysis. At the isosbestic points, the differential curves intersect the y-axis at zero. In accordance with the CV measurements, all oxidations were fully reversible after bulk electrolysis. In contrast, the reduced species of 1 and 3 with the bis-NHC ligand L1 were found to be unstable on a longer time scale. Here the formation of a consecutive product is likely, whereas reoxidation of double reduced 4 was possible with only slight amounts of byproducts (see the Supporting Information for details). Nevertheless, the isosbestic behavior during reduction of 1, 3, and 4 was taken as an indicator for the initial absence of side product formation.^{51,52} In all cases, both reduction and oxidation of the neutral complexes weakens the MLCT intensity due to a partial or respectively complete degradation of the appropriate chromophore.⁵² Instead, at wavelengths larger than around 580 nm, in both cases, new absorption bands appear. These are expected to have ligand-to-metal charge transfer (LMCT) character in the oxidized complex and ligand based $\pi^* \rightarrow \pi^*$ character in the reduced complex.^{51–53}

Excited state characterization typically starts with luminescence spectroscopy. Unfortunately, no MLCT emission is observed for complexes 1–5, which is in line with low-lying MC states acting as spin-traps providing an efficient non-radiative decay route (Figure 1). Therefore, the lifetime of the photophysical relevant MLCT states as the most prominent

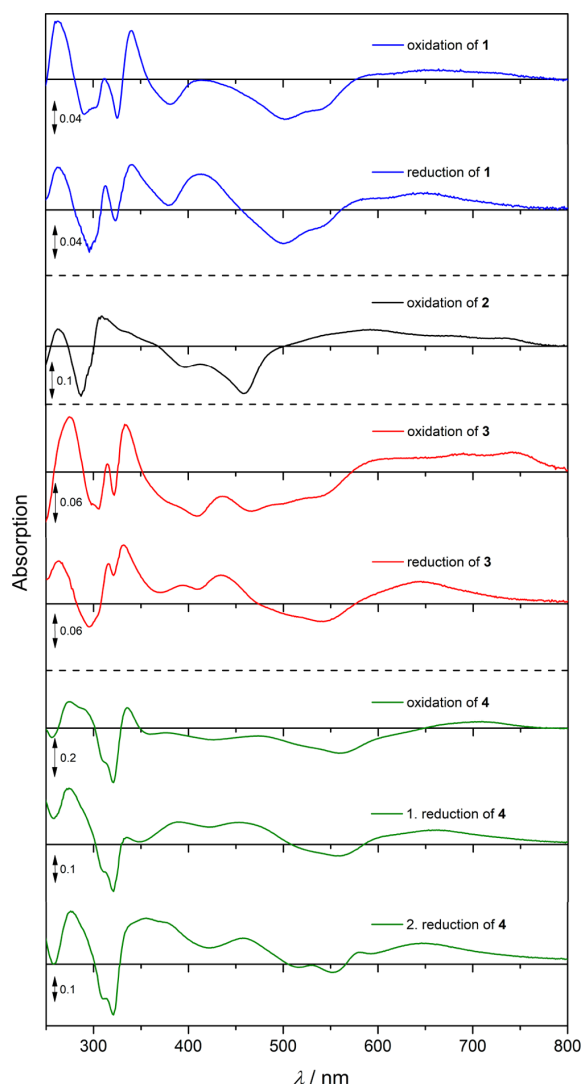


Figure 10. Spectroelectrochemical investigations of 1–4 measured in acetonitrile. Differential UV–vis spectra are shown (blue, 1; black, 2; red, 3; green, 4).

parameter of photosensitizing organometallic complexes could not be measured by time correlated single photon counting (TCSPC). Consequently, the photoinduced dynamics of the complexes $[\text{Fe}[\text{L1}]\text{terpy}][\text{BPh}_4]_2$ (1') and $[\text{Fe}[\text{L2}]_2][\text{BPh}_4]_2$ (2')⁵⁴ as well as of 3 and 4 are accessed by ultrafast pump–probe spectroscopy. The following discussion of the transient absorption spectra is ordered with respect to the number of NHC functionalities. Complexes 1 and 4 containing two NHC groups will be first considered, followed by complex 3 with three Fe–NHC groups and finally complex 2 with four carbene donors.

Starting with complex 4, Figure 11 shows the evolution of the absorption change ΔA in acetonitrile after optical excitation at 550 nm.

The transient spectra are dominated by a negative band with a spectral shape similar to the original absorption of the complex (cf. Figure 9), indicating that bleach of the ground

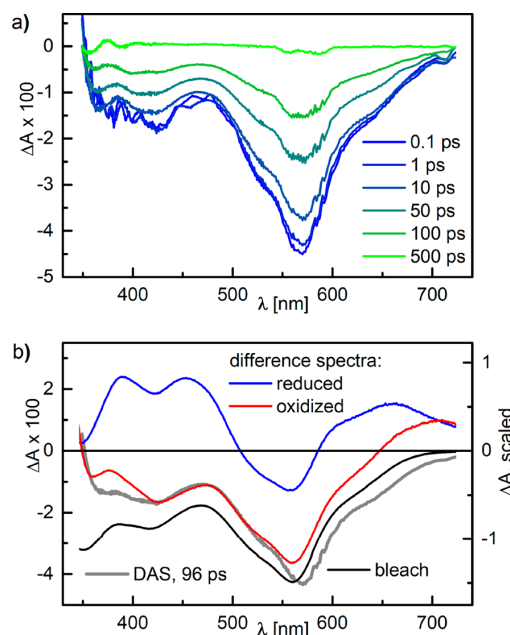


Figure 11. (a) Transient absorption spectra of 4 in acetonitrile at the specified delay times after optical excitation at 550 nm. (b) Decay associated amplitude spectrum (DAS, gray line, left scale) of the exponential decay with a time constant of 96 ps. The DAS is compared to the inverted ground state absorption reflecting the excitation induced bleach (black line) and to the difference spectra between the reduced respectively oxidized form and the original ground state. Bleach and difference spectra are scaled for optimal comparison.

state is responsible for most of the signal. The observed dynamics can be well fitted by a monoexponential decay with a time constant of 96 ps for the return to the electronic ground state. The decay associated spectrum (DAS) which is shown in the lower graph of Figure 11 corresponds to the difference between the spectra of the excited and ground state species. It is compared to the pure bleach and the difference spectra of the reduced and oxidized form with respect to the original form, as they are obtained from the spectroelectrochemical measurements (cf. Figure 10).

While the difference spectrum of the reduced species disagrees strongly with the DAS, the oxidized form seems to resemble the DAS at least in the green and blue spectral regions. However, it exhibits an absorption component in the red region, which is missing in the DAS. The similarities between the DAS and the difference spectrum of the oxidized form reflect the fact that in both cases an electron is removed from the metal based HOMO. Optical excitation of the Fe complexes should populate a MLCT state, since the LUMO is located at the ligands according to the ab initio calculations and X-ray measurements presented above. Transient absorption studies on other iron complexes found that population of MLCT states but also of MC states results in an absorption band in the spectral region around 350 nm.^{19,22} This fits to the absorption increase appearing at wavelengths below 380 nm (see Figure 11). MLCT states, however, exhibit typically also an excited state absorption (ESA) on the red side of the ground state bleach, which is missing here. This points to the population of a MC state and to the following relaxation scenario: After optical excitation of the singlet $^1\text{MLCT}$ state,

very fast intersystem crossing (ISC) to the $^3\text{MLCT}$ state and internal conversion to the MC high spin state occur within the time resolution of our pump–probe measurements. Then, the MC state relaxes back to the ground state with a lifetime of 96 ps. This kind of scenario was already reported for similar Fe complexes.^{14,17}

We observed this behavior also for the heteroleptic $[\text{Fe}(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$ complex **1'** containing two NHC groups as well. However, the MC state lifetime of 173 ps is nearly twice the value found in **4** (see Figure S39 in the Supporting Information). For the homoleptic complex **5** containing no NHC groups, Liu et al. found, again by transient absorption measurements, that the MC state is populated within 145 fs after optical excitation and exhibits a lifetime of 4 ns.¹⁷ In another work, a MC lifetime of even 5.3 ns was reported.⁴³ This is in line with the expectation that a destabilization of the MC state by NHC groups shortens its lifetime.

The transient absorption spectra of complex **3** containing three Fe-carbene groups are shown in Figure 12. They reveal

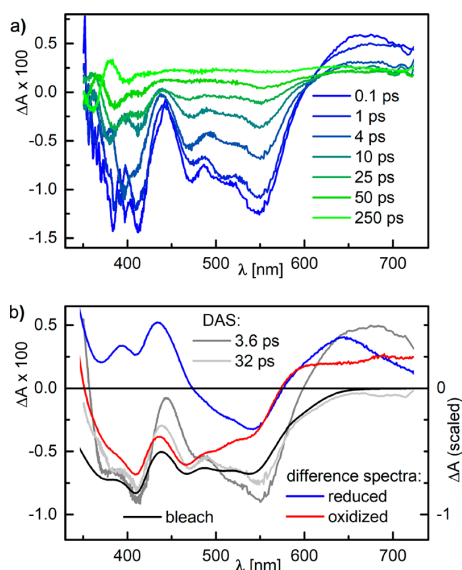


Figure 12. (a) Transient absorption spectra of **3** in acetonitrile at the specified delay times after optical excitation at 550 nm. (b) Decay associated amplitude spectra (DAS) of the two exponential components with decay times of 3.6 and 32 ps, respectively (left scale), in comparison to the bleach and the difference spectra between the reduced respectively oxidized form and the original ground state form (right scale). Bleach and difference spectra are scaled for optimal comparison.

photoinduced dynamics different from **1'** and **4**. The transient absorption is again dominated by the ground state bleach and its recovery. However, the recovery is substantially faster and an additional ESA component is observed at wavelengths above 620 nm, i.e., at the red side of the bleach. The ESA band has some similarities with the difference spectrum of the reduced form in this spectral region. This might indicate that the ESA band is related to an excess electron on the ligand and the involvement of charge transfer states. The absorption increase below 380 nm points again to population of MLCT and MC states.^{17,19} The dynamics can be fitted with a biexponential

decay, with the time constants being 3.6 and 32 ps. The DAS of the 32 ps decay resembles the inverse of the original absorption spectrum and reflects the return to the electronic ground state. The 3.6 ps component is similar to the bleach in the blue and green spectral regions with some extra absorption below 380 nm but contains the ESA band in the red. This points to charge transfer contributions, and such features have been already assigned to MLCT states in other Fe complexes.¹⁴ The 3.6 ps component therefore reflects the depopulation of the $^3\text{MLCT}$ state to the $^3/5\text{MC}$ state which relaxes subsequently back to the electronic ground state within 32 ps. The ISC from the optically populated $^1\text{MLCT}$ to the $^3\text{MLCT}$ state is again faster than our time resolution. The lifetime of 3.6 ps for the $^3\text{MLCT}$ state of **3** indicates that the coupling to the MC state is less efficient than in **1'** and **4**.

The relaxation dynamics of **3** discussed above is to some degree special, since for **3** the two sequential steps leading from the $^3\text{MLCT}$ to the MC state and from the latter to the ground state have both been observed. Thus, it provides strong evidence for the proposed sequential pathways.

The transient spectra of the tetra-carbene complex **2'** show also an ESA at the red side of the ground state bleach (see Figure S40 in the Supporting Information). The absorption change decays monoexponentially with a time constant of 8.1 ps, and the DAS represents a superposition of the ground state bleach and the ESA band. Because of the ESA feature, we attribute the observed dynamics to the depopulation of the $^3\text{MLCT}$ state, which has accordingly a lifetime of 8.1 ps. The $^3\text{MLCT}$ state relaxes most probably to the MC state. Since no features related to the MC state appear in the transient spectra, we assume that its lifetime is shorter than 8.1 ps. In this case, the population in the MC state is negligible and the observed dynamics seem to lead directly back to the electronic ground state. Such relaxation scenarios were already proposed for other Fe complexes with NHC ligands, which exhibit lifetimes between some and a few tens of picoseconds.^{19,20,22}

The results of these investigations are summarized in Figure 13. A clear correlation between the lifetime of the MLCT state and the number of the NHC donor functions was found: **2'** with four NHC donors exhibits a lifetime about twice as long compared to **3** with only three NHC donors. Furthermore, the lifetime of the MC state decreases with prolonged MLCT lifetime. This behavior is also known for other Fe complexes.¹⁷ Regardless of the unresolved MLCT relaxation in **1'** and **4** (both with two NHC donors), a shorter MLCT lifetime for **1'** in comparison to **4** can therefore be expected. This is in line with the faster MC relaxation for **4** due to the shorter bond length of the Fe-carbene bond (cf. Table 1) and the resulting increased ligand field splitting.

The discussed results also explain the catalytic experiments for complexes **1** and **2**, which have previously been reported.²³ Both complexes were found to be active photosensitizers in the photocatalytic water splitting with Pt nanoparticles as catalyst. The higher activity of **2** is caused by the longer MLCT lifetime, whereas the improved integral absorption of **1** seems to play a minor role. For further development, photoactive complexes should therefore combine these two factors, as was shown with complex **3** within this work.

CONCLUSIONS

The four homo- and heteroleptic complexes **1–4** (cf. Scheme 1) of Fe(II) containing both a polypyridyl unit and a NHC

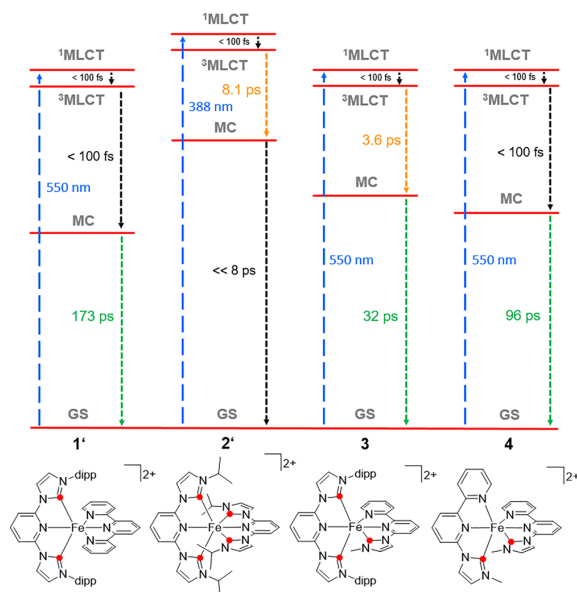


Figure 13. Photoinduced dynamics of **1'**, **2'**, **3**, and **4** (GS = ground state, blue: excitation wavelength).

donor function and with a total NHC number between two and four were investigated with respect to their structural, electronic, and excited state properties, as they could act as potential photosensitizers substituting noble metals.

Ground state characterization revealed an increased degree of iron–ligand covalency with a higher number of NHC functionalities by CtC-XES. The LUMO states were identified as mainly ligand π^* -pyridyl/polypyridyl states via HERFD-XANES spectroscopy in combination with TD-DFT calculations, while the HOMO states as probed by VtC-XES and DFT are built up by the metal $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, and $3d_{yz}$ states.

Following the approach of destabilizing MC, i.e., ligand field states by NHC donor ligands, a rising energy of the HOMO level energy was observed with an increasing number of Fe–carbene bonds. Unfortunately, the LUMO states follow this trend as well due to the reduced number of polypyridyl groups in the complexes with higher NHC count. Nonetheless, a redshift of the MLCT bands similar to complexes with polypyridyl ligands like terpy could be achieved in complexes **3** and **4**, which is important for sunlight harvesting applications.

In addition, electrochemical properties and electronic structure in solution have been proven by cyclic voltammetry and spectroelectrochemistry. Both methods were necessary to understand the investigations of the excited state properties by transient absorption spectroscopy. A clear correlation of the $^3\text{MLCT}$ lifetime with the number of NHC ligands was found. While with two NHC donors the $^3\text{MLCT}$ lifetime was below 100 fs (complexes **1** and **4**), it could be increased to 3.6 ps with three NHC functionalities (complex **3**). For the tetra-carbene complex **2**, the maximum $^3\text{MLCT}$ lifetime of 8.1 ps was observed, which is in agreement with the values for a similar complex published recently.¹⁷

Summarizing, with the present study, the concept of using NHC donors to avoid low-lying MLCT states in iron complexes was put on a systematic basis by investigating a row of NHC-poly(pyridyl)-Fe(II) complexes with a variable

count of NHC donors. A clear increase of the $^3\text{MLCT}$ lifetime with the number of NHC donors was found. Further trends of the physicochemical parameters could also be linked to the NHC number, and especially a thorough X-ray spectroscopic analysis could be provided that will serve as a basis for ultrafast X-ray measurements.⁵⁵

Future work has to focus on concepts to increase the number of carbene functions on the one hand. On the other, factors like octahedral symmetry optimization were not treated here, which are known to have a large impact.⁵⁶ Combining both aspects could potentially enable much higher $^3\text{MLCT}$ lifetimes.

EXPERIMENTAL SECTION

Synthesis. Reactions were carried out under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques. Solvents were dried over molecular sieves in a MBraun Solvent Purification System or distilled over sodium with benzophenone as an indicator in the case of THF, respectively. Solvents were degassed prior to use by standard procedures. All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich, TCI, or ACROS and used without further purification. NMR spectra were recorded using either a Bruker Avance 500 or Avance 300 device. IR spectra were recorded using a Bruker Vertex 70 with ATR equipment. Mass spectra (ESI) were recorded with a Waters Synapt G2 quadrupole – time-of-flight spectrometer. The solvent used is denoted for every substance.

The five-coordinated Fe(II) precursor $[\text{Fe}(\text{L}1)\text{Br}_2]$ with $\text{L}1 = 2,6\text{-bis}[3\text{-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-ylidene}]\text{pyridine}$ was synthesized according to literature procedures.^{23,57} $\text{L}1\text{-H}$ was synthesized by a procedure described elsewhere,⁵⁸ the synthesis of $1\text{-(2,2'-bipyridyl)-3-methyl-imidazolium iodide}$ $\text{L}3\text{-H}^{24}$ and $\text{L}4\text{-H}^{59}$ has been reported previously. Generation of free carbene ligands was performed by a literature method.⁶⁰

Synthesis of 3. $\text{L}3\text{-H}$ (0.5 mmol, 182 mg) was suspended in THF (10 mL) at -37°C . To this slightly yellow suspension, a solution of lithium bis(trimethylsilyl)amide (1 mol/L in THF, 0.5 mmol, 0.5 mL) was added dropwise. The suspension immediately cleared up while intensifying the yellow color. After 30 min, the cooling bath was removed. After another hour of stirring, the intensely red solution was added to a solution of $[\text{Fe}(\text{L}1)\text{Br}_2]$ (0.5 mmol in THF, 20 mL). After 24 h, the solvent was removed in vacuo. The dark red residue was dissolved in water (50 mL). After filtration, potassium hexafluorophosphate (4 equiv, 370 mg, 2.01 mmol) dissolved in a small amount of water was added to precipitate a purple powder. The precipitate was filtered off and washed with water. The solid was dissolved in DCM. After infusion of diethyl ether into this solution, purple crystals of **3** (316.7 mg, 0.284 mmol, 57%) were obtained. ^1H NMR (500 MHz, methylene chloride- d_2) δ = 8.51 (t, J = 8.2, 1H), 8.24 (d, J = 2.2, 2H), 8.09 (t, J = 8.7, 3H), 7.95 (td, J = 7.7, 1.5, 1H), 7.76 (d, J = 2.2, 1H), 7.49–7.45 (m, 2H), 7.41 (dd, J = 8.0, 0.9, 1H), 7.38 (ddd, J = 7.1, 5.5, 1.3, 1H), 7.12 (t, J = 7.8, 2H), 7.05 (dd, J = 8.0, 0.9, 1H), 6.98 (dd, J = 6.9, 2.2, 3H), 6.87 (dd, J = 7.9, 1.4, 2H), 6.77 (dd, J = 7.9, 1.4, 2H), 2.79 (s, 3H), 1.24 (dt, J = 13.3, 7.1, 2H), 0.94 (d, J = 6.7, 6H), 0.80 (p, J = 6.6, 2H), 0.75 (d, J = 6.7, 6H), 0.60 (dd, J = 6.6, 2.1, 12H). ^{13}C NMR (126 MHz, methylene chloride- d_2) δ (ppm) = 198.66, 197.46, 156.81, 155.22, 155.08, 153.68, 151.32, 145.23, 145.13, 141.68, 137.46, 137.02, 133.70, 131.25, 131.16, 127.80, 126.60, 125.18, 124.25, 124.09, 119.38, 117.18, 116.99, 108.63, 107.92, 66.22, 35.86, 28.49, 27.95, 27.04, 26.84, 24.16, 23.50, 15.66. HRMS (ESI) m/z 411.6906 0.5 $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{2+}$ (calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{53}\text{FeN}_9$, 823.3813).

Synthesis of 4. $\text{L}3\text{-H}$ (0.91 mmol, 348 mg) was suspended in THF (15 mL) at -18°C . Then, a lithium bis(trimethylsilyl)amide solution (1 mol/L in THF, 0.91 mmol, 0.91 mL) was added dropwise. The mixture was stirred for 45 min until the cooling bath was removed. Afterward, the mixture was stirred for another hour. The green/brownish solution was then filtered and added to a suspension of iron(II) bromide (0.445 mmol, 96 mg) in THF (30 mL). Upon addition, the color changed to purple. The reaction mixture was stirred for 17 h before removing the solvent under reduced pressure. The

purple residue was dissolved in water (20 mL) and filtered off. Potassium hexafluorophosphate (4 equiv, 1.78 mmol, 327 mg) was dissolved in a small amount of water and added to the purple solution. A purple solid precipitated, which was filtered off and was washed with water. The precipitate was recrystallized from acetone/chloroform to give purple crystals of **4** (305 mg, 0.373 mmol, 84%). ^1H NMR (500 MHz, acetone- d_6) δ (ppm) = 8.79 (dd, J = 8.0, 0.8, 2H), 8.74–8.72 (m, 2H), 8.58 (t, J = 8.1, 2H), 8.49–8.47 (m, 4H), 8.07 (ddd, J = 8.1, 7.6, 1.5, 2H), 7.47 (ddd, J = 5.5, 1.4, 0.8, 2H), 7.33 (ddd, J = 7.5, 5.6, 1.3, 2H), 7.24 (d, J = 2.2, 2H), 2.81 (s, 6H). ^{13}C NMR (126 MHz, acetone- d_6) δ (ppm) = 196.23, 159.44, 156.58, 156.39, 151.65, 139.54, 139.01, 128.26, 128.06, 124.68, 119.90, 118.93, 111.74, 79.21, 35.40. HRMS (ESI) m/z 264.0740 0.5 $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{2+}$ (calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{FeN}_8$ 528.1473).

Synthesis of 6. The synthesis of **6** was carried out similar to the synthesis of **3**. The raw product was dissolved in dichloromethane and was crystallized by diffusion diethyl ether into the deep red solution. Red crystals were obtained (yield: 49%). ^1H NMR (500 MHz, acetone- d_6) δ (ppm) = 8.86 (ddd, J = 5.8, 1.6, 0.7 Hz, 1H), 8.55 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 8.37 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 8.27 (ddd, J = 4.9, 1.9, 0.8 Hz, 1H), 7.84–7.74 (m, 2H), 7.58 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.50 (d, J = 2.1 Hz, 2H), 7.42 (dt, J = 8.2, 1.0 Hz, 1H), 7.36 (ddd, J = 7.6, 4.9, 1.0 Hz, 1H), 7.32 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.26 (ddd, J = 8.2, 7.4, 1.6 Hz, 1H), 7.06 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 6.99 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 2H), 6.78 (dd, J = 7.7, 1.5 Hz, 2H), 6.74 (dt, J = 7.8, 0.9 Hz, 1H), 6.30 (ddd, J = 7.3, 5.8, 1.3 Hz, 1H), 3.46 (h, 2H), 1.91 (h, 2H), 1.23 (d, J = 6.6 Hz, 6H), 0.98 (d, J = 6.7 Hz, 6H), 0.92 (dd, J = 7.6, 6.8 Hz, 12H). HRMS (ESI) m/z 404.6818 0.5 $[\text{M} - 2\text{Br}]^{2+}$, 888.2813 $[\text{M} - \text{Br}]^+$ (calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{FeN}_9\text{Br}$ 888.2800).

X-ray Crystallography. Pertinent crystallographic data for **3**, **4**, and **6** are summarized in Table S1a in the Supporting Information. All structures suffer from severe disorder of some or all solvent molecules; accordingly, these were treated with SQUEEZE.⁶¹ All data were collected on a Bruker AXS SMART APEX CCD diffractometer, graphite monochromator, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 130(2) \text{ K}$. Data collection $1.5^\circ < \Theta < 27.9^\circ$, data reduction, and absorption correction were performed with SAINT and SADABS.⁶² Full-matrix least-squares refinement⁶³ was based on F^2 . All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. All H atom positions were clearly derived from difference Fourier maps and then refined on idealized positions with $U_{\text{iso}} = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ or $1.5U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{methyl}})$ and C–H 0.95–1.00 $\text{\AA}$.

3. ($\text{C}_{49}\text{H}_{53}\text{FeN}_9$)(PF_6)₂ x Solv. 53557 reflections collected, 13594 independent, $R_{\text{int}} = 0.082$, 696 parameters, refinement converged at R1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.080; wR2(all data) = 0.221, Goof = 1.07, min/max. ΔF = 0.51/0.84 $\text{e/\AA}^3$. The pyridine and imidazole moieties with N81 and N61 are disordered over two sites with occupation factors of 0.5. There are 8 very severely disordered Et₂O and/or CH₂Cl₂ solvent molecules per sum formula that the type of solvent could not be determined unequivocally and thus no refinement with a reasonable model was possible. Accordingly, these structure parts were treated with SQUEEZE.⁶¹

4. ($\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{FeN}_8$)(PF_6)₂, acetone. 35923 reflections collected, 9023 independent, $R_{\text{int}} = 0.059$. The acetone solvent was severely disordered and treated with SQUEEZE. 500 parameters, refinement converged at R1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.054; wR2(all data) = 0.136, Goof = 1.043, min/max. ΔF = 0.52/0.67 $\text{e/\AA}^3$.

6. ($\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{BrFeN}_9$)(Br), 2.57 H₂O, 1.5 CH₂Cl₂. 98413 reflections collected, 12803 independent, $R_{\text{int}} = 0.117$. The CH₂Cl₂ solvent molecules were severely disordered and treated with SQUEEZE. The pyridine ring at N(8) is disordered over two sites with occupation factors of 0.525(6) (C111 ring) and 0.475(6) (C121 ring), respectively. The bromide anion is disordered over two positions Br21 and Br22 with occupation 0.58(1) and 0.42(1). Water O1 and O2 positions have occupation of 0.24(1) and 0.325(9). 634 parameters, refinement converged at R1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.069; wR2(all data) = 0.174, Goof = 0.975, min/max. ΔF = 0.42/0.96 $\text{e/\AA}^3$.

CCDC-1548839, 1548838, and 1548837 contain the supplementary crystallographic data for **3**, **4**, and **6**, respectively.

Electrochemistry. Cyclic and square-wave voltammograms at room temperature were performed with the PAR101 potentiostat from

Metrohm in MeCN/0.1 M $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$ ($c_{\text{analyt}} = 0.001 \text{ mol/L}$) with the following three-electrode arrangement: Pt working electrode (1 mm diameter), Ag/0.01 M AgNO₃, 0.1 M $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$ in MeCN as reference and Pt wire counter electrode. Ferrocene was added as internal standard after the measurements, and all potentials are referenced relative to the Fc/Fc⁺ couple. The cyclic and square-wave voltammograms were analyzed with the software NOVA version 1.10.5 from Metrohm. The interpretation of the voltammetric response was performed on the basis of the diagnostic criteria proposed by Nicholson^{45,46} and the Randles–Sevcik equation.^{47,48} In the case of **3**, it was not possible to determine the currents I_{pc} and I_{pa} with common baseline methods in an adequate manner. The ratio $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ was also conveniently calculated using the empirical method by Nicholson.⁶⁴

Spectroelectrochemical and coulometric experiments at room temperature were performed in an optically transparent electrochemical cell ($d = 4 \text{ mm}$, MeCN/0.1 M $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$ as supporting electrolyte) with a Pt gauze working electrode. During oxidations/reductions, spectral changes were recorded on a Varian Cary 50 spectrophotometer in the range 200–1100 nm. All measurements were carried out under argon atmosphere, with absolute and deoxygenated acetonitrile. Note: Diagnostic criteria slightly deviate from perfect reversible behavior, because solution resistances are not completely compensated by the electrochemical instrumentation.

UV–vis Spectroscopy. For all measurements, spectroscopy grade solvents from VWR were used. All measured solutions had a concentration of 10^{-5} mol/L . The absorption spectra were recorded with a PerkinElmer Lambda 45 double beam UV spectrophotometer. Quartz cuvettes by Hellma with a path length of 1 cm were used.

Ultrafast Pump–Probe Spectroscopy. Transient absorption spectra were recorded with a time resolution of 100 fs by a pump–probe setup based on a noncollinear optical parametric amplifier (NOPA) tuned to 550 nm for excitation and a white light continuum for probing.⁶⁵ The NOPA as well as the continuum generation are pumped by a Ti:sapphire laser system providing 160 fs long laser pulses at a repetition rate of 1 kHz and a center wavelength of 775 nm. The polarizations of the pump and the white light probe were set to magic angle, and the two beams were focused onto the sample to overlapping spots with diameters of approximately 300 and 100 μm , respectively. As sample served a degassed acetonitrile solution of the compounds filled in a fused silica cell with a thickness of 1 mm.

X-ray Spectroscopy. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) measurements were performed at beamline BM25A at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France). A Si(111) double crystal monochromator was used for the measurements at the Fe K-edge (7.112 keV). Energy calibration was performed with an iron foil. The experiments were carried out under ambient conditions. The solid samples were diluted in boron nitride as matrix and pressed into pellets. The spectra were recorded in transmission mode with ionization chambers filled with nitrogen. Several spectra were collected and merged to obtain a better signal-to-noise ratio. Details of the data analysis are given in the Supporting Information.

High-energy-resolution X-ray absorption and valence-to-core X-ray emission experiments were performed at beamline ID26 at the European Synchrotron Radiation Facility. All measurements were performed at 20 K in a He cryostat under vacuum conditions. The electron energy was 6.0 GeV, and the ring current varied between 180 and 200 mA. The measurements were carried out using two u35 undulators. The incident energy was selected using the (111) reflection from a double Si crystal monochromator. The energy calibration was performed using a Fe foil. The incident X-ray beam had a flux of approximately $2 \times 10^{13} \text{ photons}\cdot\text{s}^{-1}$ on the sample position. HERFD spectra were measured with an X-ray emission spectrometer in the horizontal plane.^{66,67} Sample, analyzer crystal, and photon detector (avalanche photodiode) were arranged in a vertical Rowland geometry. The Fe HERFD spectra at the K-edge were obtained by recording the intensity of the Fe $K\beta_{1,3}$ emission line as a function of the incident energy. The emission energy was selected using the (620) reflection of five spherically bent Ge crystal analyzers (with $R = 1 \text{ m}$) aligned at 80° Bragg angle. The total fluorescence yield (TFY) was

Inorganic Chemistry

Article

monitored by a photodiode installed at about 90° scattering angle and at 45° to the sample surface. During the XANES scans, the undulators were kept at a fixed gap and only the monochromator angle was changed.

Valence-to-core XES spectra were recorded off resonance at an excitation energy of 7300 eV in the range 7020–7130 eV, with a step width of 0.3 eV over the $K\beta_{2,5}$ emission line (7080–7130 eV). Spectra were normalized to the incident flux measured with an ionization chamber. The spectrometer energy was calibrated using the elastic line. Further details can be found in the [Supporting Information](#).

DFT Calculations. All gas phase calculations presented in this work were performed with the ORCA quantum chemistry package (version 3.0.3).⁶⁸ Unconstrained geometry optimization was performed using the TPSSh^{69,70} functional in conjunction with the RJCOSX approximation,⁷¹ the def2-TZVP basis set⁷² on all atoms, combined with the def2-TZVP/J auxiliary basis set^{73,74} and the atom-pairwise dispersion correction with the Becke–Johnson damping scheme (D3BJ).^{75,76} Crystal structures of the components were used as a starting point for complexes 1–4.

XAS TD-DFT,^{77,78} XES DFT,³⁴ and molecular orbital calculations were accomplished using a modified TPSSh functional, with an adjusted Hartree–Fock exchange⁴¹ of 12.5% (ScalHFX = 0.125) in conjunction with the RJCOSX approximation and the def2-TZVP basis set, combined with the def2-TZVP/J auxiliary basis set (with a special integration accuracy of 5) on all atoms except Fe, for which the expanded CP(PPP) basis set⁷⁹ (with a special integration accuracy of 7) was chosen. Dispersion corrections were taken into account via the atom-pairwise dispersion correction with the Becke–Johnson damping scheme (D3BJ). Both simulations were performed with a single point protocol on optimized structures, concerning significantly reduced errors in calculated VtC intensities, compared to crystal structures.³⁴

Optimized structures, single point energies, and MO levels in solution were calculated via the SMD module⁵⁰ on optimized structures using the TPSSh^{69,70} functional with the def2-TZVP basis set and the atom-pairwise dispersion correction with the Becke–Johnson damping scheme (D3BJ) with the ORCA quantum chemistry package (version 4.0.1).⁸⁰

All calculated TD-DFT XANES transitions were broadened by a 1.5 eV Gaussian (fwhm) and DFT VtC-XES transitions a 2.5 eV Gaussian (fwhm). Calculated TD-DFT XANES spectra were shifted by 151.5 eV. DFT VtC-XES spectra were shifted by 150.9 eV. Intrinsic bond orbitals⁸¹ were generated with the IBO-View program (version 20150427).⁸² Orbital populations were extracted via Löwdin reduced orbital population analysis (LROP).^{83,84}

■ ASSOCIATED CONTENT

● Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: [10.1021/acs.inorgchem.7b02624](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02624).

NMR spectra; details concerning spectroelectrochemistry, cyclic voltammetry, X-ray, and pump–probe measurements; information on computational studies (PDF)

Accession Codes

CCDC 1548837–1548839 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: matthias.bauer@uni-paderborn.de.

ORCID ●

Patrick Müller: [0000-0003-1103-4073](https://orcid.org/0000-0003-1103-4073)

Matthias Bauer: [0000-0002-9294-6076](https://orcid.org/0000-0002-9294-6076)

Author Contributions

[§]P.Z., L.B.: These authors contributed equally to the paper.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The ESRF (beamline ID26: Pieter Glatzel, Rafal Baran; beamline 25A: Germán Castro, Aida Serrano) is acknowledged for a provision of beamtime. Generous grants of computer time at the Paderborn Center for Parallel Computing PC2 is gratefully acknowledged. The German ministry Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) is kindly acknowledged for funding in the frame of the German–Swedish project SusChEmX (F.-Kz. 05K14PP1). Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) via the research unit FOR1405 (project TP5) and the collaborative research center SFB 652 is gratefully acknowledged. P.Z. thanks the Fonds der Chemischen Industrie for a Kekulé grant.

■ REFERENCES

- (1) Tinker, L. L.; McDaniel, N. D.; Bernhard, S. Progress towards solar-powered homogeneous water photolysis. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3328–3337.
- (2) Wang, M.; Na, Y.; Gorlov, M.; Sun, L. Light-driven hydrogen production catalysed by transition metal complexes in homogeneous systems. *Dalton Trans.* **2009**, 6458.
- (3) Gärtner, F.; Denurra, S.; Losse, S.; Neubauer, A.; Boddien, A.; Gopinathan, A.; Spannenberg, A.; Junge, H.; Lochbrunner, S.; Blug, M.; et al. Synthesis and Characterization of New Iridium Photosensitizers for Catalytic Hydrogen Generation from Water. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 3220–3225.
- (4) Goldsmith, J. I.; Hudson, W. R.; Lowry, M. S.; Anderson, T. H.; Bernhard, S. Discovery and High-Throughput Screening of Heteroleptic Iridium Complexes for Photoinduced Hydrogen Production. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7502–7510.
- (5) Tinker, L. L.; McDaniel, N. D.; Curtin, P. N.; Smith, C. K.; Ireland, M. J.; Bernhard, S. Visible Light Induced Catalytic Water Reduction without an Electron Relay. *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13*, 8726–8732.
- (6) Ajayakumar, G.; Kobayashi, M.; Masaoka, S.; Sakai, K. Light-induced charge separation and photocatalytic hydrogen evolution from water using RuII/PtII-based molecular devices: Effects of introducing additional donor and/or acceptor sites. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3955–3966.
- (7) Na, Y.; Wei, P.; Zhou, L. Photochemical Hydrogen Generation Initiated by Oxidative Quenching of the Excited Ru(bpy)₃ (2+) * by a Bio-Inspired 2Fe₂S Complex. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 10365–10368.
- (8) Tschierlei, S.; Karnahl, M.; Presselt, M.; Dietzek, B.; Guthmüller, J.; González, L.; Schmitt, M.; Rau, S.; Popp, J. Photochemical Fate: The First Step Determines Efficiency of H₂ Formation with a Supramolecular Photocatalyst. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3981–3984.
- (9) Du, P.; Schneider, J.; Jarosz, P.; Eisenberg, R. Photocatalytic Generation of Hydrogen from Water Using a Platinum(II) Terpyridyl Acetylide Chromophore. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7726–7727.
- (10) Du, P.; Schneider, J.; Jarosz, P.; Zhang, J.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R. Photoinduced electron transfer in platinum(II) terpyridyl acetylide chromophores: reductive and oxidative quenching and hydrogen production. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6887–6894.
- (11) Sun, Y.-Y.; Wang, H.; Chen, N.-Y.; Lennox, A. J. J.; Friedrich, A.; Xia, L.-M.; Lochbrunner, S.; Junge, H.; Beller, M.; Zhou, S.; et al. Efficient Photocatalytic Water Reduction Using In Situ Generated Knölker's Iron Complexes. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2340–2344.

- (12) Luo, S.-P.; Mejia, E.; Friedrich, A.; Pazidis, A.; Junge, H.; Surkus, A.-E.; Jackstell, R.; Denurra, S.; Gladiali, S.; Lochbrunner, S.; et al. Photocatalytic Water Reduction with Copper-Based Photosensitizers: A Noble-Metal-Free System. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 419–423.
- (13) Dixon, I. M.; Alary, F.; Boggio-Pasqua, M.; Heully, J.-L. The (N 4 C 2) 2- Donor Set as Promising Motif for Bis(tridentate) Iron(II) Photoactive Compounds. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13369–13374.
- (14) Liu, Y.; Persson, P.; Sundström, V.; Wärnmark, K. Fe N-Heterocyclic Carbene Complexes as Promising Photosensitizers. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1477–1485.
- (15) Pápai, M.; Vankó, G.; Rozgonyi, T.; Penfold, T. J. High-Efficiency Iron Photosensitizer Explained with Quantum Wavepacket Dynamics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2009–2014.
- (16) Dixon, I. M.; Khan, S.; Alary, F.; Boggio-Pasqua, M.; Heully, J.-L. Probing the photophysical capability of mono and bis-(cyclometallated) Fe(II) polypyridine complexes using inexpensive ground state DFT. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15898–15905.
- (17) Liu, Y.; Harlang, T.; Canton, S. E.; Chábera, P.; Suárez-Alcántara, K.; Fleckhaus, A.; Vithanage, D. A.; Göransson, E.; Corani, A.; Lomoth, R.; et al. Towards longer-lived metal-to-ligand charge transfer states of iron(II) complexes: an N-heterocyclic carbene approach. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6412.
- (18) Fredin, L. A.; Pápai, M.; Rozsályi, E.; Vankó, G.; Wärnmark, K.; Sundström, V.; Persson, P. Exceptional Excited-State Lifetime of an Iron(II)–N-Heterocyclic Carbene Complex Explained. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2066–2071.
- (19) Liu, L.; Duchanois, T.; Etienne, T.; Monari, A.; Beley, M.; Assfeld, X.; Haacke, S.; Gros, P. C. A new record excited state (3)MLCT lifetime for metalorganic iron(II) complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 12550–12556.
- (20) Duchanois, T.; Etienne, T.; Cebrián, C.; Liu, L.; Monari, A.; Beley, M.; Assfeld, X.; Haacke, S.; Gros, P. C. An Iron-Based Photosensitizer with Extended Excited-State Lifetime: Photophysical and Photovoltaic Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 2469–2477.
- (21) Duchanois, T.; Etienne, T.; Beley, M.; Assfeld, X.; Perpète, E. A.; Monari, A.; Gros, P. C. Heteroleptic Pyridyl-Carbene Iron Complexes with Tuneable Electronic Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 3747–3753.
- (22) Liu, Y.; Kjaer, K. S.; Fredin, L. A.; Chábera, P.; Harlang, T.; Canton, S. E.; Lidin, S.; Zhang, J.; Lomoth, R.; Bergquist, K.-E.; et al. A heteroleptic ferrous complex with mesoionic bis(1,2,3-triazol-5-ylidene) ligands: taming the MLCT excited state of iron(II). *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 3628–3639.
- (23) Zimmer, P.; Müller, P.; Burkhardt, L.; Schepper, R.; Neuba, A.; Steube, J.; Dietrich, F.; Flörke, U.; Mangold, S.; Gerhards, M.; et al. N-Heterocyclic Carbene Complexes of Iron as Photosensitizers for Light-Induced Water Reduction. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 1504–1509.
- (24) Kim, H.-M.; Jeong, D.; Noh, H. C.; Kang, Y. K.; Chung, Y. K. Manipulation of Absorption Maxima by Controlling Oxidation Potentials in Bis(tridentate) Ru(II) N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, *35*, 448–456.
- (25) Flörke, U.; Zimmer, P.; Bauer, M. CCDC 1584659: Experimental Crystal Structure Determination. DOI: [10.5517/ccdc.csd.cclq5z1x](https://doi.org/10.5517/ccdc.csd.cclq5z1x).
- (26) Ericson, F.; Honarfar, A.; Prakash, O.; Tatsuno, H.; Fredin, L. A.; Handrup, K.; Chabera, P.; Gordivska, O.; Kjaer, K. S.; Liu, Y.; et al. Electronic structure and excited state properties of iron carbene photosensitizers – A combined X-ray absorption and quantum chemical investigation. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *683*, 559–566.
- (27) Gamblin, S. D.; Urch, D. S. Metal K β X-ray emission spectra of first row transition metal compounds. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, *113*, 179–192.
- (28) Glatzel, P.; Bergmann, U. High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes—electronic and structural information. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 65–95.
- (29) Bergmann, U.; Glatzel, P. X-ray emission spectroscopy. *Photosynth. Res.* **2009**, *102*, 255–266.
- (30) Vankó, G.; Neisius, T.; Molnar, G.; Renz, F.; Karpati, S.; Shukla, A.; Groot, F. M. F. de. Probing the 3d spin momentum with X-ray emission spectroscopy: The case of molecular-spin transitions. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11647–11653.
- (31) Pollock, C. J.; Delgado-Jaime, M. U.; Atanasov, M.; Neese, F.; DeBeer, S. K β mainline X-ray emission spectroscopy as an experimental probe of metal-ligand covalency. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9453–9463.
- (32) Delgado-Jaime, M. U.; DeBeer, S.; Bauer, M. Valence-to-core X-ray emission spectroscopy of iron-carbonyl complexes: Implications for the examination of catalytic intermediates. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 15888–15897.
- (33) Smolentsev, G.; Soldatov, A. V.; Messinger, J.; Merz, K.; Weyhermüller, T.; Bergmann, U.; Pushkar, Y.; Yano, J.; Yachandra, V. K.; Glatzel, P. X-ray emission spectroscopy to study ligand valence orbitals in Mn coordination complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13161–13167.
- (34) Lee, N.; Petrenko, T.; Bergmann, U.; Neese, F.; DeBeer, S. Probing valence orbital composition with iron K β X-ray emission spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9715–9727.
- (35) Pollock, C. J.; DeBeer, S. Insights into the geometric and electronic structure of transition metal centers from valence-to-core X-ray emission spectroscopy. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2967–2975.
- (36) Pollock, C. J.; DeBeer, S. Valence-to-core X-ray emission spectroscopy: A sensitive probe of the nature of a bound ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5594–5601.
- (37) Westre, T. E.; Kennepohl, P.; DeWitt, J. G.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Solomon, E. I. A Multiplet Analysis of Fe K-Edge 1s $\rightarrow$ 3d Pre-Edge Features of Iron Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6297–6314.
- (38) de Groot, F. High-Resolution X-ray Emission and X-ray Absorption Spectroscopy. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1779–1808.
- (39) Bauer, M. HERFD-XAS and valence-to-core-XES: New tools to push the limits in research with hard X-rays? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13827–13837.
- (40) Atkins, A. J.; Bauer, M.; Jacob, C. R. The chemical sensitivity of X-ray spectroscopy: High energy resolution XANES versus X-ray emission spectroscopy of substituted ferrocenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 8095–8105.
- (41) Roemelt, M.; Beckwith, M. A.; Duboc, C.; Collomb, M.-N.; Neese, F.; DeBeer, S. Manganese K-edge X-ray absorption spectroscopy as a probe of the metal-ligand interactions in coordination compounds. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 680–687.
- (42) Delgado-Jaime, M. U.; DeBeer, S. Expedited analysis of DFT outputs: Introducing MOAnalyzer. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 2180–2185.
- (43) Jamula, L. L.; Brown, A. M.; Guo, D.; McCusker, J. K. Synthesis and characterization of a high-symmetry ferrous polypyridyl complex: Approaching the 5T₂/3T₁ crossing point for Fe(II). *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 15–17.
- (44) Zhan, C.-G.; Nichols, J. A.; Dixon, D. A. Ionization Potential, Electron Affinity, Electronegativity, Hardness, and Electron Excitation Energy: ? Molecular Properties from Density Functional Theory Orbital Energies. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4184–4195.
- (45) Nicholson, R. S.; Shain, I. Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706–723.
- (46) Heinze, J. Cyclovoltammetrie — die “Spektroskopie” des Elektrochemikers. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–840.
- (47) Randles, J. E. B. A cathode ray polarograph. Part II: The current-voltage curves. *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 327–338.
- (48) Scholz, F. *Electroanalytical methods: Guide to experiments and applications*, 2, rev. and extended ed.; Springer: Berlin, 2010.
- (49) Braterman, P. S.; Song, J. I.; Peacock, R. D. Electronic absorption spectra of the iron(II) complexes of 2,2'-bipyridine, 2,2'-bipyrimidine, 1,10-phenanthroline, and 2,2': 6',2'-terpyridine and their reduction products. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 555–559.

- (50) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- (51) Damrauer, N. H.; McCusker, J. K. Ultrafast Dynamics in the Metal-to-Ligand Charge Transfer Excited-State Evolution of [Ru(4,4'-diphenyl-2,2'-bipyridine) 3] 2^{+} . *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8440–8446.
- (52) Monat, J. E.; McCusker, J. K. Femtosecond Excited-State Dynamics of an Iron(II) Polypyridyl Solar Cell Sensitizer Model. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4092–4097.
- (53) Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Kalyanasundaram, K. Enhanced intensities of the ligand-to-metal charge-transfer transitions in ruthenium(III) and osmium(III) complexes of substituted bipyridines. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9607–9612.
- (54) **1'** and **2'** differ from **1** and **2**, respectively, only by the counterion.
- (55) Lemke, H. T.; Bressler, C.; Chen, L. X.; Fritz, D. M.; Gaffney, K. J.; Galler, A.; Gawelda, W.; Haldrup, K.; Hartsock, R. W.; Ihee, H.; et al. Femtosecond X-ray absorption spectroscopy at a hard X-ray free electron laser: Application to spin crossover dynamics. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 735–740.
- (56) Mengel, A. K. C.; Förster, C.; Breivogel, A.; Mack, K.; Ochsmann, J. R.; Laquai, F.; Ksenofontov, V.; Heinze, K. A heteroleptic push-pull substituted iron(II) bis(tridentate) complex with low-energy charge-transfer states. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 704–714.
- (57) Danopoulos, A. A.; Tsoareas, N.; Wright, J. A.; Light, M. E. N-Heterocyclic Pincer Dicarbene Complexes of Iron(II): C-2 and C-5 Metalated Carbenes on the Same Metal Center. *Organometallics* **2004**, *23*, 166–168.
- (58) Danopoulos, A. A.; Tulloch, A. A. D.; Winston, S.; Eastham, G.; Hursthouse, M. B. Chelating and 'pincer' dicarbene complexes of palladium; synthesis and structural studies. *Dalton Trans.* **2003**, 1009–1015.
- (59) Chen, J. C. C.; Lin, I. J. B. Palladium Complexes Containing a Hemilabile Pyridylcarbene Ligand. *Organometallics* **2000**, *19*, 5113–5121.
- (60) McGuinness, D. S.; Gibson, V. C.; Steed, J. W. Bis(carbene)-pyridine Complexes of the Early to Middle Transition Metals: Survey of Ethylene Oligomerization and Polymerization Capability. *Organometallics* **2004**, *23*, 6288–6292.
- (61) Spek, A. L. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
- (62) SMART (version 5.63), SAINT (version 6.02); Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2002.
- (63) Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- (64) Nicholson, R. S. Semiempirical Procedure for Measuring with Stationary Electrode Polarography Rates of Chemical Reactions Involving the Product of Electron Transfer. *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 1406.
- (65) Riedle, E.; Beutler, M.; Lochbrunner, S.; Piel, J.; Schenkl, S.; Spörlein, S.; Zinth, W. Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **2000**, *71*, 457–465.
- (66) Swarbrick, J. C.; Skyllberg, U.; Karlsson, T.; Glatzel, P. High energy resolution X-ray absorption spectroscopy of environmentally relevant lead(II) compounds. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10748–10756.
- (67) de Groot, F. M. F.; Krisch, M. H.; Vogel, J. Spectral sharpening of the Pt L edges by high-resolution x-ray emission. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *66*, 621.
- (68) Neese, F. The ORCA program system. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- (69) Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Tao, J.; Perdew, J. P. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129.
- (70) Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Tao, J.; Perdew, J. P. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129–12137.
- (71) Neese, F.; Wennmohs, F.; Hansen, A.; Becker, U. Efficient, approximate and parallel Hartree–Fock and hybrid DFT calculations. A 'chain-of-spheres' algorithm for the Hartree–Fock exchange. *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109.
- (72) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- (73) Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- (74) Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- (75) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- (76) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- (77) DeBeer George, S.; Petrenko, T.; Neese, F. Prediction of iron K-edge absorption spectra using time-dependent density functional theory. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12936–12943.
- (78) DeBeer George, S.; Petrenko, T.; Neese, F. Time-dependent density functional calculations of ligand K-edge X-ray absorption spectra. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 965–972.
- (79) Neese, F. Prediction and interpretation of the ^{57}Fe isomer shift in Mössbauer spectra by density functional theory. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 181–192.
- (80) Neese, F. Software update: The ORCA program system, version 4.0. *Wiley Interdiscip. Rev.-Comput. Mol. Sci.* **2017**, *2*, e1327.
- (81) Knizia, G. Intrinsic Atomic Orbitals: An Unbiased Bridge between Quantum Theory and Chemical Concepts. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4834–4843.
- (82) Knizia, G. *iboview*; <http://www.iboview.org>.
- (83) Atkins, P. W.; Friedman, R. S. *Molecular quantum mechanics*, 5th ed.; Oxford Univ. Press: Oxford, U.K., 2011.
- (84) *Reviews in computational chemistry*; John Wiley & Sons; WILEY-VCH: New York, 2001; Vol. 17.

The Connection between NHC Ligand Count and Photophysical Properties in Fe(II) Photosensitizers: An Experimental Study: Supporting Information

Content

Spectra	1
Crystal Structures	9
EXAFS Spectroscopy.....	12
Data Analysis.....	12
Results	13
X-ray spectroscopy.....	15
DFT and TD-DFT Calculations	15
Electrochemistry and Spectroelectrochemistry	70
Analysis of 1.....	70
Analysis of 2.....	71
Analysis of 3.....	72
Analysis of 4.....	77
Ultrafast pump-probe spectroscopy	84
Transient absorption spectra of complexes 1' and 2'	84
References	86

Spectra

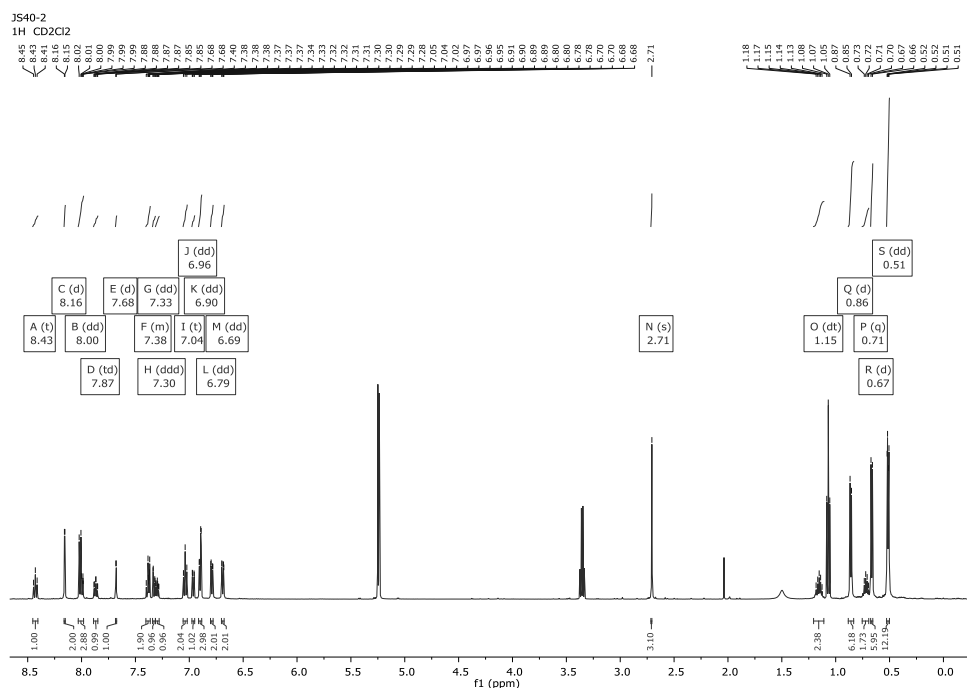


Figure S1. ¹H-NMR of **3** in CD₂Cl₂.

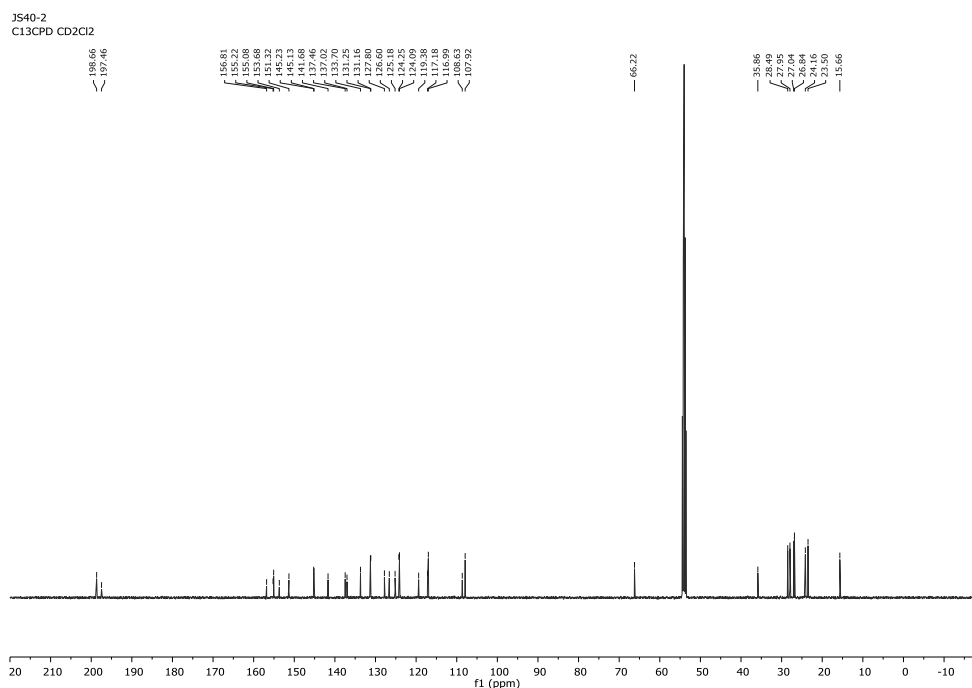


Figure S2. ^{13}C -NMR of **3** in CD_2Cl_2 .

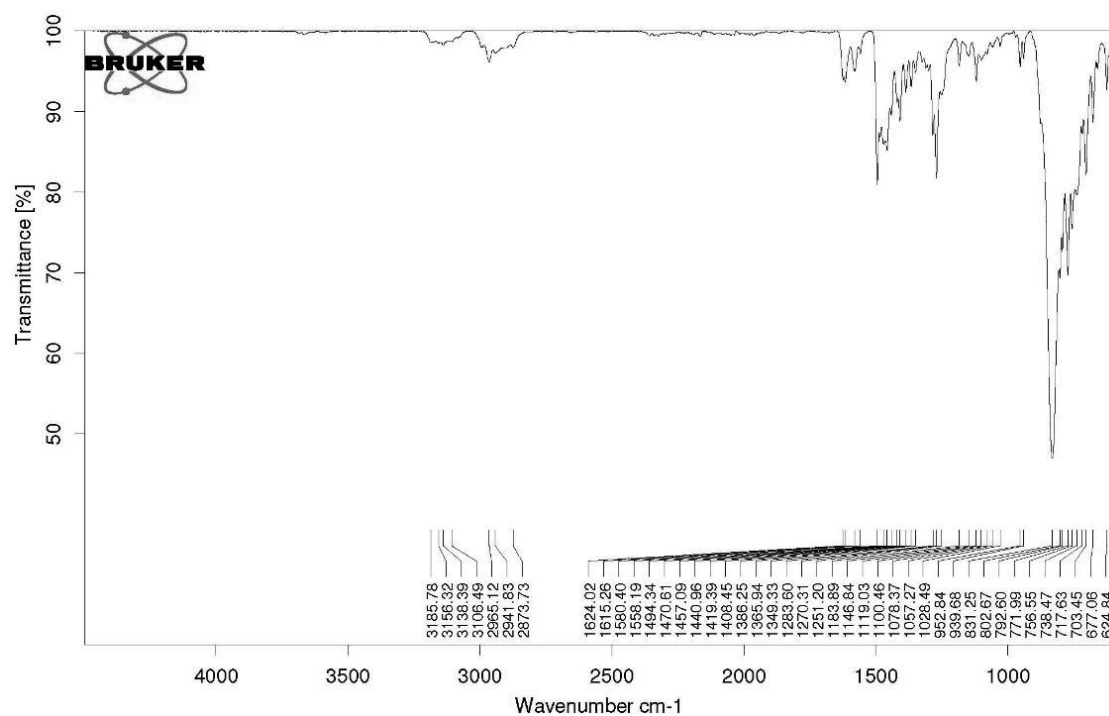


Figure S3. ATR-IR of **3**.

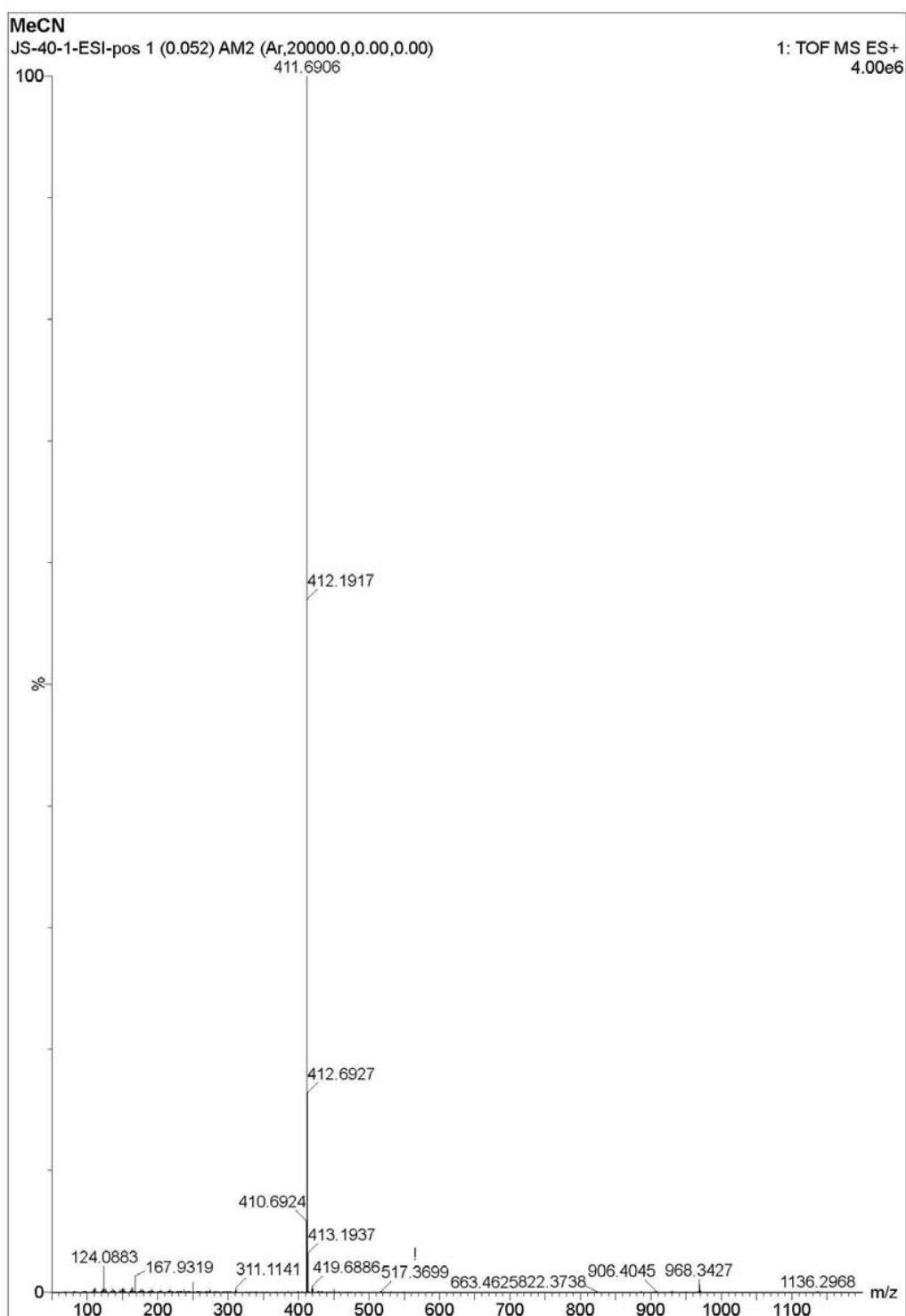


Figure S4. ESI-MS of **3** in CH₃CN.

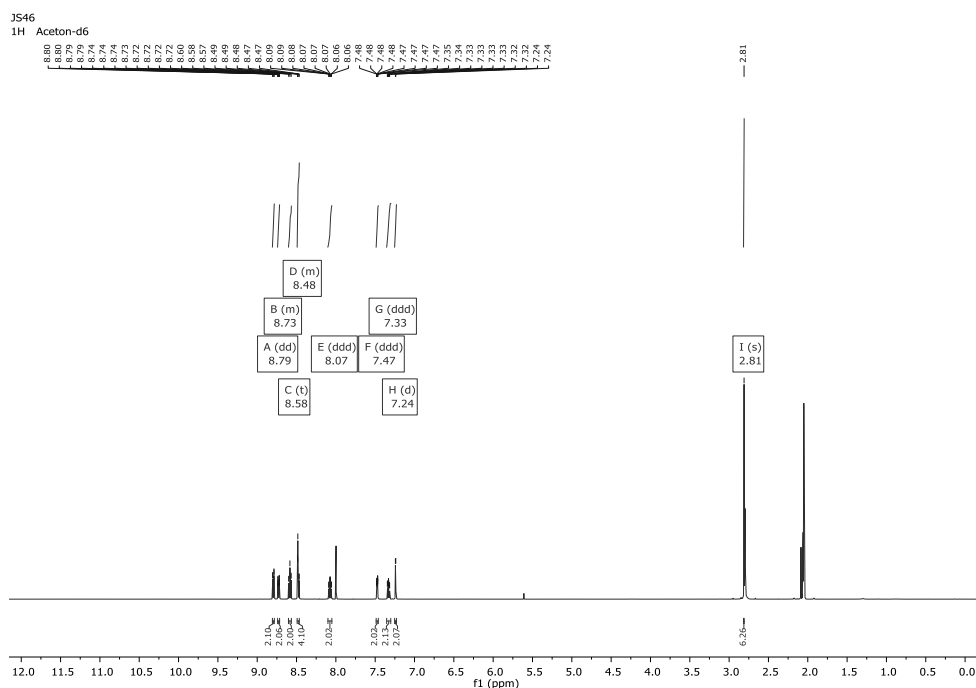


Figure S5. ^1H -NMR of **4** in acetone- d_6 .

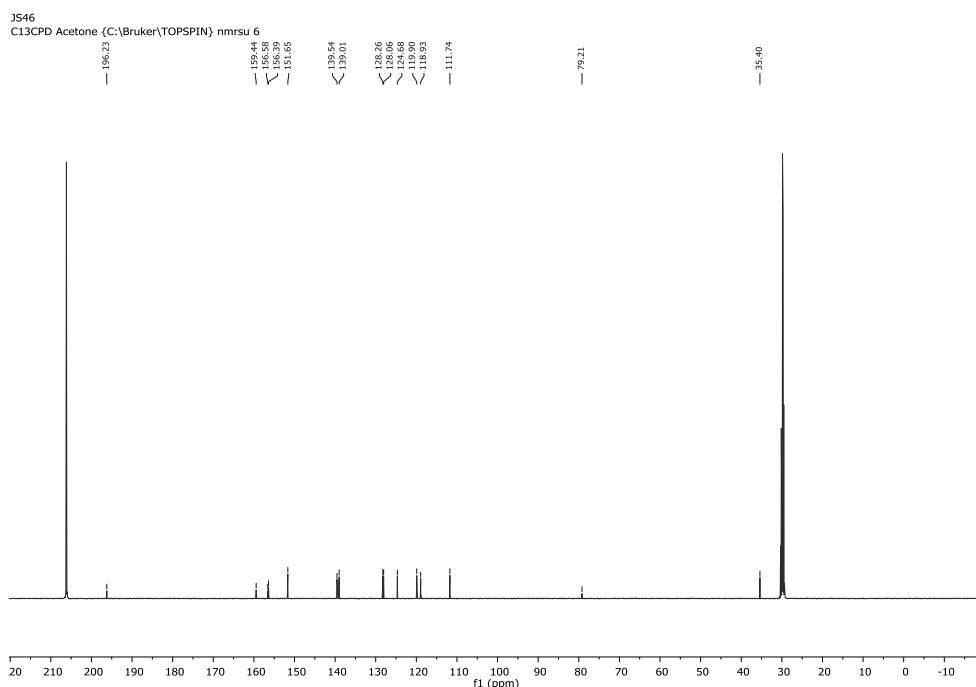


Figure S6. ^{13}C -NMR of **4** in acetone- d_6 .

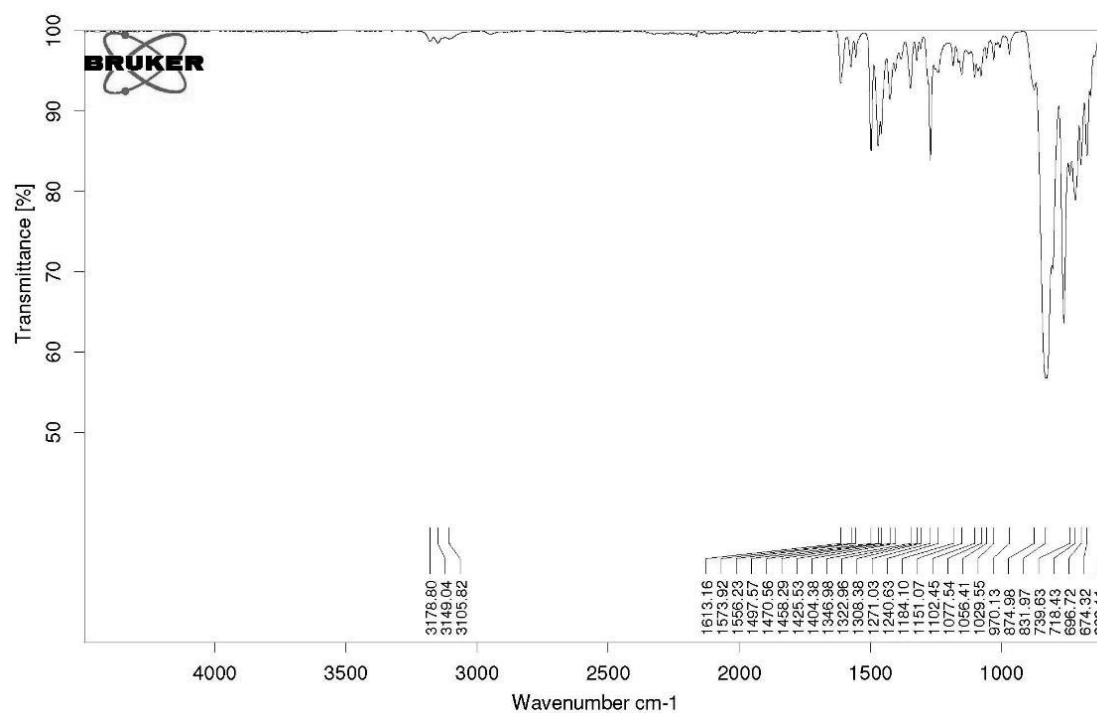


Figure S7. ATR-IR of 4.

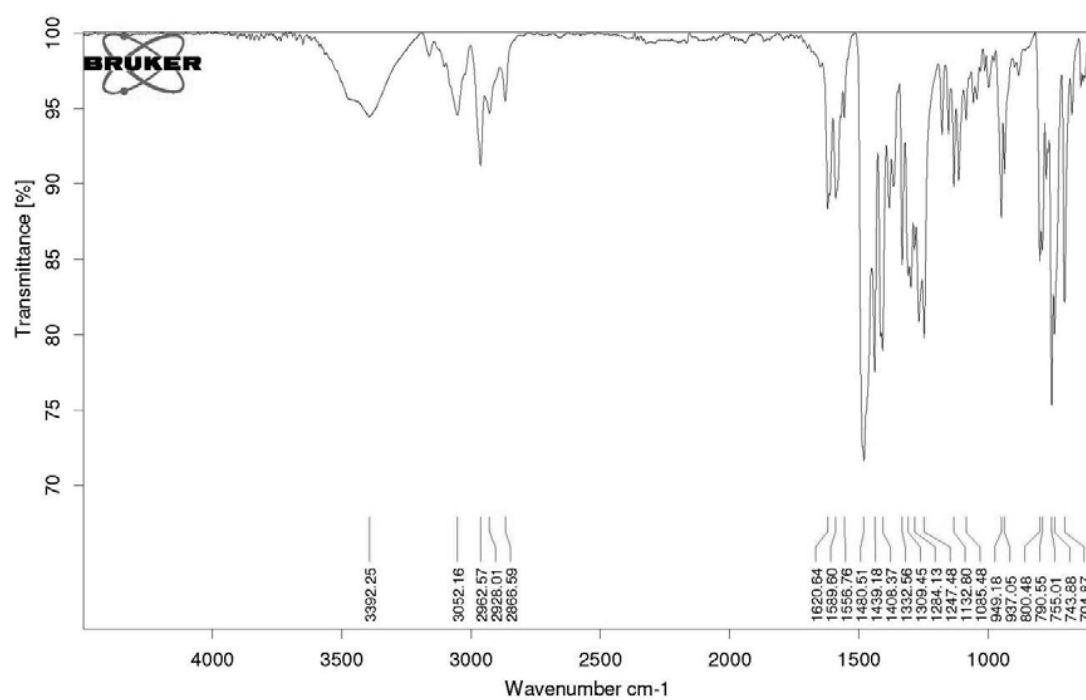


Figure S8. ATR-IR of 6.

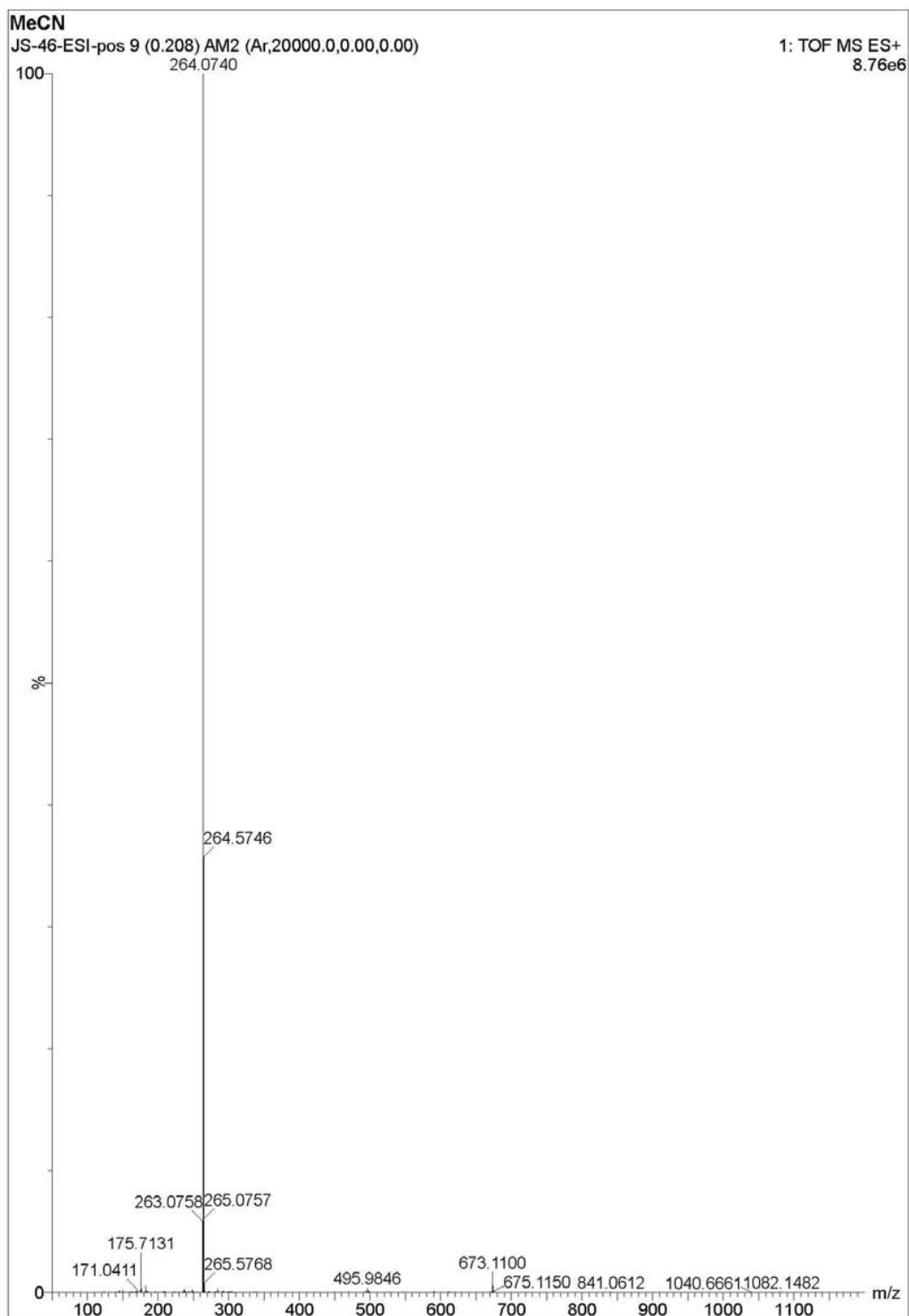


Figure S9. ESI-MS of **4** in CH₃CN.

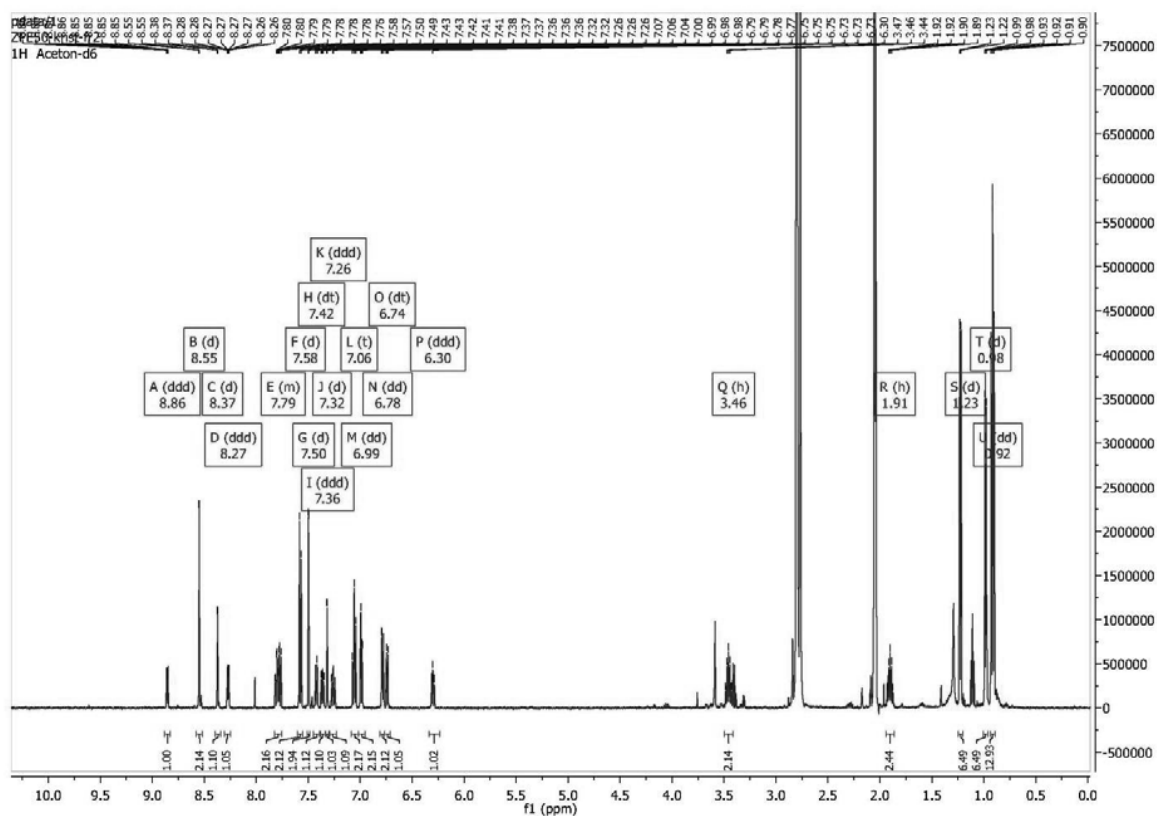


Figure S10. ¹H-NMR of **6** in acetone-d₆.

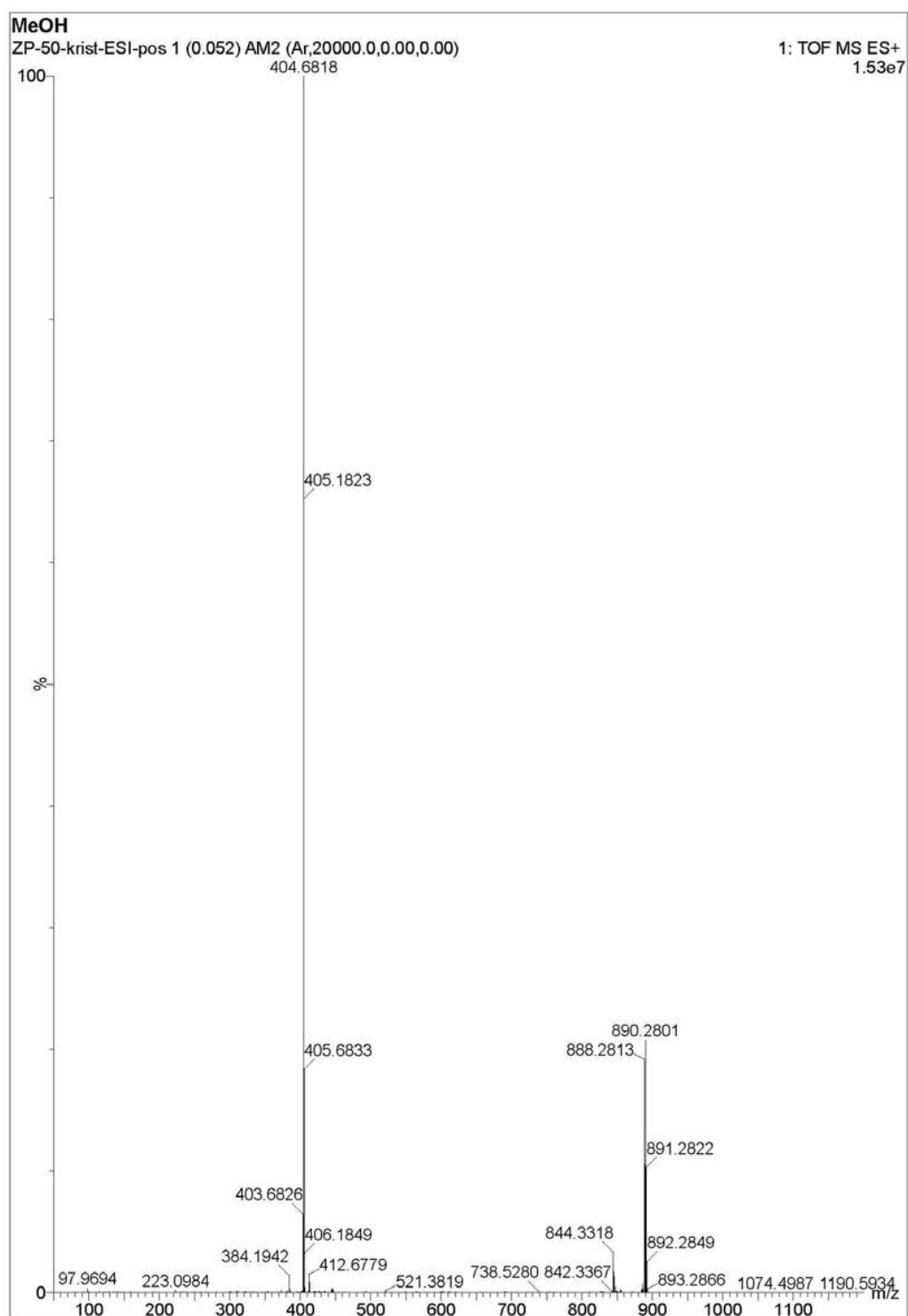


Figure S11. ESI-MS of **6** in CH₃CN.

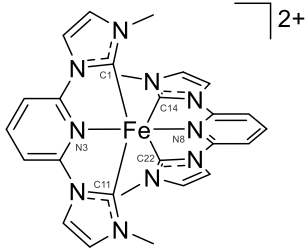
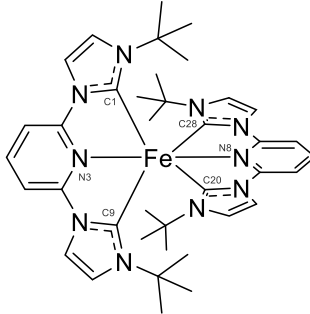
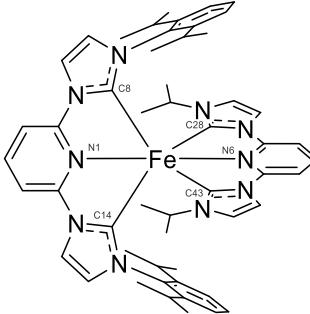
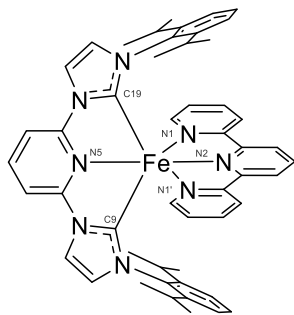
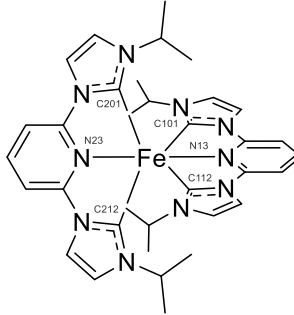
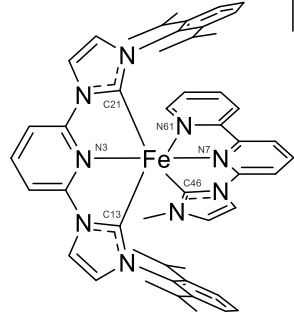
Crystal Structures

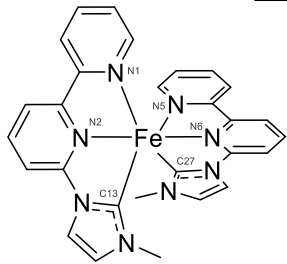
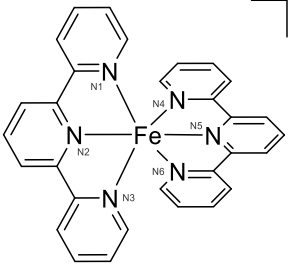
Table S1a. Crystallographic data for **3**, **4**, **6**.

	3	4	6
formula weight	1113.8 [#]	934.5	1143.4
crystal system	monoclinic	monoclinic	orthorhombic
space group	<i>C</i> 2/c	<i>P</i> 2 ₁ /n	<i>P</i> bca
<i>a</i> [Å]	40.556(6)	11.8308(14)	23.363(3)
<i>b</i>	15.059(2)	25.468(3)	17.913(2)
<i>c</i>	22.295(3)	12.5915(15)	25.657(3)
β [°]	123.282(7)	93.892(3)	
<i>V</i> [Å ³]	11383(3)	3785.2(8)	10737(2)
<i>Z</i>	8	4	8
<i>F</i> (000)	4592 [#]	1904	4694
crystal size [mm ³]	0.47 x 0.38 x 0.10	0.32 x 0.31 x 0.27	0.48 x 0.29 x 0.20

[#] calculated for sum formula without solvent molecules

Table S1b. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for reference complexes **A**¹, **B**¹ and **C**², **1**³, **2**³, **3**, **4** and **5**⁴.

					
A		B		C	
Fe-C1	1.966(3)	Fe-C1	2.104(3)	Fe-C8	1.950(3)
Fe-N3	1.919(3)	Fe-N3	1.936(3)	Fe-N1	1.912(2)
Fe-C11	1.965(3)	Fe-C9	2.083(3)	Fe-C14	1.946(3)
Fe-C14	1.965(3)	Fe-C20	2.088(3)	Fe-C28	1.945(3)
Fe-N8	1.930(3)	Fe-N8	1.941(2)	Fe-N6	1.904(2)
Fe-C22	1.970(3)	Fe-C28	2.108(2)	Fe-C43	1.951(3)
C1-Fe-C11	158.6(2)	C1-Fe-C9	158.2(1)	C28-Fe-C43	159.22(13)
C14-Fe-C22	158.0(2)	C20-Fe-C28	157.8(1)	C8-Fe-C14	159.17(13)
					
1		2		3	
Fe-C19	1.993(4)	Fe-C112	1.946(4)	Fe-C21	1.972(4)
Fe-N5	1.922(3)	Fe-N13	1.917(3)	Fe-N3	1.900(3)
Fe-C9	1.997(4)	Fe-C101	1.950(4)	Fe-C13	1.971(4)
Fe-N1	1.952(2)	Fe-C201	1.960(4)	Fe-C46	1.939(4)
Fe-N2	1.866(4)	Fe-N23	1.913(3)	Fe-N7	1.886(3)
Fe-N1'	1.952(2)	Fe-C212	1.951(4)	Fe-N61	1.948(4)
N1-Fe-N1'	162.92(16)	C201-Fe-C212	158.17(17)	C21-Fe-C13	158.63(15)
C19-Fe-C9	158.64(17)	C112-Fe-C101	158.23(16)	C46-Fe-N61	160.89(16)

			
4		5	
Fe-N1	1.995(2)	Fe-N1	1.99(1)
Fe-N2	1.892(2)	Fe-N2	1.89(1)
Fe-C13	1.922(3)	Fe-N3	1.95(1)
Fe-N5	1.990(2)	Fe-N4	1.97(1)
Fe-N6	1.895(2)	Fe-N5	1.89(1)
Fe-C27	1.916(3)	Fe-N6	1.97(1)
N1-Fe-C13	160.75(10)	N1-Fe-N3	162.2(5)
N5-Fe-C27	160.62(10)	N4-Fe-N6	160.5(5)

EXAFS Spectroscopy

Data Analysis

Data analysis started with background absorption removal from the experimental absorption spectrum by subtracting a Victoreen-type polynomial.⁵⁻⁸ The first maximum of the first derivative was set as E_0 . Afterwards the smooth part of the spectrum, corrected for pre-edge absorption, was determined by use of a piecewise polynomial which was adapted in a way that the low- R components of the resulting Fourier transform were minimal. The background subtracted spectrum was divided by its smooth part and then the photon energy was converted to photoelectron wavenumbers k . The resulting $\chi(k)$ was weighted with k^3 and Fourier transformed using a Hanning function window. According to the curved wave formalism data analysis was performed in k -space using the EXCURV98^{9,10} program which calculates the EXAFS functions according to a formulation in terms of radial distribution functions:

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2(k) F_j(k) \int P_j(r_j) \frac{e^{-2r_j/\lambda}}{kr_j^2} \sin[2kr_j + \delta_j(k)] dr_j \quad (1)$$

To calculate the theoretical spectra XALPHA phase and amplitude functions^{9,10} were used and the mean free path of the scattered electrons was calculated from the imaginary part of the potential (VPI set to -4.00). Additionally a correction for the inner potential E_f was introduced to adjust the phase differences of the experimental and theoretical EXAFS functions.

The quality of the applied least-square fit is determined by the R -factor, which represents the percentage disagreement between experiment and theory and takes into account systematic and random errors according to:^{11,12}

$$R = \sum_i^N \frac{k_i^n}{\sum_j^N k_j^n} \frac{|\chi_j^{exp}(k_i) - \chi_j^{theo}(k_i)|}{|\chi_j^{exp}(k_j)|} \cdot 100\% \quad (2)$$

The accuracy of the determined distances is 1 %, of the Debye-Waller-like factor 10 % and of the coordination numbers depending of the distance 5-15 %.¹³

Results

The XANES (X-ray absorption near edge structure) spectra of the two solid samples **3** and **4** (Figure S12) look almost identical, both spectra show a weak prepeak at 7113.5 eV. Since the prepeak represents a dipole forbidden $1s \rightarrow 3d$ transition, only $3d \rightarrow 4p$ hybridization enables parity allowed transitions. In tetrahedral coordinated systems the prepeak intensity is usually high, whereas in octahedral coordinated systems the prepeak shows only very low intensities. In accordance to the crystal structure data the complexes exist in an octahedral structure, reflected in the low prepeak intensity.

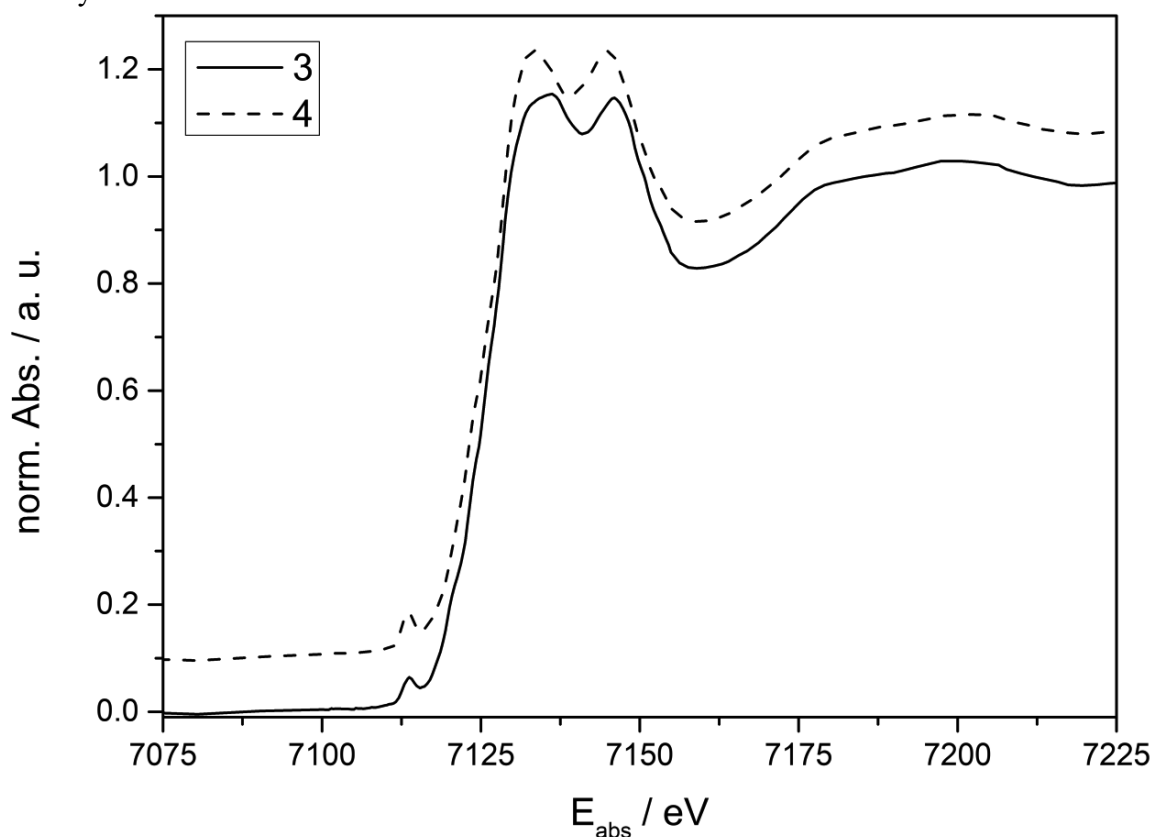


Figure S12. XANES spectra of complexes **3** and **4**.

Based on the crystal structure data the analysis of the EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) spectra was performed. The spectra were fitted with two nitrogen shells at around 1.9 Å and 3.2 Å and three carbon shells at 2.8 Å, 3.9 Å and 4.3 Å. Since light atoms like nitrogen and carbon cannot be distinguished by EXAFS spectroscopy the shells were assigned to the predominant atom type at the particular distance. During the fits the distances, coordination numbers, Debye-Waller-like factors σ and the Fermi energy E_f were iterated freely. The amplitude reducing factor was held fix at 0.8000.

Figure S13 shows the resulting fit functions in k-space (top) and R-space (bottom).

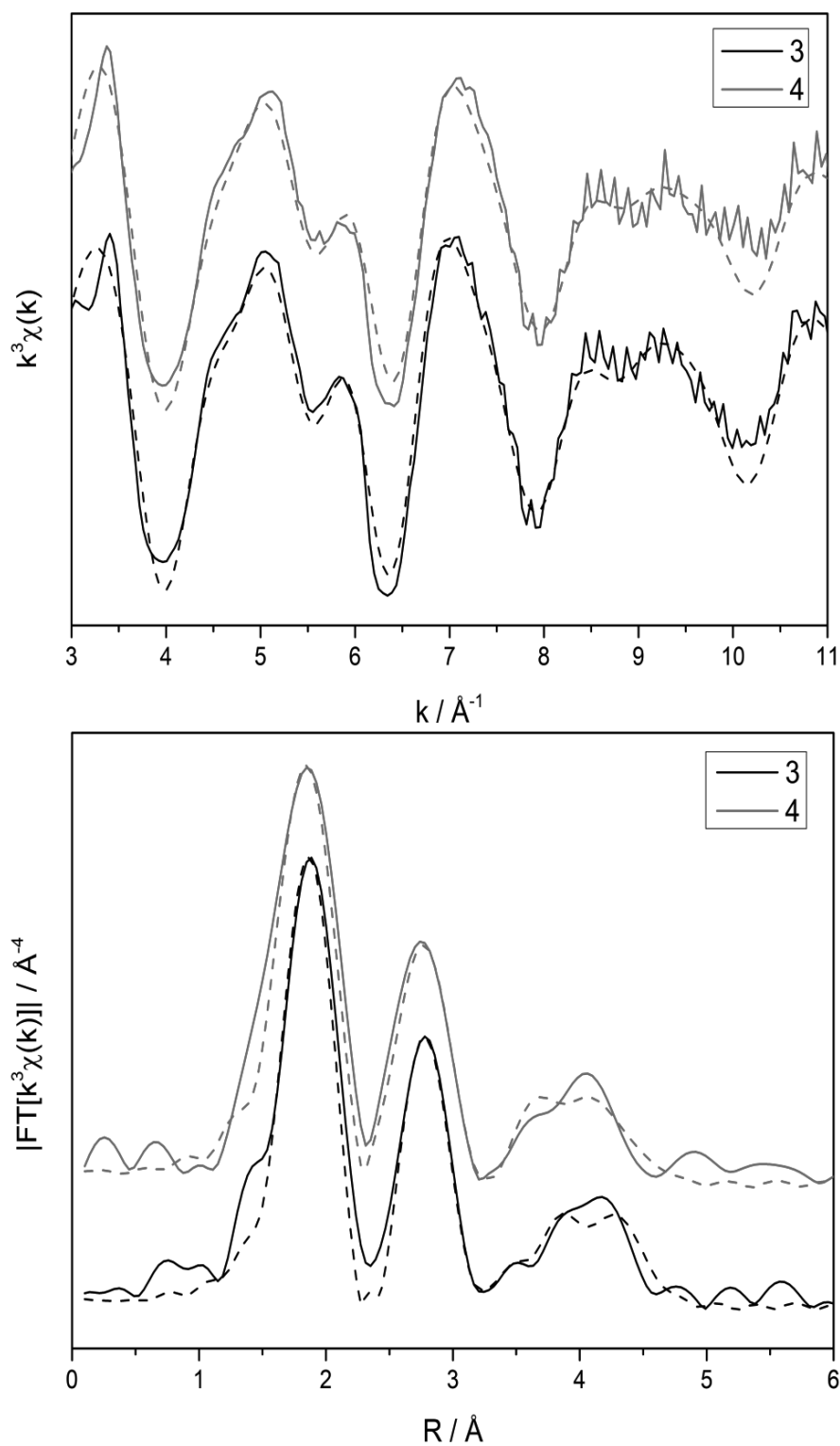


Figure S13. Experimental (solid lines) and theoretical (dashed lines) EXAFS spectra in the k-space (top) and Fourier Transformation (bottom) of **3** and **4**.

The fitting results are displayed in table S2.

Table S2. Neighbor atoms, coordination numbers and distances of EXAFS analysis

Sample	Abs-Bs ^{a)}	N(Bs) ^{b)}	R(Abs-Bs) [Å] ^{c)}	σ [Å ⁻¹] ^{d)}	R [%] ^{e)} E _f [eV] ^{f)} A _{fac} ^{g)}
3	Fe-N	5.8±0.6	1.919±0.019	0.077±0.007	26.48
	Fe-C	7.7±0.8	2.828±0.028	0.059±0.006	1.566
	Fe-N	1.0±0.1	3.297±0.033	0.045±0.005	0.8000
	Fe-C	11.0±1.1	3.849±0.039	0.112±0.011	
	Fe-C	14.8±1.5	4.357±0.044	0.095±0.010	
4	Fe-N	5.7±0.6	1.913±0.019	0.084±0.008	27.82
	Fe-C	8.2±0.8	2.810±0.028	0.074±0.007	2.674
	Fe-N	0.6±0.1	3.262±0.033	0.032±0.003	0.8000
	Fe-C	11.4±1.1	3.825±0.038	0.112±0.011	
	Fe-C	7.6±0.8	4.335±0.044	0.074±0.007	

a) Abs=X-ray absorbing atom, Bs=backscattering atom, b) number of backscattering atoms, c) distance of absorbing atom to backscattering atom, d) Debye-Waller-like factor, e) fit-index, f) Fermi energy, that account for the shift between theory and experiment, g) amplitude reducing factor

X-ray spectroscopy

Each HERFD-XANES measurement was carried out in 60 seconds. Ten spectra with each measured at a different spot of the homogeneous sample were averaged. To exclude radiation damage, fast measurements over the prepeak with a scan-time of four seconds were carried out before and after each long HERFD-XANES measurement. Within these time frames, no radiation damage could be detected.

Since the VtC-XES region is superimposed by the slope of the K β mainline, all four VtC-XES spectra had to be background corrected. For this purpose, the K β mainline slope was fitted by a pseudo-Voigt function and the experiments were subtracted by the resulting fit. Normalization of VtC-XES and HERFD-XANES spectra were achieved by dividing each point by the sum of all intensity values. It should be taken into account that all XES spectra are blue-shifted by 0.63 eV due to a difference in energy calibration of incident- and XES monochromator.

DFT and TD-DFT Calculations

Theoretical ligand / element projected XANES spectra were generated by selecting acceptor orbitals with significant Loewdin population values of an given ligand / element (see table S3). Core-excited states with significant percentages of the selected acceptor orbitals were taken into

account and transitions to these core-excited states were broadened by a 1.5 eV Gaussian (fwhm) for each ligand / element. Theoretical ligand / element projected VtC-XES spectra were generated by selecting donor orbitals with a significant Loewdin population values of an given ligand / element (see table S3) and transitions of these donor orbitals were broadened by a 2.5 eV Gaussian (fwhm) for each ligand / element.

Table S3. Loewdin population limits of the ligand / element project approach

	Element and ligand Loewdin population values									
	Donor orbitals					Acceptor orbitals				
Complex	Fe	NHC	terpy	bpy	py	Fe	NHC	terpy	bpy	py
1	50	30	60		50	50	30	35		30
2	50	60			50	50	40			40
3	50	40		50	50	30	30		35	25
4	50	43		70		45	35		60	

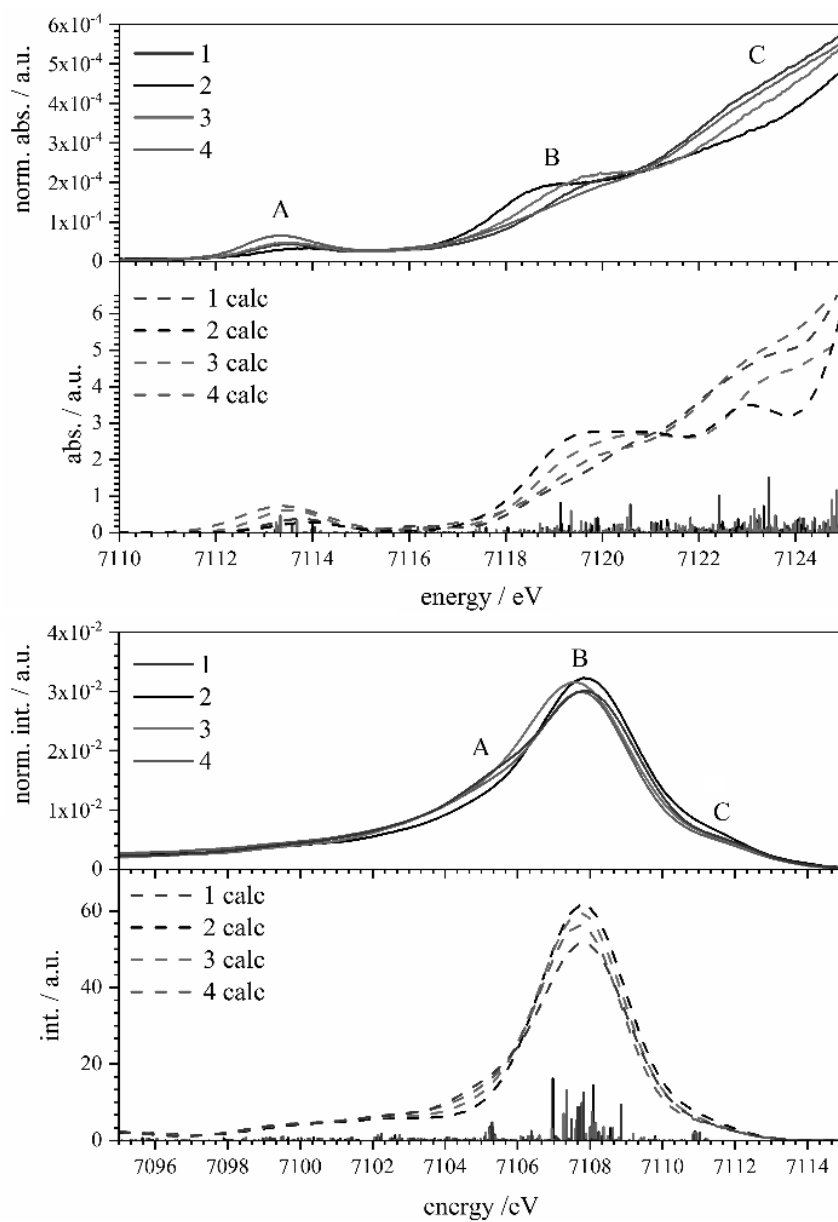


Figure S14. HERFD-XANES spectra of complexes **1-4** (upper half) in comparison to TD-DFT-calculations (bottom half) (top). VtC-XES spectra of complexes **1-4** (upper half) in comparison to DFT-calculations (bottom half) (bottom).

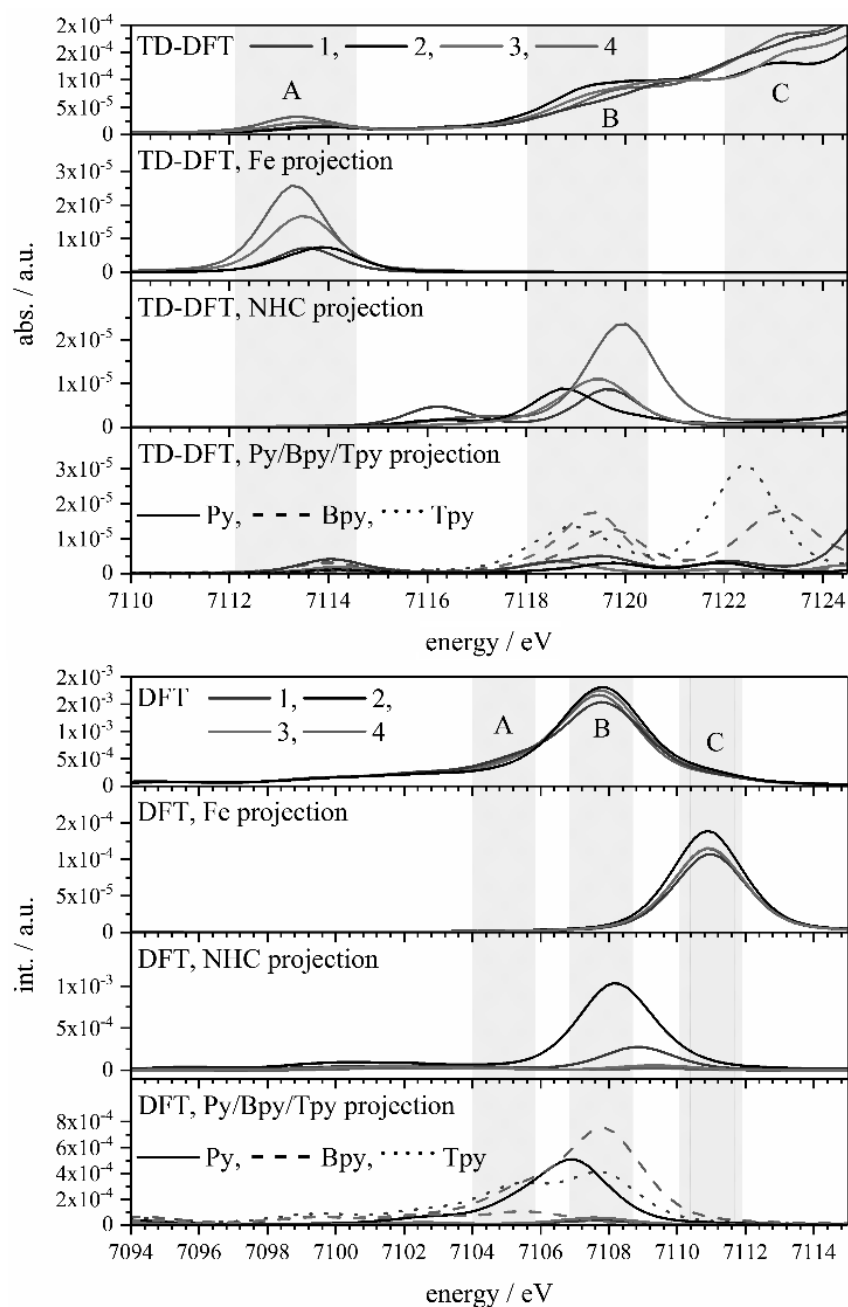


Figure S15. Contributions of Fe, NHC and pyridyl/polypyridyl functions of calculated spectral features in HERFD-XANES (top) and VtC-XES (bottom).

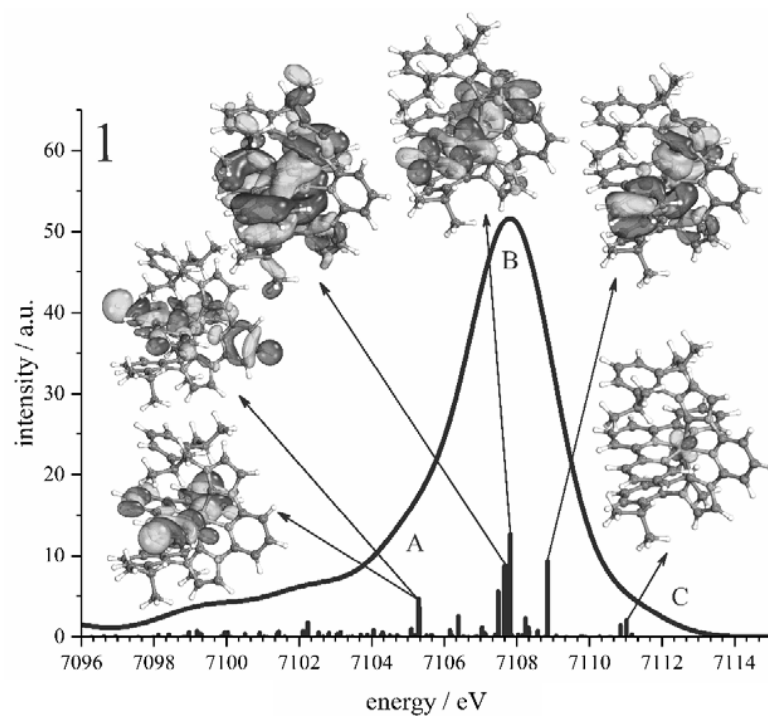


Figure S16. Calculated VtC-XES spectra of complexes **1** and predominant molecular orbitals that contribute to the observed features A, B and C.

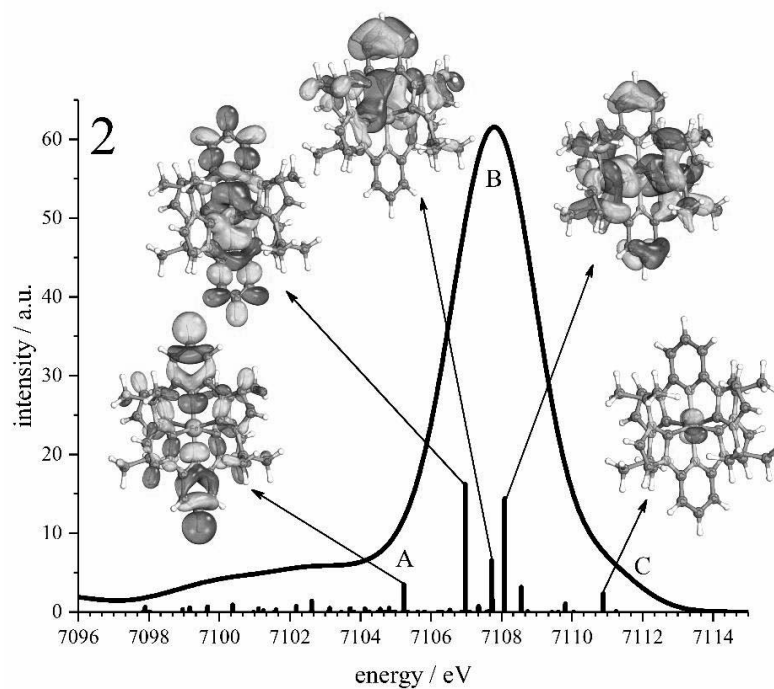


Figure S17. Calculated VtC-XES spectra of complexes **2** and predominant molecular orbitals that contribute to the observed features A, B and C.

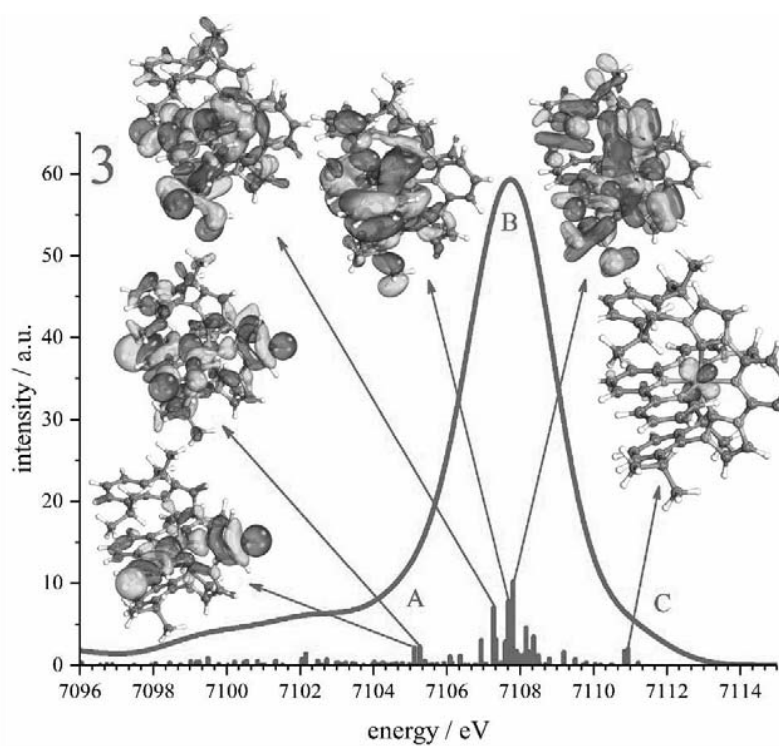


Figure S18. Calculated VtC-XES spectra of complexes **3** and predominant molecular orbitals that contribute to the observed features A, B and C.

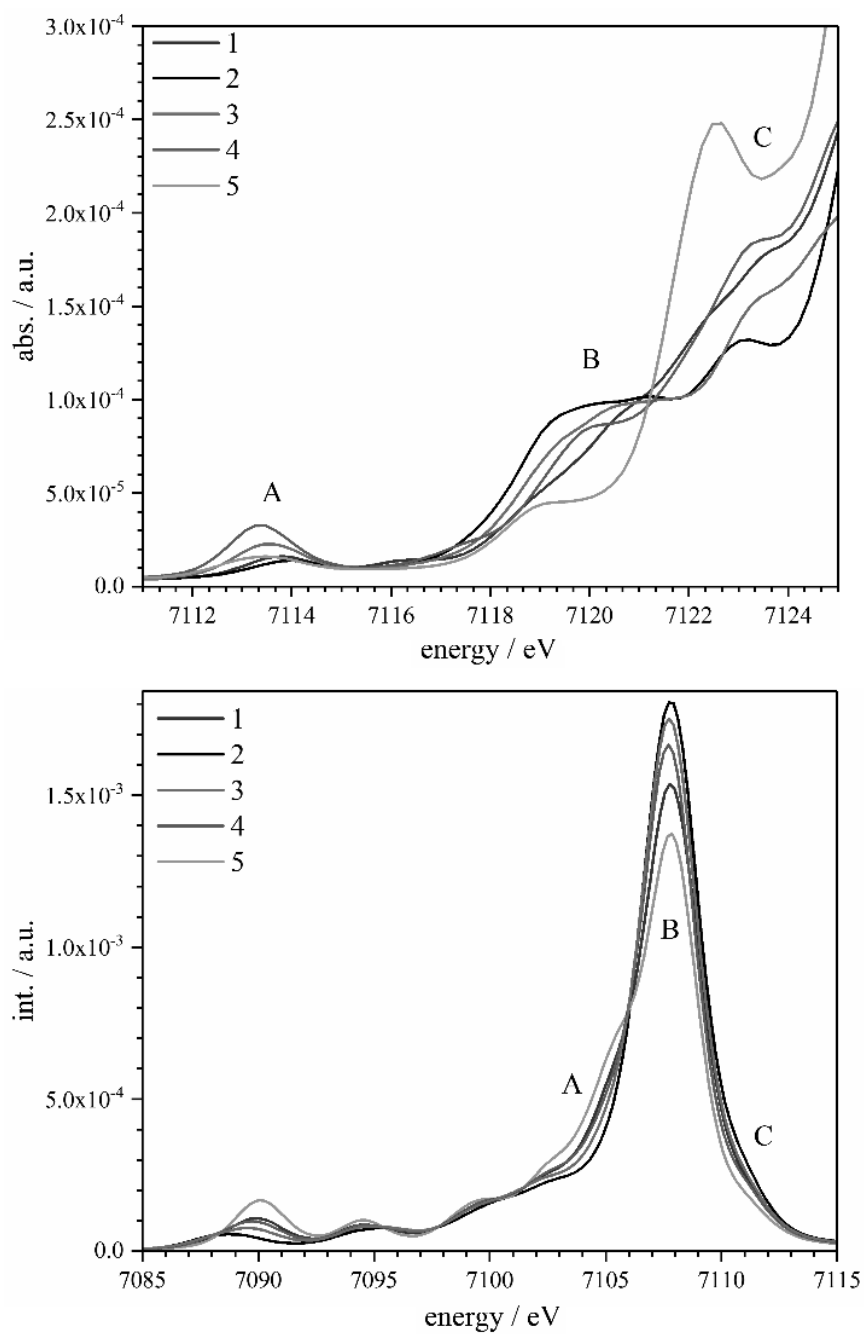


Figure S19. Theoretical Fe K-edge HERFD-XANES spectra of complexes **1** – **5** (top). Theoretical VtC-XES spectra of complexes **1** – **5** (bottom).

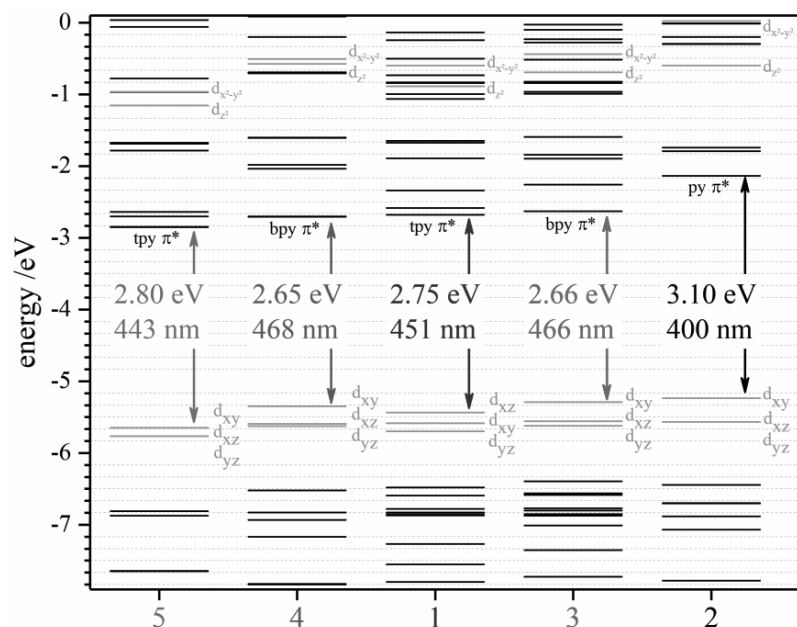


Figure S20. Molecular orbital levels of complexes **1 - 5** with solvation effects included (def2-TZVP / TPSSh, SMD (acetonitrile)). Theoretical HOMO – LUMO gaps are given in-between HOMO and LUMO of each complex. Levels with significant Fe 3d contribution are shown in orange. Predominant character of LUMOs are given below each LUMO.

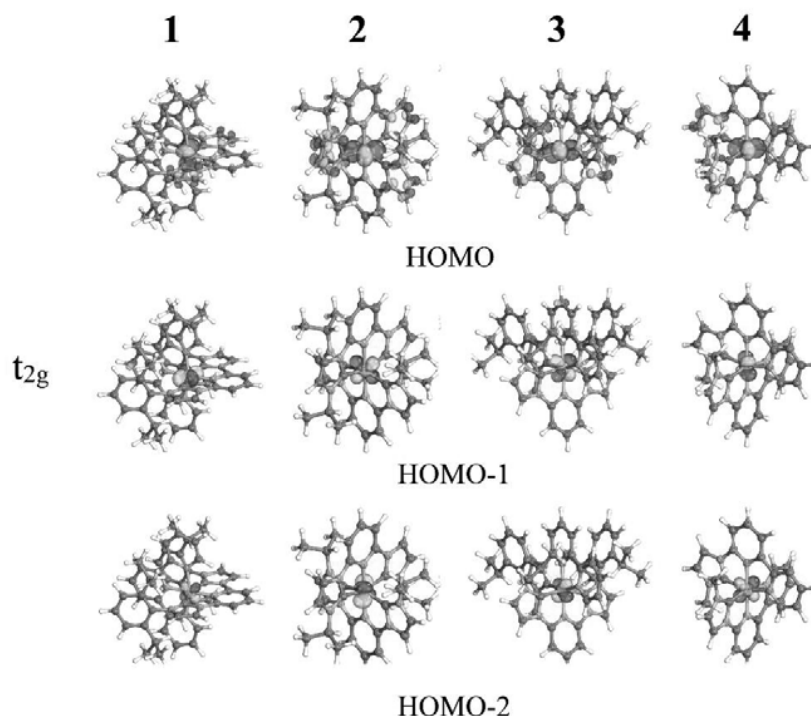
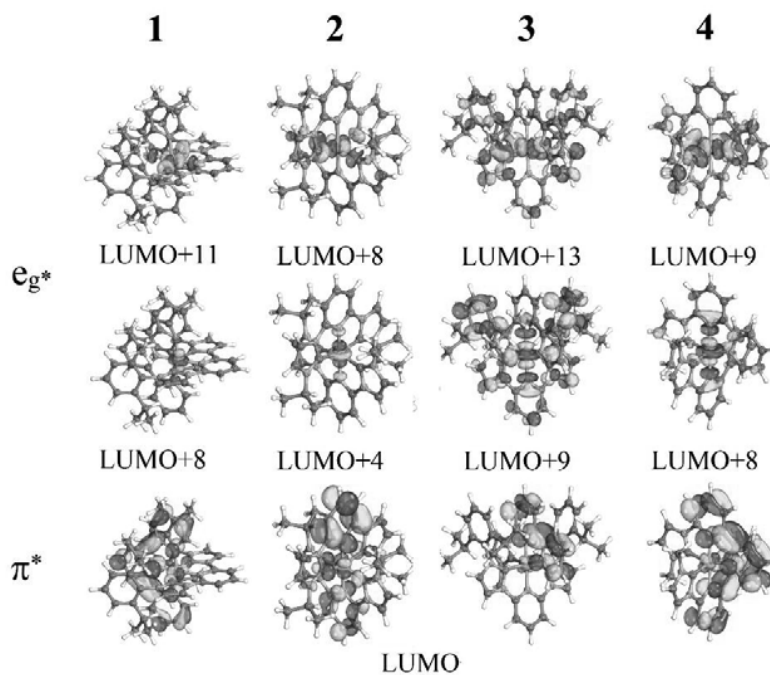


Figure S21. T_{2g} orbitals of Complexes **1 – 4**.

**Figure S22.** E_g^* orbitals of Complexes **1** – **4**.**Table S4.** Comparison of all relevant TD-DFT core-excited states of complex **1** concerning relevant ligand/element populations (acceptor orbitals), energies and normalized intensities.

Transition	Calc. energy ^[a] / eV	Norm. Int. ^[b] / a.u.	Element / Ligand character	Core-excited state contribution	LUMOs	Element / Ligand population per LUMO
1	7113.05	0.003	Fe	0.93	7	65.7
2	7113.58	0.164	Fe	0.83	11	54.9
3	7113.82	0.004	Terpy	0.99	0	63.8
4	7114.05	0.090	Py	0.99	2	51.1
5	7114.15	0.006	Terpy	0.87	1	68.9
6	7114.70	0.003	Py	0.83	3	42.5
7	7115.13	0.000	Terpy	0.89	4	64.4
8	7115.21	0.001	Terpy	0.95	5	69.6
9	7115.98	0.005	Terpy	0.99	6	59.6
10	7116.18	0.097	NHC	0.92	8	43.8
11	7116.46	0.007	NHC	0.54	14	53.1
12	7116.52	0.001				
13	7116.59	0.003				
14	7116.72	0.014				

15	7116.75	0.000				
16	7116.92	0.003	NHC	0.96	15	58.2
17	7117.09	0.000	Terpy	0.96	16	50.2
18	7117.48	0.003				
19	7117.48	0.003	NHC	0.53	18	50.9
20	7118.05	0.037	Terpy	0.99	19	62.1
21	7118.16	0.012	Terpy	0.98	20	54.4
22	7118.38	0.039	Py	0.94	21	52.5
23	7118.38	0.044				
24	7118.49	0.028	Terpy	0.75	23	45.9
25	7118.56	0.015	Terpy	0.76	24	38.2
26	7118.70	0.102				
27	7118.85	0.101	Terpy	0.92	26	48.4
28	7118.91	0.009				
29	7119.01	0.078	Terpy	0.95	28	40.4
30	7119.08	0.016				
31	7119.21	0.027				
32	7119.24	0.008				
33	7119.29	0.003				
34	7119.30	0.046				
35	7119.31	0.002				
36	7119.35	0.058	Terpy	0.93	35	62.2
37	7119.56	0.095	Py	0.97	36	31.2
38	7119.61	0.010	Terpy	0.98	37	66.2
39	7119.65	0.188	NHC	0.93	38	31.5
40	7119.70	0.018				
41	7119.73	0.053				
42	7119.84	0.020	Terpy	0.91	41	62.6
43	7119.85	0.009	NHC	0.85	42	30.9
44	7119.91	0.003	Py	0.69	43	43.5
45	7120.08	0.002				
46	7120.10	0.002				
47	7120.14	0.012				
48	7120.20	0.031				
49	7120.20	0.005				
50	7120.22	0.028				
51	7120.30	0.029				
52	7120.35	0.002				
53	7120.40	0.152				
54	7120.41	0.085				
55	7120.46	0.004				
56	7120.58	0.513				

57	7120.65	0.007				
58	7120.68	0.020				
59	7120.71	0.054				
60	7120.77	0.005				
61	7120.79	0.006				
62	7120.86	0.019	Terpy	0.88	62	48.7
63	7120.96	0.008				
64	7120.98	0.013				
65	7121.02	0.073				
66	7121.10	0.180				
67	7121.10	0.011				
68	7121.17	0.009				
69	7121.23	0.014				
70	7121.26	0.013				
71	7121.31	0.008				
72	7121.34	0.038				
73	7121.37	0.177				
74	7121.40	0.053				
75	7121.44	0.013				
76	7121.47	0.037				
77	7121.59	0.004				
78	7121.63	0.064				
79	7121.64	0.008				
80	7121.67	0.091				
81	7121.73	0.021				
82	7121.78	0.006				
83	7121.82	0.265				
84	7121.90	0.033				
85	7121.91	0.099				
86	7122.05	0.066	Py	0.61	85	30.3
87	7122.06	0.053				
88	7122.07	0.065				
89	7122.11	0.048				
90	7122.20	0.004				
91	7122.21	0.050				
92	7122.23	0.018				
93	7122.31	0.033				
94	7122.31	0.030	Terpy	0.55	93	37.6
95	7122.32	0.023				
96	7122.42	0.670	Terpy	0.67	99	40.9
97	7122.49	0.045				
98	7122.50	0.069				

99	7122.51	0.104				
100	7122.57	0.010				
101	7122.64	0.064				
102	7122.66	0.008				
103	7122.67	0.055				
104	7122.74	0.105				
105	7122.76	0.009				
106	7122.81	0.141				
107	7122.87	0.021				
108	7122.93	0.021				
109	7123.01	0.051				
110	7123.07	0.053				
111	7123.14	0.042				
112	7123.19	0.031				
113	7123.22	0.091				
114	7123.25	0.033				
115	7123.30	0.018				
116	7123.41	0.098				
117	7123.43	0.011				
118	7123.44	1.000				
119	7123.51	0.014				
120	7123.59	0.293				
121	7123.68	0.037				
122	7123.69	0.055				
123	7123.76	0.075				
124	7123.82	0.130				
125	7123.84	0.115				
126	7123.88	0.071				
127	7123.94	0.041				
128	7124.03	0.019				
129	7124.05	0.013				
130	7124.16	0.258				
131	7124.18	0.031				
132	7124.24	0.070				
133	7124.32	0.033				
134	7124.36	0.012				
135	7124.39	0.264				
136	7124.39	0.167				
137	7124.49	0.094				
138	7124.50	0.121				
139	7124.60	0.020				
140	7124.62	0.173				

141	7124.71	0.096				
142	7124.80	0.021				
143	7124.87	0.134				
144	7124.93	0.140				
145	7124.94	0.057				
[a] all values were shifted by 151.5 eV, [b] normalized to 1 (all values were divided by the overall highest value)						

Table S5. Comparison of all relevant TD-DFT core-excited states of complex **2** concerning relevant ligand/element populations (acceptor orbitals), energies and normalized intensities.

Transition	Calc. energy ^[a] / eV	Norm. Int. ^[b] / a.u.	Element / Ligand character	Core-excited state contribution	LUMOs	Element / Ligand population per LUMO
1	7113.22	0.045	Fe	0.96	4	64.3
2	7113.99	0.149	Fe	0.86	8	50.8
3	7114.17	0.010	Py	0.83	0	53.3
4	7114.17	0.009	Py	0.82	1	53.4
5	7114.49	0.005	Py	0.91	2	44.7
6	7114.96	0.000	Py	1.00	3	49.5
7	7116.10	0.022	NHC	0.88	7	61.7
8	7116.35	0.002	NHC	0.66	5	56.5
9	7116.35	0.001	NHC	0.66	6	56.4
10	7116.81	0.002	NHC	0.88	9	70.5
11	7116.81	0.003	NHC	0.80	10	65.5
12	7116.94	0.001	NHC	0.98	11	68.4
13	7117.32	0.000	NHC	0.70	13	45.1
14	7117.35	0.003				
15	7117.59	0.086				
16	7117.78	0.000	NHC	0.94	15	59.5
17	7118.04	0.094				
18	7118.05	0.089				
19	7118.29	0.001	Py	1.00	18	56.3
20	7118.39	0.011	Py	0.98	19	48.9
21	7118.59	0.029				
22	7118.59	0.029				
23	7118.66	0.001				
24	7118.74	0.039	NHC	0.57	23	41.9
25	7118.75	0.075	NHC	0.57	24	43.3
26	7118.76	0.076	NHC	0.96	25	47.3

27	7118.85	0.005				
28	7118.91	0.004				
29	7119.14	0.543				
30	7119.15	0.167				
31	7119.17	0.122				
32	7119.28	0.001	Py	0.98	31	45.3
33	7119.31	0.125				
34	7119.60	0.001				
35	7119.64	0.003				
36	7119.69	0.006				
37	7119.73	0.020	Py	0.88	38	53.2
38	7119.76	0.042	Py	0.66	39	53.7
39	7119.78	0.001				
40	7119.79	0.127				
41	7119.88	0.007				
42	7119.90	0.266				
43	7120.10	0.024				
44	7120.13	0.073				
45	7120.14	0.032	NHC	0.81	44	41.7
46	7120.14	0.022				
47	7120.19	0.012				
48	7120.24	0.148				
49	7120.25	0.126				
50	7120.32	0.097				
51	7120.33	0.119				
52	7120.38	0.070				
53	7120.53	0.029				
54	7120.63	0.053				
55	7120.64	0.003				
56	7120.71	0.005				
57	7120.71	0.006				
58	7120.76	0.041				
59	7120.87	0.005				
60	7120.89	0.009				
61	7120.89	0.009				
62	7121.01	0.184				
63	7121.14	0.171				
64	7121.15	0.098				
65	7121.21	0.212				
66	7121.24	0.063				
67	7121.33	0.236				
68	7121.33	0.054				

69	7121.49	0.022				
70	7121.50	0.018				
71	7121.55	0.019				
72	7121.58	0.013				
73	7121.66	0.069				
74	7121.69	0.031				
75	7121.79	0.018				
76	7121.85	0.073				
77	7121.92	0.030				
78	7121.93	0.032				
79	7121.95	0.065	Py	0.81	76	54.6
80	7122.09	0.033				
81	7122.12	0.021				
82	7122.16	0.048				
83	7122.21	0.006				
84	7122.25	0.040				
85	7122.38	0.014				
86	7122.46	0.135				
87	7122.48	0.199				
88	7122.57	0.062				
89	7122.64	0.060				
90	7122.65	0.036				
91	7122.71	0.030				
92	7122.77	0.086				
93	7122.81	0.250				
94	7122.83	0.082				
95	7122.88	0.114				
96	7122.91	0.160				
97	7123.00	0.015				
98	7123.19	0.221				
99	7123.20	0.191				
100	7123.34	0.485				
101	7123.35	0.006				
102	7123.53	0.011				
103	7123.56	0.022				
104	7123.57	0.027				
105	7123.60	0.003				
106	7123.67	0.027				
107	7123.74	0.056				
108	7123.83	0.065				
109	7123.91	0.013				
110	7124.04	0.236				

111	7124.10	0.137				
112	7124.11	0.137				
113	7124.20	0.071				
114	7124.36	0.073				
115	7124.39	0.037				
116	7124.55	0.019				
117	7124.56	0.047				
118	7124.58	0.013				
119	7124.67	0.004				
120	7124.77	0.300				
121	7124.77	0.257				
122	7124.94	0.048				
123	7124.97	0.136				
[a] all values were shifted by 151.5 eV, [b] normalized to 1 (all values were divided by the overall highest value)						

Table S6. Comparison of all relevant TD-DFT core-excited states of complex **3** concerning relevant ligand/element populations (acceptor orbitals), energies and normalized intensities.

Transition	Calc. energy ^[a] / eV	Norm. Int. ^[b] / a.u.	Element / Ligand character	Core-excited state contribution	LUMOs	Element / Ligand population per LUMO
1	7113.24	0.187	Fe	0.38	9	32.8
2	7113.68	0.224	Fe	0.32	13	33.1
3	7113.87	0.007	Bpy	0.95	0	66
4	7114.16	0.032	Py	0.72	1	50.8
5	7114.49	0.012	Py	0.61	2	44.6
6	7114.81	0.001	Bpy	0.66	3	52.9
7	7115.15	0.001	Bpy	0.90	4	65.2
8	7116.08	0.003				
9	7116.19	0.023				
10	7116.23	0.005				
11	7116.43	0.001				
12	7116.50	0.001				
13	7116.64	0.005				
14	7116.69	0.002				
15	7116.76	0.002	NHC	0.86	15	59.7

16	7116.85	0.003	NHC	0.74	14	59.4
17	7117.27	0.003	NHC	0.97	16	39.8
18	7117.37	0.047				
19	7117.56	0.005	NHC	0.97	18	50.8
20	7117.95	0.028	Bpy	0.85	19	37.4
21	7118.00	0.018				
22	7118.28	0.030	Py	0.97	21	36.4
23	7118.30	0.045				
24	7118.40	0.009	Bpy	0.97	123	37.3
25	7118.45	0.032				
26	7118.70	0.158				
27	7118.75	0.055	NHC	0.93	26	39.3
28	7118.89	0.007				
29	7118.91	0.057				
30	7119.06	0.102				
31	7119.10	0.014				
32	7119.12	0.011	NHC	0.68	31	30.7
33	7119.19	0.006				
34	7119.21	0.023				
35	7119.27	0.003				
36	7119.32	0.001	Bpy	0.85	36	42.5
37	7119.35	0.397	Bpy	0.70	35	44.5
38	7119.44	0.036				
39	7119.52	0.032				
40	7119.56	0.214	NHC	0.97	39	34.1
41	7119.63	0.032				
42	7119.71	0.028				
43	7119.81	0.008				
44	7119.81	0.010				
45	7119.87	0.009				
46	7119.94	0.010				
47	7120.03	0.035				
48	7120.08	0.010				
49	7120.10	0.042				
50	7120.15	0.010				
51	7120.22	0.090				
52	7120.26	0.009				
53	7120.32	0.136				
54	7120.34	0.150				
55	7120.36	0.008				
56	7120.40	0.136				
57	7120.49	0.054				

58	7120.52	0.278				
59	7120.56	0.011				
60	7120.60	0.040				
61	7120.61	0.042				
62	7120.66	0.002				
63	7120.72	0.050				
64	7120.75	0.005				
65	7120.80	0.004				
66	7120.89	0.004				
67	7121.01	0.031				
68	7121.04	0.166				
69	7121.08	0.005				
70	7121.14	0.021				
71	7121.16	0.130				
72	7121.19	0.024				
73	7121.22	0.022				
74	7121.25	0.026				
75	7121.31	0.071				
76	7121.33	0.105				
77	7121.37	0.002				
78	7121.47	0.021				
79	7121.53	0.008				
80	7121.58	0.134				
81	7121.61	0.080				
82	7121.65	0.033				
83	7121.67	0.125				
84	7121.69	0.013				
85	7121.78	0.050				
86	7121.81	0.105				
87	7121.86	0.134				
88	7121.99	0.026	Py	0.82	87	31.7
89	7122.01	0.020				
90	7122.03	0.027				
91	7122.06	0.027				
92	7122.07	0.052				
93	7122.11	0.008				
94	7122.17	0.019				
95	7122.18	0.017				
96	7122.20	0.013				
97	7122.34	0.029				
98	7122.42	0.022				
99	7122.45	0.069				

100	7122.47	0.009				
101	7122.50	0.036				
102	7122.54	0.046				
103	7122.58	0.060				
104	7122.60	0.030				
105	7122.66	0.010				
106	7122.69	0.023				
107	7122.72	0.014				
108	7122.83	0.075				
109	7122.89	0.029				
110	7122.94	0.184				
111	7123.04	0.137				
112	7123.12	0.044				
113	7123.15	0.437				
114	7123.17	0.252				
115	7123.19	0.172				
116	7123.25	0.065				
117	7123.28	0.075				
118	7123.34	0.048				
119	7123.41	0.011				
120	7123.51	0.098				
121	7123.58	0.312				
122	7123.61	0.077				
123	7123.66	0.016				
124	7123.77	0.095				
125	7123.79	0.021				
126	7123.82	0.064				
127	7123.87	0.021				
128	7123.92	0.029				
129	7123.94	0.018				
130	7123.97	0.012				
131	7123.99	0.217				
132	7124.07	0.198				
133	7124.16	0.041				
134	7124.25	0.051				
135	7124.28	0.029				
136	7124.33	0.004				
137	7124.34	0.195				
138	7124.48	0.070				
139	7124.53	0.055	Py	0.93	138	33.2
140	7124.58	0.198				
141	7124.65	0.053				

142	7124.68	0.226				
143	7124.71	0.008				
144	7124.75	0.599				
145	7124.80	0.295				
146	7124.85	0.075				
147	7124.86	0.071				
148	7124.95	0.020				
149	7124.98	0.020				
[a] all values were shifted by 151.5 eV, [b] normalized to 1 (all values were divided by the overall highest value)						

Table S7. Comparison of all relevant TD-DFT core-excited states of complex **4** concerning relevant ligand/element populations (acceptor orbitals), energies and normalized intensities.

Transition	Calc. energy ^[a] / eV	Norm. Int. ^[b] / a.u.	Element / Ligand character	Core-excited state contribution	LUMOs	Element / Ligand population per LUMO
1	7113.26	0.133	Fe	0.73	8	53.4
2	7113.33	0.311	Fe	0.51	9	45.0
3	7113.82	0.002	Bpy	0.90	1	66.3
4	7113.96	0.046	Bpy	0.73	0	66.7
5	7114.46	0.015				
6	7114.72	0.006				
7	7115.18	0.003	Bpy	0.88	5	71.3
8	7115.26	0.001	Bpy	0.99	4	71.8
9	7116.07	0.008				
10	7116.22	0.001				
11	7116.43	0.009	NHC	0.67	10	53.9
12	7116.82	0.012	NHC	0.87	11	63.5
13	7117.22	0.003	NHC	0.98	12	43.7
14	7117.41	0.011	NHC	0.91	14	38.6
15	7117.45	0.096				
16	7117.80	0.044				
17	7118.21	0.006				
18	7118.27	0.022				
19	7118.56	0.022	Bpy	0.98	18	64.4
20	7118.58	0.008				
21	7118.92	0.012				

22	7118.96	0.024				
23	7118.97	0.009	Bpy	0.92	21	63.3
24	7119.00	0.055				
25	7119.07	0.118				
26	7119.12	0.078				
27	7119.22	0.031	NHC	0.88	26	41.5
28	7119.34	0.01	Bpy	0.84	27	61.2
29	7119.40	0.006	Bpy	0.93	28	62.1
30	7119.67	0.01				
31	7119.68	0.012				
32	7119.75	0.156	Bpy	0.53	32	67.5
33	7119.78	0.03	Bpy	0.62	31	63.7
34	7119.85	0.258	NHC	0.82	33	54.0
35	7119.93	0.123				
36	7120.02	0.036				
37	7120.07	0.046	NHC	0.91	35	42.1
38	7120.25	0.096	NHC	0.98	37	37.7
39	7120.30	0.015				
40	7120.37	0.015				
41	7120.45	0.014				
42	7120.58	0.019				
43	7120.59	0.109				
44	7120.65	0.03				
45	7120.74	0.088				
46	7120.77	0.066				
47	7120.84	0.006				
48	7121.01	0.117				
49	7121.07	0.01				
50	7121.18	0.095				
51	7121.35	0.013				
52	7121.40	0.048				
53	7121.51	0.162				
54	7121.56	0.033				
55	7121.72	0.106				
56	7121.81	0.244				
57	7121.92	0.013	Bpy	0.90	56	63.1
58	7121.98	0.043				
59	7122.00	0.072				
60	7122.10	0.095				

61	7122.19	0.009				
62	7122.22	0.071				
63	7122.28	0.15				
64	7122.39	0.146				
65	7122.42	0.066				
66	7122.46	0.058				
67	7122.70	0.084	Bpy	0.92	66	61.2
68	7122.74	0.184				
69	7122.89	0.017				
70	7122.95	0.135				
71	7123.00	0.079				
72	7123.07	0.295				
73	7123.19	0.173	Bpy	0.90	72	61.9
74	7123.24	0.313				
75	7123.27	0.26				
76	7123.39	0.058				
77	7123.42	0.057	Bpy	0.47	76	61.6
78	7123.46	0.142				
79	7123.56	0.02				
80	7123.61	0.086				
81	7123.76	0.178				
82	7123.80	0.055				
83	7123.95	0.156				
84	7124.02	0.076				
85	7124.08	0.266				
86	7124.10	0.038				
87	7124.22	0.065				
88	7124.24	0.129				
89	7124.31	0.024				
90	7124.51	0.031				
91	7124.57	0.036				
92	7124.64	0.089				
93	7124.69	0.035	Bpy	0.77	92	66.6
94	7124.75	0.244				
95	7124.83	0.23				
96	7124.85	0.778				
[a] all values were shifted by 151.5 eV, [b] normalized to 1 (all values were divided by the overall highest value)						

Table S8. Comparison of all relevant VtC-XES transitions of complex **1** concerning relevant ligand/element populations (donor orbitals), energies and normalized intensities.

HOMOs	Calc. energy ^[a] / eV	Norm. Int. ^[b] / a.u.	Element / Ligand character	Element / Ligand population per HOMO
-148	7087.77	0.019		
-147	7088.05	0.013		
-146	7089.39	0.025		
-145	7089.58	0.076		
-144	7090.19	0.097		
-143	7090.72	0.020		
-142	7090.73	0.002		
-141	7091.61	0.006		
-140	7093.59	0.001		
-139	7093.78	0.000		
-138	7094.00	0.026		
-137	7094.18	0.001		
-136	7094.29	0.032		
-135	7094.44	0.048		
-134	7094.62	0.016		
-133	7094.77	0.009		
-132	7095.09	0.000		
-131	7095.09	0.000		
-130	7095.32	0.000		
-129	7095.61	0.000		
-128	7095.83	0.031		
-127	7095.89	0.000		
-126	7095.91	0.008		
-125	7096.28	0.000	Terpy	87.3
-124	7096.62	0.004	NHC	36.5
-123	7096.95	0.005		
-122	7097.56	0.000		
-121	7097.57	0.000		
-120	7097.98	0.000	NHC	38.6
-119	7098.12	0.014		
-118	7098.12	0.004	Terpy	93.4
-117	7098.41	0.017	Terpy	93.2
-116	7098.80	0.000		
-115	7098.80	0.000		
-114	7098.85	0.000		

-113	7098.87	0.000		
-112	7098.96	0.035	Terpy	83.9
-111	7099.18	0.045	Terpy	93.4
-110	7099.23	0.025	NHC	44.5
-109	7099.30	0.022	NHC	53.1
-108	7099.84	0.001	NHC	33.9
-107	7099.94	0.033	Terpy	88.9
-106	7100.02	0.037	Terpy	92.8
-105	7100.12	0.000		
-104	7100.12	0.000		
-103	7100.51	0.020	NHC	67.1
-102	7100.91	0.031		
-101	7101.04	0.002		
-100	7101.11	0.000	NHC	41.2
-99	7101.39	0.024		
-98	7101.44	0.040	NHC	38.3
-97	7101.59	0.003		
-96	7102.11	0.045	NHC	49.2
-95	7102.24	0.106	Terpy	83.9
-94	7102.52	0.006	Terpy	75.2
-93	7102.54	0.034	Py	59.3
-92	7102.54	0.002		
-91	7102.56	0.006		
-90	7102.66	0.002		
-89	7102.82	0.028	Terpy	89.4
-88	7103.05	0.021		
-87	7103.09	0.008	NHC	37.8
-86	7103.14	0.037	Terpy	85.3
-85	7103.32	0.000	Terpy	87.7
-84	7103.39	0.000	NHC	49.8
-83	7103.47	0.003		
-82	7103.69	0.013		
-81	7103.88	0.014	Terpy	70.1
-80	7104.01	0.009		
-79	7104.04	0.011	NHC	46.0
-78	7104.05	0.048	Terpy	63.3
-77	7104.25	0.010	NHC	67.0
-76	7104.30	0.031	NHC	53.3
-75	7104.36	0.002		
-74	7104.37	0.002		
-73	7104.50	0.010	NHC	41.4
-72	7104.56	0.000		

-71	7104.59	0.001	Terpy	83.7
-70	7104.69	0.009		
-69	7104.75	0.000		
-68	7104.77	0.001		
-67	7105.07	0.004		
-66	7105.09	0.057		
-65	7105.18	0.011		
-64	7105.19	0.005		
-63	7105.26	0.000		
-62	7105.30	0.287	Terpy	82.0
-61	7105.32	0.215	Terpy	67.2
-60	7105.47	0.001		
-59	7105.51	0.010		
-58	7105.53	0.002		
-57	7105.59	0.000		
-56	7105.60	0.002		
-55	7105.64	0.011	Py	63.2
-54	7105.68	0.008		
-53	7106.16	0.048	Terpy	82.0
-52	7106.19	0.014		
-51	7106.24	0.001		
-50	7106.24	0.001		
-49	7106.39	0.156		
-48	7106.51	0.001	Terpy	79.9
-47	7106.56	0.000		
-46	7106.58	0.000		
-45	7106.67	0.000		
-44	7106.83	0.000		
-43	7106.88	0.002		
-42	7106.90	0.004		
-41	7107.04	0.071		
-40	7107.07	0.002		
-39	7107.12	0.026		
-38	7107.16	0.004		
-37	7107.38	0.003		
-36	7107.39	0.010		
-35	7107.41	0.020		
-34	7107.42	0.004		
-33	7107.49	0.344		
-32	7107.65	0.534		
-31	7107.68	0.071	Py	51.1
-30	7107.71	0.537		

-29	7107.82	0.778	Terpy	69.4
-28	7107.85	0.014		
-27	7107.86	0.010		
-26	7107.89	0.002		
-25	7107.90	0.001		
-24	7108.04	0.016		
-23	7108.11	0.000		
-22	7108.15	0.010		
-21	7108.22	0.018		
-20	7108.24	0.139		
-19	7108.31	0.000		
-18	7108.32	0.069		
-17	7108.34	0.043		
-16	7108.54	0.000		
-15	7108.58	0.045		
-14	7108.60	0.002		
-13	7108.75	0.001		
-12	7108.85	0.576	NHC	30.6
-11	7109.08	0.007	Terpy	75.0
-10	7109.36	0.001	NHC	49.7
-9	7109.76	0.001	NHC	76.5
-8	7109.82	0.004		
-7	7109.91	0.000		
-6	7110.26	0.001		
-5	7110.27	0.002		
-4	7110.55	0.000		
-3	7110.61	0.000		
-2	7110.86	0.085	Fe	78.7
-1	7111.02	0.123	Fe	68.3
0	7111.17	0.018	Fe	68.6
[a] all values were shifted by 150.9 eV, [b] normalized to 1 (all values were divided by the overall highest value)				

Table S9. Comparison of all relevant VtC-XES transitions of complex **2** concerning relevant ligand/element populations (donor orbitals), energies and normalized intensities.

HOMOs	Calc. energy ^[a] / eV	Norm. Int. ^[b] / a.u.	Element / Ligand character	Element / Ligand population per HOMO
-116	7087.73	0.000	NHC	61.9

-115	7087.80	0.041	NHC	63.7
-114	7088.05	0.013	NHC	76.5
-113	7088.05	0.013	NHC	76.3
-112	7089.40	0.066		
-111	7089.42	0.000		
-110	7090.75	0.001	NHC	60.4
-109	7090.75	0.001	NHC	60.4
-108	7091.64	0.000		
-107	7091.68	0.010		
-106	7093.98	0.000	Py	86.6
-105	7094.03	0.063	Py	87.5
-104	7094.23	0.005		
-103	7094.23	0.005		
-102	7094.98	0.002		
-101	7095.00	0.000		
-100	7095.65	0.033		
-99	7095.65	0.033		
-98	7095.74	0.001	NHC	72.3
-97	7095.83	0.001	NHC	72.5
-96	7095.93	0.014		
-95	7095.93	0.014		
-94	7097.83	0.000		
-93	7097.89	0.037		
-92	7097.95	0.000		
-91	7097.95	0.000		
-90	7098.01	0.000		
-89	7098.01	0.001		
-88	7098.03	0.000		
-87	7098.03	0.000		
-86	7098.96	0.020		
-85	7098.96	0.020		
-84	7099.15	0.035	NHC	70.6
-83	7099.19	0.000	NHC	70.7
-82	7099.62	0.000		
-81	7099.66	0.041		
-80	7100.37	0.055	NHC	62.6
-79	7100.37	0.055	NHC	62.5
-78	7100.97	0.000	NHC	75.7
-77	7101.11	0.027		
-76	7101.11	0.027		
-75	7101.24	0.011	NHC	74.5
-74	7101.55	0.000		

-73	7101.61	0.019		
-72	7102.18	0.048		
-71	7102.18	0.047		
-70	7102.58	0.000	Py	64.0
-69	7102.62	0.085	Py	68.7
-68	7102.64	0.002		
-67	7102.64	0.002		
-66	7103.09	0.003		
-65	7103.13	0.031		
-64	7103.14	0.026		
-63	7103.15	0.018		
-62	7103.46	0.000	NHC	76.3
-61	7103.70	0.026		
-60	7103.71	0.028		
-59	7103.81	0.002	NHC	71.6
-58	7104.13	0.026	NHC	67.9
-57	7104.16	0.000	NHC	67.2
-56	7104.25	0.002		
-55	7104.26	0.002		
-54	7104.48	0.000		
-53	7104.52	0.003		
-52	7104.52	0.004		
-51	7104.56	0.023		
-50	7104.68	0.000		
-49	7104.74	0.001		
-48	7104.75	0.002		
-47	7104.81	0.030		
-46	7104.90	0.000		
-45	7104.97	0.000		
-44	7104.98	0.002		
-43	7105.19	0.000		
-42	7105.23	0.213	Py	58.7
-41	7105.35	0.000		
-40	7105.62	0.002	Py	75.5
-39	7105.63	0.002	Py	75.6
-38	7105.80	0.000		
-37	7105.80	0.000		
-36	7105.82	0.000		
-35	7106.20	0.000		
-34	7106.25	0.000		
-33	7106.32	0.001		
-32	7106.32	0.001		

-31	7106.49	0.001		
-30	7106.52	0.009		
-29	7106.54	0.015		
-28	7106.54	0.010		
-27	7106.87	0.000		
-26	7106.90	0.000		
-25	7106.97	1.000	Py	63.7
-24	7107.01	0.003		
-23	7107.10	0.000		
-22	7107.11	0.001		
-21	7107.34	0.006		
-20	7107.34	0.044		
-19	7107.36	0.027		
-18	7107.37	0.031		
-17	7107.57	0.003		
-16	7107.64	0.008		
-15	7107.71	0.371		
-14	7107.72	0.405		
-13	7107.74	0.100		
-12	7108.08	0.882		
-11	7108.09	0.888		
-10	7108.56	0.193		
-9	7108.56	0.196		
-8	7108.75	0.004	NHC	69.7
-7	7109.43	0.000		
-6	7109.61	0.000		
-5	7109.81	0.065	NHC	80.4
-4	7109.81	0.065	NHC	80.6
-3	7110.05	0.000	NHC	62.6
-2	7110.88	0.143	Fe	72.1
-1	7110.89	0.144	Fe	72.0
0	7111.25	0.005	Fe	57.3
[a] all values were shifted by 150.9 eV, [b] normalized to 1 (all values were divided by the overall highest value)				

Table S10. Comparison of all relevant VtC-XES transitions of complex **3** concerning relevant ligand/element populations (donor orbitals), energies and normalized intensities.

HOMOs	Calc. energy ^[a] / eV	Norm. Int. ^[b] / a.u.	Element / Ligand character	Element / Ligand population
-------	--	--	----------------------------------	-----------------------------------

				per HOMO
149	7087.73	0.016	NHC	61.9
148	7087.92	0.023	NHC	72.2
147	7088.01	0.013	NHC	76.6
146	7089.35	0.032		
145	7089.52	0.065	Bpy	66.7
144	7090.28	0.035	Bpy	75.3
143	7090.69	0.002	NHC	59.8
142	7091.37	0.008	NHC	43.2
141	7091.57	0.006	NHC	48.7
140	7093.52	0.001		
139	7093.70	0.000		
138	7093.96	0.026	Py	85.1
137	7094.23	0.040	Bpy	88.8
136	7094.32	0.005	Bpy	63.2
135	7094.47	0.026	Bpy	88.6
134	7094.72	0.009	NHC	41.9
133	7094.99	0.000		
132	7095.00	0.000		
131	7095.37	0.008		
130	7095.56	0.000	NHC	72.7
129	7095.77	0.020		
128	7095.79	0.001		
127	7095.83	0.020		
126	7096.04	0.019	NHC	40.4
125	7096.55	0.003		
124	7096.72	0.007		
123	7096.88	0.005		
122	7097.47	0.000		
121	7097.48	0.000		
120	7097.94	0.000		
119	7098.06	0.014		
118	7098.06	0.002	Bpy	71.5
117	7098.45	0.019	Bpy	65.7
116	7098.72	0.000		
115	7098.73	0.000		
114	7098.74	0.001		
113	7098.77	0.000		
112	7099.02	0.029	Bpy	68.0
111	7099.17	0.026	NHC	44.5
110	7099.25	0.026	NHC	53.7

109	7099.49	0.053	Bpy	75.0
108	7099.79	0.007		
107	7100.03	0.000		
106	7100.04	0.000		
105	7100.21	0.025	Bpy	55.3
104	7100.47	0.021	NHC	66.9
103	7100.54	0.032	NHC	41.0
102	7100.84	0.031		
101	7100.95	0.003		
100	7101.03	0.002	NHC	53.3
99	7101.32	0.025		
98	7101.35	0.032	NHC	69.5
97	7101.52	0.002		
96	7102.05	0.047	NHC	48.7
95	7102.15	0.086	Bpy	62.8
94	7102.44	0.000		
93	7102.46	0.001		
92	7102.48	0.035	Py	62.5
91	7102.59	0.002	Bpy	78.6
90	7102.59	0.003		
89	7102.73	0.042	Bpy	72.9
88	7102.99	0.020		
87	7103.03	0.022		
86	7103.12	0.008	NHC	59.3
85	7103.25	0.019	Bpy	53.1
84	7103.41	0.000		
83	7103.43	0.017	NHC	42.6
82	7103.51	0.010	Bpy	73.1
81	7103.74	0.000		
80	7103.98	0.010	NHC	50.5
79	7104.02	0.026		
78	7104.07	0.008		
77	7104.14	0.003	NHC	57.7
76	7104.20	0.009	NHC	68.6
75	7104.25	0.022	NHC	42.2
74	7104.30	0.008		
73	7104.41	0.003	NHC	41.9
72	7104.44	0.003	Bpy	73.3
71	7104.50	0.006		
70	7104.62	0.017		
69	7104.66	0.003		
68	7104.75	0.001		

67	7104.79	0.016	NHC	46.1
66	7104.97	0.005		
65	7105.08	0.007		
64	7105.10	0.003		
63	7105.12	0.132		
62	7105.16	0.000		
61	7105.26	0.139	Bpy	50.5
60	7105.38	0.003		
59	7105.40	0.034		
58	7105.45	0.005		
57	7105.51	0.000		
56	7105.52	0.003		
55	7105.60	0.005	Py	74.1
54	7105.70	0.003		
53	7105.74	0.010		
52	7105.92	0.017	Bpy	65.3
51	7106.09	0.065		
50	7106.15	0.019		
49	7106.15	0.006		
48	7106.36	0.073	Bpy	70.7
47	7106.48	0.000		
46	7106.50	0.002		
45	7106.59	0.000		
44	7106.75	0.001		
43	7106.80	0.000		
42	7106.81	0.001		
41	7106.94	0.189		
40	7107.00	0.005		
39	7107.04	0.010		
38	7107.07	0.009		
37	7107.27	0.435		
36	7107.29	0.130		
35	7107.32	0.030		
34	7107.32	0.001		
33	7107.34	0.192		
32	7107.48	0.020		
31	7107.60	0.177		
30	7107.61	0.116	Py	53.9
29	7107.69	0.481		
28	7107.79	0.034		
27	7107.80	0.023		
26	7107.80	0.626		

25	7107.90	0.107		
24	7107.99	0.074		
23	7108.07	0.015		
22	7108.09	0.076		
21	7108.16	0.282		
20	7108.17	0.278		
19	7108.22	0.002		
18	7108.23	0.102		
17	7108.37	0.213		
16	7108.45	0.002		
15	7108.49	0.074		
14	7108.52	0.014		
13	7108.68	0.005		
12	7108.80	0.048		
11	7109.19	0.098	NHC	55.6
10	7109.50	0.045		
9	7109.70	0.001	Bpy	54.6
8	7109.80	0.021	NHC	76.4
7	7110.05	0.009	NHC	57.3
6	7110.18	0.001		
5	7110.20	0.002		
4	7110.46	0.000		
3	7110.52	0.000		
2	7110.84	0.104	Fe	75.2
1	7110.94	0.120	Fe	68.1
0	7111.22	0.020	Fe	59.3
[a] all values were shifted by 150.9 eV, [b] normalized to 1 (all values were divided by the overall highest value)				

Table S11. Comparison of all relevant VtC-XES transitions of complex **4** concerning relevant ligand/element populations (donor orbitals), energies and normalized intensities.

HOMOs	Calc. energy ^[a] / eV	Norm. Int. ^[b] / a.u.	Element / Ligand character	Element / Ligand population per HOMO
90	7087.91	0.006		
89	7087.97	0.031		
88	7089.45	0.011		
87	7089.50	0.110		
86	7090.32	0.033		

85	7090.36	0.036		
84	7091.37	0.000		
83	7091.38	0.014		
82	7094.14	0.000		
81	7094.20	0.070		
80	7094.33	0.003		
79	7094.33	0.004		
78	7094.54	0.022		
77	7094.56	0.025		
76	7095.45	0.008		
75	7095.46	0.006		
74	7096.04	0.020		
73	7096.08	0.017		
72	7096.78	0.005		
71	7096.80	0.009		
70	7098.07	0.001		
69	7098.07	0.001		
68	7098.46	0.001		
67	7098.51	0.040		
66	7099.06	0.041		
65	7099.12	0.004		
64	7099.53	0.067		
63	7099.53	0.033		
62	7100.25	0.024		
61	7100.26	0.025		
60	7100.56	0.025		
59	7100.60	0.031		
58	7101.08	0.005		
57	7101.41	0.043		
56	7102.23	0.087		
55	7102.25	0.088		
54	7102.61	0.002		
53	7102.61	0.002		
52	7102.73	0.002		
51	7102.75	0.087		
50	7103.17	0.011		
49	7103.26	0.031		
48	7103.30	0.001		
47	7103.34	0.024		

46	7103.59	0.003		
45	7103.62	0.007		
44	7103.79	0.000		
43	7103.90	0.010		
42	7104.11	0.045		
41	7104.22	0.025		
40	7104.29	0.013	NHC	50.6
39	7104.30	0.008	NHC	57.3
38	7104.49	0.007	Bpy	75.9
37	7104.52	0.002	Bpy	79.9
36	7104.56	0.010		
35	7104.76	0.016		
34	7104.79	0.038	NHC	50.1
33	7104.90	0.007	NHC	53.0
32	7104.98	0.023		
31	7105.24	0.102	Bpy	76.7
30	7105.24	0.192	Bpy	73.0
29	7105.38	0.096	Bpy	82.7
28	7105.57	0.021		
27	7105.61	0.020		
26	7105.88	0.009		
25	7105.91	0.009		
24	7105.94	0.001		
23	7105.96	0.007	Bpy	77.7
22	7106.29	0.064	Bpy	75.6
21	7106.43	0.068	Bpy	82.2
20	7106.60	0.081		
19	7107.10	0.044		
18	7107.35	0.808		
17	7107.38	0.001		
16	7107.49	0.005		
15	7107.62	0.329		
14	7107.76	0.595	Bpy	71.2
13	7107.79	0.533	Bpy	72.0
12	7108.01	0.214	Bpy	70.6
11	7108.06	0.453		
10	7108.12	0.273		
9	7108.64	0.197	Bpy	73.3
8	7108.72	0.009		

7	7108.75	0.009		
6	7109.41	0.041	NHC	60.8
5	7109.65	0.007		
4	7109.75	0.000		
3	7110.04	0.004	NHC	57.2
2	7110.89	0.122	Fe	74.1
1	7110.91	0.107	Fe	74.1
0	7111.19	0.012	Fe	62.9
[a] all values were shifted by 150.9 eV, [b] normalized to 1 (all values were divided by the overall highest value)				

Table S12. XYZ files of all optimized structures.

Optimized gas phase structure of 1:

111

```

C 1.01644455548762 1.90672071193329 1.20198856155653
C -0.57551544561933 2.09814283939512 -0.52038931565645
C 1.10960567227099 3.29008430574261 1.30532435956605
C -0.52080228886652 3.48560685214069 -0.45558537963224
C 0.33135136512321 4.08100302956115 0.46763527915183
H 1.77568486823520 3.74558255321141 2.02557578054027
H -1.13092241722675 4.09238309393707 -1.11077812753535
H 0.38918228643552 5.15941725222233 0.53482371755648
Fe 0.08120662272153 -0.51661185623643 0.19024162891576
N 0.18499351535876 1.34594877320225 0.30037602408043
C -0.86846255706121 -4.50499365321959 0.95724043017192
C -0.82027470546594 -3.12011911167968 0.92766996712815
C 0.86117439808317 -3.12363296193394 -0.66645988758704
C 0.89001469365537 -4.50875227385209 -0.71019811318323
C 0.00335843032697 -5.19404316533176 0.11719294463250
H -1.55303458951234 -5.03090788369448 1.60734907873221
H 1.57477067201553 -5.03762486438621 -1.35770955929117
H -0.00497259184252 -6.27631265370481 0.11083085881631
N 0.01750868152662 -2.44549130586704 0.12585118614971
C 1.48484926785279 -0.88351769221681 -1.16845159624578
C 2.65083171645562 -2.50296925365495 -2.32528147307580
C 3.10195647911573 -1.29542681551959 -2.71274571575808
H 2.93789559030139 -3.49447942524229 -2.62667506127166
H 3.86663615632857 -1.02348824699303 -3.41710076746663
C -1.37155035362162 -0.87726848161393 1.49348940828968
C -2.58558857439494 -2.48909496948537 2.60991150507272
C -3.02058581315016 -1.27837799172469 3.00596516030222
H -2.89251399412362 -3.47885135953705 2.89716715872562
H -3.78252455829677 -1.00141529847995 3.71131352863599
N -1.58350759713714 -2.23398639398685 1.68108039713191

```

N	-2.28471787690743	-0.31104348275757	2.31606715243140
N	1.66175637379329	-2.24120311317591	-1.38446191542432
N	2.38357265857792	-0.32346756571494	-2.01116491581498
C	-2.54619368226497	1.10486349722828	2.49400543625923
C	-3.54895389135574	1.70139540908876	1.71134500556707
C	-1.85527878034174	1.78498269750536	3.50803779945832
C	-3.81867903858144	3.04968799371685	1.95146777002792
C	-2.16621086491339	3.13214374964269	3.69698834190728
C	-3.13367414350274	3.75901888402013	2.92677957828579
H	-4.58354144026773	3.55038330666329	1.37359269363924
H	-1.65414823638910	3.69486539737592	4.46578242514991
H	-3.37012161185768	4.80193991791572	3.10143751621834
C	2.62653467479598	1.09062338441433	-2.22558336282617
C	1.95709845345145	1.72852817631207	-3.28269979737610
C	3.59494223280712	1.72593035566651	-1.43310303164025
C	2.26221946388997	3.07225772399370	-3.50548072713785
C	3.85437880077751	3.07022149880656	-1.70284960127973
C	3.19473558941992	3.73749417187092	-2.72398742563652
H	1.77005061539451	3.60350622540819	-4.30883482873482
H	4.59235233762628	3.59930268064980	-1.11526609159046
H	3.42314405056111	4.77741765567556	-2.92512081495019
C	-4.35910609462814	0.93205537049575	0.67816966068295
H	-3.68942698793713	0.21758063815624	0.18780162632217
C	-4.96735576766463	1.84218792366913	-0.39406734537295
H	-4.23919921644286	2.53821044660331	-0.81185365926082
H	-5.37010726799385	1.23288479705904	-1.20516104573673
H	-5.79598399312253	2.42490501032129	0.01449994685022
C	-5.51109880018076	0.14154516899328	1.32641346226661
H	-6.10661331008375	-0.34605960260684	0.55121357905787
H	-5.16057072417826	-0.63114516905886	2.00772664074932
H	-6.16460100666971	0.81790176594148	1.88169473267112
C	-0.85624396413918	1.09136738542810	4.41895990310066
H	-0.31954712807459	0.34476069188110	3.82496470904610
C	-1.56539763118194	0.35982441659510	5.57317887563818
H	-0.82654049472016	-0.10070320966209	6.23283567394686
H	-2.15467377472463	1.06641116606561	6.16166435486027
H	-2.23090869184377	-0.42643900112522	5.22002971347051
C	0.16686590889246	2.05966271635174	5.01783885985475
H	0.61481856321576	2.70402395359262	4.25907747034916
H	-0.29477674760556	2.70114048348793	5.77159801395289
H	0.95948617201802	1.49684377868483	5.51387055487972
C	4.38692945220687	0.98849513495149	-0.36570714371724
H	3.71932761133038	0.26203668259003	0.10852546889346
C	4.93113570093234	1.92427348742614	0.71692860266959
H	5.74637194941061	2.53937418252651	0.32993987595430
H	4.16188072382341	2.59413727217223	1.10586798006647
H	5.33423181996496	1.33581410874089	1.54288582912531

C	5.57191024668128	0.21758350941780	-0.97665664296194
H	5.25166167851193	-0.55283457059406	-1.67650088524818
H	6.23524369289296	0.90487805731082	-1.50608956900476
H	6.14655518640423	-0.26957438065891	-0.18558390832501
C	0.97851304548064	1.00612520710504	-4.19627129687249
H	0.42558764657452	0.27925257340987	-3.59184212766261
C	1.70474694565980	0.24195220705318	-5.31864825479752
H	0.97349898759743	-0.21701525175487	-5.98783956455639
H	2.31793541370471	0.92938613460602	-5.90553574551773
H	2.34767393741622	-0.54992991629785	-4.93918320211619
C	-0.02810164227925	1.95655236068050	-4.85235081034260
H	-0.81803374218980	1.37721891277515	-5.33364352619944
H	-0.48504844464385	2.63770602652512	-4.13361371877242
H	0.45139724230588	2.55696573365894	-5.62867252227235
C	-1.39119447570896	1.27223111960868	-1.40608307719332
C	-2.26925978220971	1.75190956437740	-2.37061685434962
C	-1.91477559516573	-0.92328883308108	-1.96907621520219
C	-2.98550439093193	0.85791237415156	-3.15134413952838
H	-2.38974919557206	2.81771163458905	-2.50932116641868
C	-2.80521488261222	-0.50451389797842	-2.94485814081338
H	-1.74432650553234	-1.97412324334446	-1.77759354849488
H	-3.67261781299970	1.21813844664928	-3.90597579541347
H	-3.34333227174491	-1.23926084808256	-3.52894217417231
C	1.73348548067546	0.90122529089166	1.97871387537414
C	2.65879612117730	1.17188265519469	2.98046139142914
C	2.01931456977359	-1.38535565994505	2.28242238036146
C	3.27752130412719	0.12436652963725	3.64446501500776
H	2.89262878687452	2.19565297444128	3.23585094862648
C	2.95100897923089	-1.17861492465929	3.28657705001304
H	1.74023805853962	-2.38492687035726	1.97923138606061
H	4.00097483011220	0.32012088482409	4.42536039369972
H	3.40772947646276	-2.02895530931428	3.77531124198660
N	1.41602182344165	-0.37888201287089	1.63306187848828
N	-1.21714618234651	-0.06569839454077	-1.21144220011809

Optimized gas phase structure of 2:

87

C	0.60323768203182	2.49749123809042	1.03575061508303
C	-1.03789156919294	2.52568449230860	-0.59768566390939
C	0.59026839358430	3.87946798872159	1.14601006359964
C	-1.12489604742885	3.90841372003469	-0.56106898938680
C	-0.29255388676781	4.58175240527884	0.32976167918742
H	1.24107053280146	4.39226395552074	1.83997717337871
H	-1.81332945342182	4.44373593983883	-1.19954841396286
H	-0.33365119489212	5.66159262093709	0.38959598304434
C	2.37948857148202	1.83625641925932	2.69486058437218
C	1.23722359145284	0.25309086369426	1.46734152409985

H	2.65213852131293	2.81719095798758	3.04098990746610
C	2.84472236793686	0.61815932006502	3.03208033991000
H	3.60929294427463	0.34064816352181	3.73558058463358
C	-1.50787900911935	0.29895490478094	-1.26698739347297
C	-2.71524048906961	1.91889018724006	-2.37784545189267
H	-3.04809597032006	2.90917499517290	-2.63278637377910
C	-3.07181174794576	0.71356935696183	-2.86259123213626
H	-3.78220757308215	0.45953314454820	-3.62902669131249
N	1.39693695394633	1.60585357000582	1.73936240566173
N	2.14207776623721	-0.32683519402772	2.28391975945984
N	-1.76009267557985	1.65817173505612	-1.40267165665315
N	-2.33517089890355	-0.25360188506824	-2.17825841566046
Fe	-0.13285152031983	-0.09205278208146	0.09110726557446
N	-0.19452911730815	1.83172792225401	0.18436857544516
C	-0.81481937148328	-4.14097028751291	0.83661890620660
C	-0.84455947892089	-2.75484690590785	0.83164700536488
C	0.78786825996133	-2.63893963258209	-0.80705749341357
C	0.89129565494727	-4.01943460545860	-0.87573964000152
C	0.07094993944035	-4.76837500600347	-0.03571842311678
H	-1.45443608664861	-4.71293606853256	1.49377683178777
H	1.58325790274345	-4.49671639667246	-1.55512833044488
H	0.12387425708971	-5.84909812893776	-0.06035590832501
N	-0.06160846282162	-2.01690046941293	0.02698210512049
C	1.23584222682476	-0.36241876034588	-1.30074965364621
C	2.45327504361960	-1.87924733336904	-2.53864135448307
C	2.79570613541215	-0.63662057989689	-2.93039024871281
H	2.79514627936924	-2.84365525592128	-2.86950714027407
H	3.49940650861358	-0.31688985036529	-3.67807753133709
C	-1.49466539645789	-0.55660675010731	1.44101540841617
C	-2.61155981589404	-2.24015219158428	2.55246962264759
C	-3.08681434152078	-1.05622451827929	2.98411636096378
H	-2.87126150886272	-3.24714374044674	2.82647264773735
H	-3.84823578889336	-0.84119685846238	3.71256715427240
N	-1.63952645912590	-1.92760682518296	1.60936875102929
N	-2.39996328364954	-0.04968284801565	2.30410221519338
N	1.49983214715132	-1.70455431370972	-1.54310908409051
N	2.05300518270861	0.26752350499343	-2.17044251129538
C	-2.43960218224528	-1.69675398288371	-2.48349338078353
H	-1.81355529168786	-2.18074472966484	-1.73647050926506
C	-3.88206055254459	-2.16595472623375	-2.32508048152813
H	-4.54188346563944	-1.67161423632210	-3.04078220152965
H	-3.93964350035865	-3.23849824948153	-2.51631870750076
H	-4.25354063189347	-1.96722567075961	-1.31814875607888
C	2.42793761451233	-1.77527244254304	2.37296766562700
H	1.67201633351086	-2.24526906804931	1.74810693392751
C	3.81632513514724	-2.06276242406989	1.80716772441531
H	3.89680562952644	-1.72584253254958	0.77164651471248

H	4.59019443474785	-1.56268787695076	2.39325404611935
H	4.01310940352524	-3.13525757791081	1.84597121896102
C	2.27122042324481	-2.25581131128680	3.81195752344950
H	1.26921159023530	-2.04692844282843	4.19102487839317
H	2.44819122205571	-3.33137825937421	3.85787945344204
H	2.99724417828461	-1.77800542510983	4.47254437744804
C	-1.88389615115735	-1.96924835683895	-3.87894205785777
H	-0.84639619904079	-1.63843129527154	-3.96066692280877
H	-1.93147309081712	-3.03849517496544	-4.09073499777195
H	-2.47104289693437	-1.45425667765162	-4.64223027129718
C	-2.70382600782108	1.38535520920469	2.49072076166641
H	-1.96029747849598	1.90349290681852	1.88931694231308
C	-4.10108719074770	1.68920842746650	1.95607889207946
H	-4.18814294680634	1.41087717352765	0.90376673289297
H	-4.86338527849884	1.14750593872962	2.51999846400186
H	-4.30917604883824	2.75540539777305	2.05799983615574
C	-2.53833849598027	1.77755459895261	3.95496681274422
H	-1.53013140678449	1.55821055763692	4.31113144501808
H	-2.72745122346431	2.84599486032007	4.06869426099436
H	-3.25185473794704	1.25072925808968	4.59162575245401
C	2.12921887239335	1.72957472374197	-2.38078540539547
H	1.51830734788533	2.15455820774161	-1.58700848410402
C	3.56882443170737	2.21093572395257	-2.23353935229195
H	3.97231481295324	1.95697289496504	-1.25174501198285
H	4.21485114723953	1.77290806920123	-2.99682761380299
H	3.60545510264470	3.29385832301713	-2.35996724650375
C	1.53038364740286	2.08168439572722	-3.74041675829182
H	0.49574066011364	1.74044957946465	-3.81484449809669
H	1.55720232246983	3.16266208508974	-3.88580986165364
H	2.10297475279169	1.62403991093793	-4.54992358661941

Optimized gas phase structure of 3:

112

C	0.71175274033410	2.00489986937210	0.86647540281262
C	-0.86912473033911	1.95305100820464	-0.84949087499127
C	0.73659676954529	3.38877624266991	0.88688415623253
C	-0.89976546436345	3.34210603487626	-0.88733896981690
C	-0.08937004311529	4.05695055329217	-0.01149484947067
H	1.37335909298164	3.92870160966662	1.57365560745460
H	-1.54206888855121	3.86124626563622	-1.58507531792588
H	-0.09897041703916	5.13883901717135	-0.02675259103049
Fe	-0.03334387286240	-0.58229075924317	0.06563179031213
N	-0.06629194767415	1.31183920476311	0.02551662985353
C	-1.07278905292772	-4.55939894642032	0.72937205489672
C	-0.96591080872848	-3.17785158012977	0.76677489168270
C	0.72042530578649	-3.17736350278823	-0.82525723159914
C	0.68919676181341	-4.55875588987778	-0.93502380244054

C	-0.22481084827530	-5.24468352680957	-0.13803523595132
H	-1.78760749448071	-5.08527630819558	1.34618086777581
H	1.34626537293770	-5.08420661291576	-1.61336710802968
H	-0.28087331621041	-6.32386691490720	-0.19779900580881
N	-0.08334906264541	-2.50308123070935	0.01294485122242
C	1.40464206909353	-0.94055572268904	-1.23464138586699
C	2.55959648839892	-2.54299740378036	-2.42751851739680
C	3.06890540034041	-1.33515131733929	-2.73326278929290
H	2.82062185786379	-3.52785104250926	-2.77131076352024
H	3.86182073179395	-1.05618728396476	-3.40289526653705
C	-1.44006236274538	-0.93885540659645	1.40437862882312
C	-2.69105520954542	-2.54574629671303	2.49057356166043
C	-3.05860353652100	-1.33628425735627	2.95231611650931
H	-3.03563085056582	-3.53285984834282	2.74188362287770
H	-3.79532856864215	-1.05754373842685	3.68338035683185
N	-1.70235623812163	-2.29405258991882	1.54568889515201
N	-2.29125481606623	-0.37178577797610	2.29242128675403
N	1.54621512901192	-2.29316455114139	-1.50835544525695
N	2.36873810179614	-0.37383147205994	-1.99828754899786
C	-2.46542864902021	1.04191817302652	2.56522976960320
C	-3.40668456465865	1.75206208219047	1.80328710231667
C	-1.76455376585283	1.60822996967729	3.64263753623700
C	-3.60556209088280	3.09451772377781	2.12771431329850
C	-2.01306585345987	2.95277566607381	3.92370858615974
C	-2.91824113693572	3.68946227902045	3.17462616189941
H	-4.31936887615731	3.67911398973407	1.56335210814206
H	-1.49767331562035	3.42890814113399	4.74673704812786
H	-3.10260449552819	4.72859651595966	3.42014768733020
C	2.68725453985260	1.03716753645689	-2.10464640797125
C	2.02745134219548	1.79006884598157	-3.08791408942519
C	3.70705519988652	1.55962671825580	-1.29124820707322
C	2.38852201765318	3.13220427941039	-3.21285616576374
C	4.03050972348546	2.90587649992094	-1.47022285296223
C	3.37827583231618	3.68452196567062	-2.41481352996638
H	1.89973729437565	3.74897957712351	-3.95484134438942
H	3.65554338284579	4.72433274485807	-2.54127057428991
C	-4.23280788837256	1.09684125566928	0.70848062660674
H	-3.59915657467005	0.36202469018219	0.20202881617352
C	-4.73618844781555	2.10134177147852	-0.33163598464763
H	-3.93933896319533	2.75432225523436	-0.69232083751214
H	-5.16315003272574	1.56624097118864	-1.18150657051199
H	-5.52504944994109	2.73268398774568	0.08290997097929
C	-5.45181776890762	0.35576003792987	1.28909537737687
H	-6.04372624919314	-0.07736217065981	0.47964591949738
H	-5.16800637003369	-0.45226748102171	1.96157517177438
H	-6.08691528868393	1.05169185020411	1.84137517107644
C	-0.80625378795179	0.81034092420226	4.51469181797840

H	-0.27814712400886	0.10030549302376	3.86888619911217
C	-1.54924620278780	0.00893651393837	5.59897969511472
H	-0.82850205130037	-0.49378007019323	6.24818345083438
H	-2.15058125517436	0.67979961185105	6.21656242376579
H	-2.20545720950158	-0.75260082512392	5.18181920650250
C	0.22974689933617	1.69700348806684	5.21374609732505
H	0.70348584587140	2.40106704853819	4.52846022200713
H	-0.23037961187322	2.27039266753472	6.02165636279006
H	1.00614886547460	1.07367861784659	5.66050324586768
C	4.47523105389167	0.71701343564798	-0.28273813399810
H	3.76522142792604	0.02661778581140	0.18575573083830
C	5.13286090248388	1.56259004749212	0.81375104920957
H	5.99352074415050	2.10777632872654	0.41955693788990
H	4.44558123220373	2.28749848588695	1.25107224225193
H	5.49914644894273	0.91186053987928	1.60964596908932
C	5.58224182670527	-0.11851260626241	-0.95194776884884
H	5.18884464487470	-0.86517826988654	-1.63887752102932
H	6.26287236640280	0.53309136434263	-1.50425291973724
H	6.16166464927601	-0.64348600480160	-0.18874291995678
C	1.00592051403907	1.17913473888676	-4.03232814132317
H	0.44041955275914	0.42542393653240	-3.47539857067144
C	1.69094806993039	0.47922812910936	-5.22078614829991
H	0.93735645580564	0.07474338994786	-5.90005058587661
H	2.30287354217501	1.19322899567032	-5.77626000300426
H	2.33064554473526	-0.34396493925165	-4.90650522293736
C	0.02147115945462	2.21271017729367	-4.58569576596938
H	-0.79170082216646	1.70327283771504	-5.10542821069445
H	-0.40169219997007	2.83921645205146	-3.79853365877147
H	0.50833658281985	2.86867315791325	-5.31061842446009
C	-1.62797309390638	1.01749125832628	-1.67207892472326
C	-2.53348245574407	1.38184690130683	-2.66296499827118
C	-2.02360103201043	-1.23268841720500	-2.08257780727140
C	-3.19902749108633	0.39879440318623	-3.37722584844501
H	-2.71490169218192	2.42694243211327	-2.87068499618491
C	-2.93929352836334	-0.93397318761579	-3.07855928916527
H	-1.79633200667744	-2.25839130151638	-1.82644246013000
H	-3.90711582021360	0.66640935463766	-4.15080010984318
H	-3.43478222998728	-1.73711284936418	-3.60768080466506
N	1.44613854872382	1.12982000992840	1.66555903167027
C	2.37377383237365	1.35851603992061	2.67193042965981
N	2.07520473990182	-0.80783224778552	2.34000493266307
C	2.76754748088589	0.14065061303154	3.09500914665411
C	1.24974005319904	-0.22294271279392	1.44777053100891
N	-1.37411294529389	-0.28947490846289	-1.38529443373170
H	3.47312614499180	-0.14096607342788	3.85743006333477
H	4.81193860881909	3.35035217826474	-0.86916456915527
H	2.66629734626380	2.34099342772297	2.99360226425067

C	2.24174405111133	-2.24637476978452	2.50808076170737
H	1.59505658619776	-2.74678783953959	1.79598792617579
H	1.96409401560874	-2.53767285233999	3.52148340470162
H	3.27852897963082	-2.52552961205659	2.31835527575721

Optimized gas phase structure of 4:

61

C	5.22453945622996	3.06504860360554	-4.26613015432588
C	6.27255843872041	2.19259784978714	-3.98541439548493
C	6.47737576772536	1.72830045694869	-2.68825164860837
C	5.59973779292276	2.16688496549137	-1.70902737673374
N	4.58615019937765	3.00516736793219	-1.97381982417431
C	4.38566949494751	3.46284771553288	-3.23023340803413
C	3.22550550934953	4.34943789002252	-3.30499296846440
N	5.59649972372195	1.82300353210074	-0.35819866457632
C	6.43496121737002	0.99268495062893	0.37746340850278
C	5.95828620260592	1.02228624265163	1.63849006085756
N	4.84492693610455	1.86416926754112	1.65032899336491
C	4.59570251132701	2.37183243817157	0.42725130851310
C	1.65269246624056	5.78060656881794	-4.41505081862184
C	2.76850207807646	4.95723533849311	-4.46919779409495
N	2.60142555323622	4.53309314331788	-2.10861122471392
C	1.53188449246889	5.33955238512616	-2.06671580687310
C	1.02764588503259	5.97902947151950	-3.18935067733110
Fe	3.40516269572221	3.52205031225603	-0.57467302823664
C	2.43805096850639	5.23691260743347	1.46060364642035
N	2.19513184566384	4.09610219976510	0.77689843448745
C	1.08534001317810	3.37893696939970	1.01760338856650
C	0.15114434437457	3.75542860796646	1.96961094096481
C	0.39747594101265	4.92901181581615	2.67947277670738
C	1.54336153665674	5.67933979637292	2.43022893652036
N	1.05330780612720	2.25442952432498	0.19370929699451
C	3.69526290009109	5.85802653583575	1.04485603179689
C	2.10038990951210	2.10656922535275	-0.69943897620130
C	0.62363173946431	0.39467532371695	-0.86362645666709
C	0.14224845999798	1.20739679076282	0.09951787762632
C	6.07741470283509	6.82297394820222	0.10065415301410
C	5.49896625414946	5.66772207899823	-0.40305814449807
N	4.33675979273423	5.18127340770118	0.05194329321679
C	4.22244511506653	7.02086069370564	1.59558089465100
C	5.42949437330350	7.51227196474139	1.11929632774378
H	6.93472534422908	1.87177505931162	-4.77921334129976
H	5.06802030739183	3.42595064386636	-5.27326316154002
H	3.27965909758400	4.78422215939237	-5.40689154028968
H	1.27994090104515	6.26026356606736	-5.31110993520910
H	0.15876813206685	6.61711029895391	-3.09757359563340
H	1.06940686468911	5.46990176016057	-1.09758050528796

H	5.97489955339940	5.10363774131643	-1.19421754449315
H	7.01882620719954	7.17108824549076	-0.30342409945242
H	5.85733091005916	8.41474005206572	1.53673563862539
H	3.69269422874188	7.53490904442710	2.38651268775387
H	1.72970868557945	6.59078494058983	2.98091620888230
H	-0.31086846033714	5.25886254760902	3.42840343100989
H	-0.73591991621690	3.16521388553818	2.15336172950475
H	-0.74619611177604	1.13591450482492	0.70117149854802
C	2.64754079554408	0.32348247379841	-2.35504298345834
H	7.28773097840846	1.05107484501174	-2.45688087643657
C	4.06557680730955	2.13587673838906	2.85603006646667
H	3.33800352278275	2.90629133381686	2.62707042263306
H	4.72948526126714	2.48417185814982	3.64658287671960
H	3.55415153801737	1.22922479816142	3.18107210236485
N	1.80896160398021	0.95623851997282	-1.33856776396346
H	0.23109846645918	-0.52532696196417	-1.26178434546362
H	3.07328072877334	1.08782795923693	-2.99843605756760
H	2.02974462535555	-0.34309511529924	-2.95287400637838
H	3.44371654122735	-0.25067415635232	-1.87961549740388
H	6.30758226075874	0.52725551417619	2.52843236256913
H	7.27641000260760	0.47379875324768	-0.04617617350870

Optimized gas phase structure of 5:

59

C	5.02571073491866	2.88217655436653	-4.30742428698149
C	6.09592977871658	2.02777495820893	-4.05850300517686
C	6.37126616490176	1.61022650381437	-2.75951214497268
C	5.55862028595692	2.06298321255244	-1.72420099152470
N	4.52543666687332	2.89161183899355	-1.98333713826197
C	4.24327588765875	3.30379825205828	-3.23682466295892
C	3.07983202622638	4.19255331851159	-3.26902363808910
C	5.65685509242902	1.74554628215908	-0.29768447164876
C	6.63530049341607	0.93917428612589	0.27184139960080
C	6.61544192579138	0.70726398459902	1.64075700591911
C	5.60878473242920	1.28707492845087	2.40345206760091
C	4.66497178158632	2.08641475468887	1.77575687141208
N	4.67888318369255	2.32291447574238	0.45683920710065
C	1.44914578201123	5.60604147434822	-4.31684014856917
C	2.54668696585524	4.76196924846382	-4.41903858861966
N	2.54202386754281	4.43136651775329	-2.03905140603619
C	1.48777008541759	5.25354907454417	-1.95074638674225
C	0.91521731374502	5.86028102428672	-3.05925362196865
Fe	3.43064508850154	3.46742588065979	-0.56134421983176
C	2.64920865130617	5.14762414062520	1.54062735467878
N	2.32914393825892	4.02560848208118	0.86277105437013
C	1.24122088955654	3.29123287023279	1.17806266782137
C	0.40944567876249	3.68387460936029	2.22240120550641

C	0.72198296938154	4.84191640622603	2.92932219663910
C	1.85082295852000	5.58374279192281	2.59388211070544
C	1.10105043345958	2.12244423274573	0.30593898473350
C	3.86755202347766	5.76998511460657	1.01762274949525
N	2.08308424627484	2.02594970857873	-0.63531743031283
C	2.04792281358257	0.99874176264814	-1.49535058137094
C	1.05443649046546	0.03156263692607	-1.46676187317273
C	0.05478423891944	0.12146334218604	-0.50553076715557
C	0.08171172959243	1.18099112977824	0.39149974223820
C	6.14759814179447	6.74335932955990	-0.15082700985930
C	5.53080476363193	5.58310798079132	-0.59489247814476
N	4.41658587310047	5.09566698015098	-0.03268349273803
C	4.44055821131403	6.93485733144747	1.51347490139787
C	5.59514255054303	7.43083806422485	0.92329570665612
H	6.71575151985547	1.68690882056986	-4.87777211017915
H	4.80956245091451	3.21254697383511	-5.31444681452341
H	7.20047324471372	0.94434969275088	-2.56273883537412
H	7.40377654764925	0.49853972014299	-0.34920773508297
H	7.37035588128489	0.08368732777609	2.10208079477116
H	5.54994496811364	1.12777281054497	3.47200393763027
H	3.87036814883015	2.55824568147105	2.33752774694937
H	2.98627813316773	4.54538819283196	-5.38363629716222
H	1.02132368879837	6.05883018698304	-5.20219986950898
H	0.06439759217772	6.51613113006334	-2.93119876333678
H	1.09658982712784	5.42362110540852	-0.95678682339058
H	5.93280481102256	5.01832570425937	-1.42510657504989
H	7.04508043206497	7.09500732009491	-0.64223401547119
H	6.05476250931152	8.33714512768549	1.29649528734928
H	3.98658186403278	7.44946673567343	2.34985268442710
H	2.09803919504103	6.48318365278758	3.14129037390685
H	0.08546673362726	5.16661784629045	3.74237112650275
H	-0.46616645564404	3.10439719086156	2.48154821171943
H	-0.68338124700990	1.27615359868513	1.15055706056925
H	-0.73292621089770	-0.61917757369700	-0.45433858189851
H	1.07244640345196	-0.77556943775368	-2.18695705058378
H	2.84363050275434	0.95969370831482	-2.22680263400325

Optimized structure in solution (SMD) of 1:

111

C	1.02136763246971	1.91021241363040	1.20883400356139
C	-0.56383225725724	2.11144452935327	-0.51802481839604
C	1.12114378952456	3.29291374898077	1.31566476283574
C	-0.50268377241281	3.49878503948671	-0.45250246697577
C	0.34925956783689	4.08804845958075	0.47522626652986
H	1.78660329655545	3.74394281147233	2.03895222564287
H	-1.10752455201036	4.10800666803098	-1.11006418079015
H	0.41266067676875	5.16563233881656	0.54409722407962

Fe	0.07835513234813	-0.50835483472330	0.19076815548049
N	0.19019222865114	1.35336466693000	0.30374716597745
C	-0.87962299589385	-4.49483681968815	0.96421384511740
C	-0.82839015111904	-3.11178637680359	0.92927436441316
C	0.85117662899777	-3.12148721430393	-0.66046823827176
C	0.88046379668902	-4.50500276041895	-0.70206884084951
C	-0.00791554867959	-5.18576010296687	0.12645958067549
H	-1.56542965978489	-5.01345079996292	1.61782580989222
H	1.56763012197266	-5.03150500906948	-1.34789259684424
H	-0.01670275597924	-6.26724878135350	0.12382332350496
N	0.00868886352217	-2.43990450118757	0.12726228206869
C	1.48196726783800	-0.88610890700288	-1.16727197337620
C	2.64212442570207	-2.51515027718504	-2.31256374847500
C	3.10225225696828	-1.31426435887887	-2.70942841401551
H	2.92111482076903	-3.51175189470102	-2.60348916435704
H	3.87034215984621	-1.05646352043494	-3.41470336469045
C	-1.37714522939322	-0.86998186817651	1.49368265508340
C	-2.58490594778679	-2.48331542896934	2.61018889475535
C	-3.02463856830081	-1.27630578227581	3.01198946543527
H	-2.88498730421893	-3.47622680652601	2.89260788746221
H	-3.78689179708185	-1.00831870360720	3.71977718787934
N	-1.58830604993766	-2.22227813273831	1.68259587386053
N	-2.29123450615270	-0.30502114358554	2.32097281686741
N	1.65550646429683	-2.24097743984230	-1.37787342119781
N	2.38624896533025	-0.33333695549470	-2.01376321097947
C	-2.55593099485222	1.10564958214408	2.50144218170865
C	-3.56167132858585	1.70399595004865	1.72371120055130
C	-1.86011395064651	1.79193541372308	3.50825444013248
C	-3.83517823742675	3.05180513088084	1.96442827262899
C	-2.17171771832397	3.13894283045114	3.69993196313476
C	-3.14622279812363	3.76339495329791	2.93594428050204
H	-4.59646964820234	3.55375767599948	1.38252821390706
H	-1.64743913716646	3.70624481915683	4.45734655914714
H	-3.37604230496226	4.80935419473803	3.10389068359882
C	2.63308793821930	1.07427130931649	-2.23838513287532
C	1.96930042949235	1.70940506835932	-3.30113414185450
C	3.59444099368660	1.71912258729801	-1.44460619155609
C	2.27693040117998	3.05123456804446	-3.53424107788569
C	3.85702175070770	3.06191870674719	-1.72052009641658
C	3.20516690556083	3.72211937187240	-2.75171683187655
H	1.78157291332612	3.58015211517856	-4.33746299336977
H	4.58285858985855	3.59816528473879	-1.12401331948920
H	3.42735328994863	4.76404866450389	-2.95184862334625
C	-4.35999952578231	0.93584017016797	0.68101930253859
H	-3.68118553587215	0.23273014735340	0.18961823252922
C	-4.97201452235273	1.84748115338784	-0.38641748802734
H	-4.24858383340576	2.54660015535061	-0.80647581959681

H	-5.37223925651993	1.23847557289538	-1.19965079888285
H	-5.80231814966590	2.42723539473595	0.02626607316567
C	-5.50322240832377	0.12565549937072	1.31679655975371
H	-6.07392977709255	-0.38109349199420	0.53377530468362
H	-5.14673676617045	-0.63400365552053	2.01002318163268
H	-6.18172747018590	0.79119337817797	1.85764660830937
C	-0.83890360581813	1.10491281268907	4.39889342724265
H	-0.30959064657790	0.36502351606945	3.79207751969417
C	-1.51915692104236	0.36225139400748	5.56146303709953
H	-0.76262976073211	-0.11375098047585	6.19109107180285
H	-2.08588578597745	1.06476781113904	6.17876616015324
H	-2.20177020385163	-0.41372516825137	5.21742444208437
C	0.18758043324164	2.07890073631356	4.97996042553406
H	0.62568486268794	2.72261257767610	4.21559440667789
H	-0.26764910940956	2.72175774371463	5.73809034170531
H	0.99039781281995	1.52064433185965	5.46546310770258
C	4.36578107760358	0.99236609340405	-0.35538980615807
H	3.68513096479520	0.27894550865880	0.11746832433039
C	4.90072834306558	1.93849161143693	0.72133077155680
H	5.71941607536496	2.55060200928812	0.33359129034288
H	4.13074741537185	2.61194720369820	1.10121220672834
H	5.29568254559278	1.35777755732597	1.55714339766665
C	5.55016489957341	0.20104817193904	-0.93704934188958
H	5.23422586807091	-0.56193102011210	-1.64737665537847
H	6.24135499647268	0.87679979773036	-1.44812054275708
H	6.09337224940662	-0.29876521415946	-0.13046906837169
C	0.97762268702809	0.98622597722490	-4.19951292896028
H	0.41958924638796	0.27715224392580	-3.58097699239445
C	1.68606200269807	0.19172583407296	-5.30996871636136
H	0.94189837691975	-0.28552267312752	-5.95336226335453
H	2.29094707488928	0.86243088141992	-5.92663598984701
H	2.33540578011616	-0.58967228744243	-4.91924150273287
C	-0.01932525851597	1.93825496164120	-4.86603049072836
H	-0.81461425329711	1.35949720248404	-5.34022696354733
H	-0.47498932014100	2.63059521001047	-4.15776989476412
H	0.46733531537708	2.52695770357026	-5.64860353403785
C	-1.38093906754264	1.29128076611152	-1.40650402287377
C	-2.25211264966341	1.78065365885445	-2.37171590657373
C	-1.91523592012118	-0.90112734800798	-1.97337081279220
C	-2.97063692419592	0.89061508883813	-3.15579597948198
H	-2.36461589864591	2.84755860591550	-2.50693189501761
C	-2.79929271189689	-0.47274779879351	-2.95113626973194
H	-1.75553984848235	-1.95283622588654	-1.78559144231785
H	-3.65268406099097	1.25579693372001	-3.91179516534662
H	-3.33877308680391	-1.20421788321973	-3.53680200450399
C	1.73228598461446	0.90101125295419	1.98491522222181
C	2.65591882590571	1.16953298669470	2.98798521485051

C	2.00916936655594	-1.38756090960365	2.28405639534406
C	3.26976408510549	0.11767579736959	3.65076136984414
H	2.89128143400494	2.19262379451551	3.24395020690041
C	2.93962772324279	-1.18301534328665	3.29001909438436
H	1.72998376057411	-2.38588206461102	1.98220598343453
H	3.99192963719548	0.30957411838532	4.43283797875210
H	3.39121833216524	-2.03664002219711	3.77629651823812
N	1.41089237902675	-0.37792472248713	1.63582348267954
N	-1.21522137056450	-0.04857703980607	-1.21277310169955

Optimized structure in solution (SMD) of 2:

87

C	0.57519520803726	2.50961388225226	0.95759062691040
C	-1.06901744368689	2.50651703159076	-0.68150632741557
C	0.55059831296775	3.89112988079133	1.05288130055774
C	-1.16595071135357	3.88780997723199	-0.66066891594358
C	-0.33779475793225	4.57366700502145	0.22505550571836
H	1.19609091182558	4.41528920175901	1.74288946232560
H	-1.85737898541963	4.40934710761197	-1.30671022702518
H	-0.38569946544671	5.65362118334807	0.27086304675563
C	2.33913534716815	1.85157308319324	2.64200376678951
C	1.21516951625539	0.27442026181335	1.39973194697458
H	2.60312640889110	2.83417774843516	2.99058789620086
C	2.79894939223158	0.63077567878128	2.98514720916567
H	3.55225303007098	0.34980111704229	3.69999807816801
C	-1.51178367620066	0.26859922504402	-1.31098136814187
C	-2.76616862770190	1.83900102392285	-2.43066219783451
H	-3.11592140245953	2.82019395336802	-2.69841695134306
C	-3.11341985783277	0.61544554916133	-2.88021099106112
H	-3.83558443658827	0.33025237051299	-3.62491324243691
N	1.37091635984271	1.62444043611084	1.67144702456093
N	2.10689826399699	-0.31095748849566	2.22271960526021
N	-1.78573547638454	1.61764452540671	-1.47098787061781
N	-2.34346282446072	-0.32206110828260	-2.19082473469997
Fe	-0.13530161248269	-0.08967793838382	0.03120158624700
N	-0.21724660461651	1.83062121383260	0.10966810518369
C	-0.81298799468853	-4.13931897797700	0.74062486870263
C	-0.83976905286979	-2.75464696889542	0.75349763830953
C	0.79666924345826	-2.62085400190593	-0.88766955491618
C	0.89632718194546	-3.99939231706057	-0.97437093162669
C	0.07309575729860	-4.75369564316198	-0.14128845701439
H	-1.45523194047537	-4.71676247728481	1.38991100178963
H	1.58644131933004	-4.46789886508968	-1.66125448678052
H	0.12283013258218	-5.83383279196842	-0.18009331383344
N	-0.05213956160406	-2.01016180703442	-0.04224998087882
C	1.23265495648832	-0.33982941967515	-1.34450828837742
C	2.48024320108007	-1.81729618262892	-2.59129475185234

C	2.82147802305787	-0.56227507693969	-2.94910340168824
H	2.83111701339249	-2.77452787170945	-2.93382261459962
H	3.53673971249220	-0.21982430836529	-3.67611210600118
C	-1.47815636730621	-0.56162165024062	1.37398510555251
C	-2.59722217236299	-2.23303777034454	2.49131090034024
C	-3.05444402168820	-1.04359418467187	2.93359169498734
H	-2.86204288990608	-3.24047411793941	2.75897476944536
H	-3.80375102939212	-0.82154722901431	3.67301332070156
N	-1.63358619501062	-1.92905752698573	1.53749405260998
N	-2.36548948970061	-0.04386547548109	2.24568449379348
N	1.50764320522865	-1.67203656632370	-1.60953255366478
N	2.05587527305082	0.31819513243756	-2.18376195242131
C	-2.43591871406666	-1.77908717573621	-2.40815783318489
H	-1.71038493991064	-2.19866584594792	-1.71703664250839
C	-3.82635724681186	-2.28099350522618	-2.03841252417020
H	-4.58855813298198	-1.86837351368653	-2.70361165716539
H	-3.85412767557345	-3.36883207560201	-2.12442017089742
H	-4.07611667948112	-2.00852224749127	-1.01043994406973
C	2.33910285210263	-1.76605916956387	2.31127228877746
H	1.63721398292024	-2.19333795309717	1.60090235633513
C	3.75954013550651	-2.10065939266269	1.87187161225849
H	3.95455816204447	-1.71980830018214	0.86674719264823
H	4.49789864479853	-1.67499364597059	2.55545840240157
H	3.89058284391790	-3.18432377220819	1.86240737161179
C	2.00578024303189	-2.27084950493530	3.70975432698361
H	0.98286042230751	-2.00477437985114	3.98537981005796
H	2.09908321240606	-3.35817605606150	3.73379514262726
H	2.68707996700623	-1.85525419587317	4.45596913907793
C	-2.02645771324227	-2.12740926564679	-3.83400828128648
H	-1.02646792026435	-1.74678175611766	-4.05416749976400
H	-2.01796106773543	-3.21235903492994	-3.95411812034727
H	-2.72593701866737	-1.71093125486589	-4.56274615727429
C	-2.59505045078214	1.39952124272478	2.45220708318249
H	-1.89735791748823	1.88149050162675	1.77330462790397
C	-4.01788763567780	1.77000512098521	2.05112605961132
H	-4.21996430195092	1.47376316855303	1.01926429393338
H	-4.75284008946675	1.28989506739890	2.70163684490137
H	-4.14784240919702	2.85080824285918	2.13244083176760
C	-2.25140564229694	1.79027660685095	3.88428372636014
H	-1.22733114536615	1.50150289677676	4.13108890463136
H	-2.34289939445432	2.87219857098589	3.99683145866971
H	-2.92860205103778	1.31696259774665	4.59923876728766
C	2.14317908770989	1.78767665020943	-2.29272609617986
H	1.42819423598090	2.15306703605338	-1.56100431590861
C	3.53916377996841	2.26414937802159	-1.91049529979050
H	3.81058634279996	1.91209561931801	-0.91275898004327
H	4.28952174998909	1.90918366329379	-2.62098947457059

H	3.56235617146745	3.35550388987343	-1.91066934958923
C	1.71081257992340	2.24016938729453	-3.68224674223659
H	0.70747837800498	1.87582149400307	-3.91433360607466
H	1.70041736038381	3.33100840918759	-3.72165437684750
H	2.39890482106201	1.87918367908437	-4.45036995599570

Optimized structure in solution (SMD) of 3:

112

C	0.66565579248784	2.02369731587944	0.83810185817931
C	-0.90431334077208	1.92472766006465	-0.88667671257740
C	0.66793720939753	3.40839937594121	0.84168591504135
C	-0.95642485687021	3.31224202612508	-0.94566056311610
C	-0.16288714713781	4.04957782203484	-0.07214775764043
H	1.29113561473935	3.96471422970961	1.52770462504701
H	-1.60075875730978	3.81042465422160	-1.65653561688950
H	-0.18963198142646	5.13084100498629	-0.10189900336351
Fe	-0.03328961868816	-0.58434548733196	0.06535940029544
N	-0.09639958949927	1.30708454636845	0.00118490426239
C	-1.04648611054715	-4.56741485393592	0.73712565925270
C	-0.95265776415527	-3.18615550264417	0.76487376436900
C	0.76434254368361	-3.18004374189104	-0.78887842872383
C	0.75228578111559	-4.56109438039873	-0.88919035074960
C	-0.17054085273636	-5.24868198984794	-0.10463035885911
H	-1.77121223013321	-5.09276896681460	1.34213176449845
H	1.42977535503765	-5.08161095211687	-1.55057655934101
H	-0.21121413485536	-6.32882772571292	-0.15378689501803
N	-0.05784337807499	-2.50827193707006	0.03072054773556
C	1.41951072257456	-0.94022127820063	-1.22321523020742
C	2.59376715728883	-2.54426448735198	-2.39127599687933
C	3.08455172936766	-1.33692368956041	-2.72722884664301
H	2.86255906405930	-3.53478298526381	-2.71200799579466
H	3.86675153619753	-1.06436671652834	-3.41160267500922
C	-1.45013172373098	-0.95117989268131	1.39030578049053
C	-2.72517903274504	-2.56306062768435	2.43521639126357
C	-3.10316686206707	-1.35942199756223	2.90419668460328
H	-3.07259057582992	-3.55499586015417	2.66239971095131
H	-3.85703569898542	-1.09240806008377	3.62173445580636
N	-1.71672668484283	-2.30261123551468	1.51829278221455
N	-2.31745562067214	-0.38909109343440	2.27064152789490
N	1.58408252459113	-2.29072681471632	-1.47382029281941
N	2.37122453573876	-0.37119941693823	-2.00666985319709
C	-2.44749674556890	1.01787807243772	2.58017059289389
C	-3.33220983166766	1.79501566811756	1.81549465210894
C	-1.74136710720706	1.52993006328267	3.68182477155948
C	-3.45724502248343	3.14373685834089	2.15183030353851
C	-1.91059823678121	2.88449212613021	3.97568904346237
C	-2.75143579191425	3.68455415998546	3.21641033012651

H	-4.11765138727909	3.77822238931067	1.57582759183609
H	-1.37518908530879	3.31912015505226	4.80950288869779
H	-2.86103219987683	4.73553235571875	3.45868419561560
C	2.67289598908027	1.03892647153716	-2.12063248148095
C	1.98826809898128	1.79495926894879	-3.08551273736288
C	3.69376831191026	1.57460603830654	-1.31725198831073
C	2.32113444740557	3.14572176165501	-3.19791721486243
C	3.98801326683070	2.93013908466700	-1.47761383643279
C	3.30686678355431	3.70894532872946	-2.40126068348106
H	1.80466258078785	3.76441382768027	-3.91968873360268
H	3.54821103616291	4.76090986791733	-2.50305366690317
C	-4.17211678842852	1.20150440958579	0.69716468250485
H	-3.56567823403170	0.44960223192901	0.18487752707401
C	-4.62172963502843	2.24492370981849	-0.32788354305600
H	-3.79413441124716	2.86193857965295	-0.68064030863040
H	-5.07160952651797	1.74547832977414	-1.18788336663875
H	-5.37869424552945	2.91020462976571	0.09563727586891
C	-5.42017122147473	0.49835285365140	1.25837620426848
H	-6.00800261011307	0.07700772890946	0.43839605693328
H	-5.16912845354111	-0.31264971337799	1.94151185219408
H	-6.04718818671426	1.21484643451515	1.79620079065670
C	-0.85289548601976	0.66617727178166	4.56337356761048
H	-0.36811321963652	-0.07882689736602	3.92569278772538
C	-1.67363348715445	-0.07843762461030	5.63109467477779
H	-1.00576563259828	-0.67322809866143	6.26013916991795
H	-2.19521863573308	0.63919377877286	6.27052056572332
H	-2.41415787255832	-0.75106612101979	5.20123693751895
C	0.23276795141398	1.47276021352795	5.28356214629393
H	0.76150271798074	2.15070547807490	4.61426820337357
H	-0.19682315726218	2.06395386149433	6.09696538260781
H	0.96360517583293	0.79129456497613	5.72396380223980
C	4.49229526623781	0.73463414987677	-0.33247622867427
H	3.81418694837623	-0.00233101067348	0.10792186573033
C	5.10748687354154	1.56789270317467	0.79674703579204
H	5.95505941432102	2.15371752055183	0.43041233232569
H	4.39106158125752	2.25419505129708	1.24754384114953
H	5.48172937446076	0.90441759549004	1.57902107340503
C	5.63267167627457	-0.02349437274471	-1.03442634525066
H	5.27364933061061	-0.71707443248514	-1.79308877110246
H	6.31387672670597	0.68463927129863	-1.51444771610147
H	6.20101041718261	-0.59779564379992	-0.29775442318723
C	0.96053894034675	1.17790277614622	-4.01915073893017
H	0.40251220560830	0.42631499581604	-3.45412272608785
C	1.64333372671738	0.46830078590309	-5.20126830729603
H	0.88631934993839	0.03512075935782	-5.86058516516842
H	2.23335035925698	1.18357802459503	-5.78091338493678
H	2.30513677716590	-0.33492241596173	-4.87848331175969

C	-0.03015092517804	2.20356771130853	-4.57465885463540
H	-0.84192894955917	1.68802648884847	-5.09101214369444
H	-0.46091422192125	2.82911270998865	-3.79158119037917
H	0.45257617892828	2.86169040570983	-5.30192395298240
C	-1.64459645955536	0.96731162834053	-1.69914006679242
C	-2.55417835247405	1.30714645700976	-2.69421239364883
C	-1.99489172342423	-1.29460300804311	-2.08795547683162
C	-3.19768827684899	0.30334733726695	-3.40073151464676
H	-2.75318468230479	2.34716060314425	-2.91043262734361
C	-2.91115120044108	-1.02107423108168	-3.09073729194994
H	-1.75218047021275	-2.31397896656547	-1.82586464803468
H	-3.90827617306714	0.55123552331918	-4.17851863790055
H	-3.38569967492410	-1.84070608550817	-3.61356308177970
N	1.40815115832434	1.17169452604548	1.65073918308327
C	2.32944409020899	1.43180874688835	2.65652136824436
N	2.06107920842218	-0.74487500798590	2.35870289841199
C	2.73781845392041	0.22517587181826	3.09841545429531
C	1.23203757469240	-0.18835662445243	1.45460844836953
N	-1.36745446255735	-0.33208980578923	-1.39767668905285
H	3.44229444782923	-0.04112135676309	3.86695532920998
H	4.75995412824763	3.38307292150769	-0.86975965254180
H	2.60283135840239	2.42636717055111	2.95857667289700
C	2.25226603070436	-2.17521651749295	2.55934988549877
H	1.59695950230177	-2.70749927243706	1.87922800976702
H	2.00368484261911	-2.43855527957754	3.58710735365045
H	3.28865587640049	-2.44125776479712	2.35197951743513

Optimized structure in solution (SMD) of 4:

61

C	5.29301527020470	3.11921560704807	-4.23881045652656
C	6.34323492942287	2.25437428125995	-3.94430649555600
C	6.52126910407633	1.76801359003761	-2.65177356619329
C	5.61316858232284	2.17766961030896	-1.68945105944596
N	4.59355503190540	3.00380222845273	-1.96751416788956
C	4.42361450664418	3.48569398140512	-3.21784521731283
C	3.26373735424804	4.36969013239064	-3.30118016108426
N	5.58129269117008	1.81663135449231	-0.34501660534310
C	6.38634535320262	0.95823363282836	0.39221208083614
C	5.87636251372592	0.97134106374059	1.64235401048393
N	4.78177080359920	1.83375961326866	1.64391956529400
C	4.57365375714161	2.36769427210408	0.42588896880983
C	1.72498990499284	5.83295298290454	-4.40982951883349
C	2.84503320312292	5.01603871654091	-4.45842281115530
N	2.60340421583767	4.51523548434655	-2.11972523793736
C	1.52565808448706	5.30956923366575	-2.08332632818419
C	1.05568380710914	5.98244829777805	-3.20045480461580
Fe	3.39743030663928	3.51641475479826	-0.58291555524913

C	2.46091917511139	5.23316879253168	1.46013456399000
N	2.21010764503321	4.09047247509586	0.78505056583140
C	1.12225058419136	3.35817957266155	1.06751432880769
C	0.22183222053893	3.71619431655218	2.05712142991792
C	0.48170444441194	4.88881509422129	2.76153067108766
C	1.60323880436666	5.65927160121413	2.46776441646906
N	1.07867676333732	2.23359554551544	0.24776446889442
C	3.68764409012147	5.87535816449744	0.99516807038914
C	2.09818332886996	2.09507428398128	-0.67669378751621
C	0.64155365703889	0.36469704768524	-0.78549754521567
C	0.17954443254084	1.17691826631961	0.18919204344393
C	6.00570787895141	6.88441955702953	-0.05092541883283
C	5.45078432274047	5.69756625872066	-0.50377411355833
N	4.31824356806829	5.19150547873834	0.00140822136538
C	4.19153235622445	7.07018932861593	1.49569489311190
C	5.36702095641855	7.58308630758832	0.96725762118262
H	7.03073408730389	1.95644907778853	-4.72503203830149
H	5.15663848234597	3.49677856119165	-5.24249544283436
H	3.39183997656060	4.88075004049743	-5.38184315018935
H	1.38175652637762	6.34405876778255	-5.30009435885609
H	0.17875247672942	6.60997978465631	-3.11347316136896
H	1.02864653546006	5.40472102794048	-1.12802014502190
H	5.92195428031389	5.13020092345543	-1.29417990292956
H	6.92341133506736	7.24607823869473	-0.49517869498426
H	5.77555692582358	8.51223318562773	1.34333745034469
H	3.66769116312597	7.58951054100909	2.28692530766529
H	1.80252011453576	6.57039766477836	3.01421337298261
H	-0.19739722614610	5.20204616864877	3.54360839746171
H	-0.64582977571307	3.10854415999111	2.27218815722278
H	-0.68539053428485	1.10346546674093	0.82407781844428
C	2.61146629717342	0.31595576675414	-2.34258800976871
H	7.33376582872604	1.09830843025459	-2.40730245949709
C	3.94024605638285	2.05730572782018	2.81545629170549
H	3.61684792089325	3.09386986420252	2.83690844273275
H	4.52619051313358	1.84764139261262	3.70730028049765
H	3.07656322573807	1.39213022298682	2.78775664594576
N	1.80147060771573	0.94010786501368	-1.30113901005208
H	0.25576130904893	-0.56448939514905	-1.16755051583576
H	3.00149177127102	1.08209950375278	-3.00634486333501
H	1.97967853632072	-0.36121068061286	-2.91252286183665
H	3.42961309670168	-0.24788099328865	-1.89343008349771
H	6.18940048767376	0.45613617669034	2.53385277862212
H	7.22838733390292	0.43580258181990	-0.02558731478138

Optimized structure in solution (SMD) of 5:

59

C	5.05017958219446	2.92511581224593	-4.29890397329387
---	------------------	------------------	-------------------

C	6.11982801360127	2.07110627350703	-4.04872996930211
C	6.38202514777512	1.63325395518734	-2.75424177687936
C	5.55479998941440	2.06740705778542	-1.72446694967836
N	4.52265864585637	2.89480563766195	-1.98286245621530
C	4.25593226180181	3.32769713521885	-3.23103995667123
C	3.09277613341390	4.21397092983827	-3.26068762237992
C	5.64195938861786	1.73739038763510	-0.30224771381331
C	6.60147908146152	0.90648179693862	0.26120435659566
C	6.57490516391609	0.67130689970048	1.62884730054973
C	5.58652430430434	1.27611526166873	2.39569511189696
C	4.65734067944413	2.09530426963384	1.77262769272928
N	4.67453384215564	2.32812013239596	0.45416686698196
C	1.46993878905678	5.63689294246606	-4.29860088250077
C	2.58409486971729	4.81595225519502	-4.40420080197744
N	2.52708066941878	4.41118632005575	-2.03671818870909
C	1.45230491445257	5.20446141074558	-1.94521638010542
C	0.89535348457970	5.83271580736517	-3.04869886010204
Fe	3.42531530170771	3.46130832813405	-0.56338981505152
C	2.64800216186636	5.15302709703221	1.52437129768973
N	2.32805947830836	4.02682732839696	0.85629600043437
C	1.24367474143957	3.29397397092954	1.17925051655517
C	0.41617054563191	3.68767051454949	2.22495162878560
C	0.73223859532517	4.84849176574068	2.92401978566843
C	1.85502049517541	5.59393351477209	2.57797634346257
C	1.10442852785893	2.12189863869024	0.31519606323638
C	3.86274233797179	5.77122208674401	0.99359023894850
N	2.08868251311512	2.01590064611777	-0.62117526679883
C	2.06187760671937	0.97924480757303	-1.46826541221331
C	1.07007774414647	0.01108502768678	-1.42784876119976
C	0.06381849446365	0.11472403286267	-0.47529873970819
C	0.08272760772596	1.18573934714546	0.40738479149285
C	6.14445290358526	6.72540704283681	-0.18011341217663
C	5.52502783280057	5.56467642290040	-0.61803131183108
N	4.40906466235635	5.08843753186036	-0.05161357259682
C	4.43492212971474	6.93956646634622	1.47947388825888
C	5.59169273403924	7.42501406659921	0.88558804382759
H	6.75145232248155	1.74597823164932	-4.86514748459337
H	4.84131824525638	3.26743798187440	-5.30308087196769
H	7.21228582449070	0.96992816134566	-2.55435425202746
H	7.35749038759060	0.45119573597550	-0.36429119112906
H	7.31411713214809	0.02628075600038	2.08627066843680
H	5.52683215397557	1.12288951710195	3.46491607921254
H	3.87506180464318	2.58106915131276	2.33871685149352
H	3.05572130162071	4.64288987518827	-5.36220745989228
H	1.05776720950480	6.11422816617366	-5.17839247916381
H	0.02605541401874	6.46327967151802	-2.91829383224377
H	1.03114355764005	5.33551508585904	-0.95838571241658

H	5.92779227301644	4.99605478555194	-1.44437677225899
H	7.04454254211166	7.06609847179572	-0.67415056536480
H	6.05212063351268	8.33441530589248	1.24992214035195
H	3.97924218314138	7.46035925372039	2.31089548451689
H	2.10468204203738	6.49673931969890	3.11814258744333
H	0.10123205227836	5.17312257602608	3.74107431709929
H	-0.45509665749536	3.10499224629760	2.49067382236271
H	-0.68579183567807	1.29538785624551	1.16065084106993
H	-0.72444792389120	-0.62503745665671	-0.41934416450892
H	1.09626604812547	-0.80580842528267	-2.13659604121632
H	2.85851691433694	0.92992981054868	-2.19723206911324

Electrochemistry and Spectroelectrochemistry

Analysis of **1**.

Cyclic and square-wave voltammograms and spectroelectrochemistry of the oxidation have already been published.³

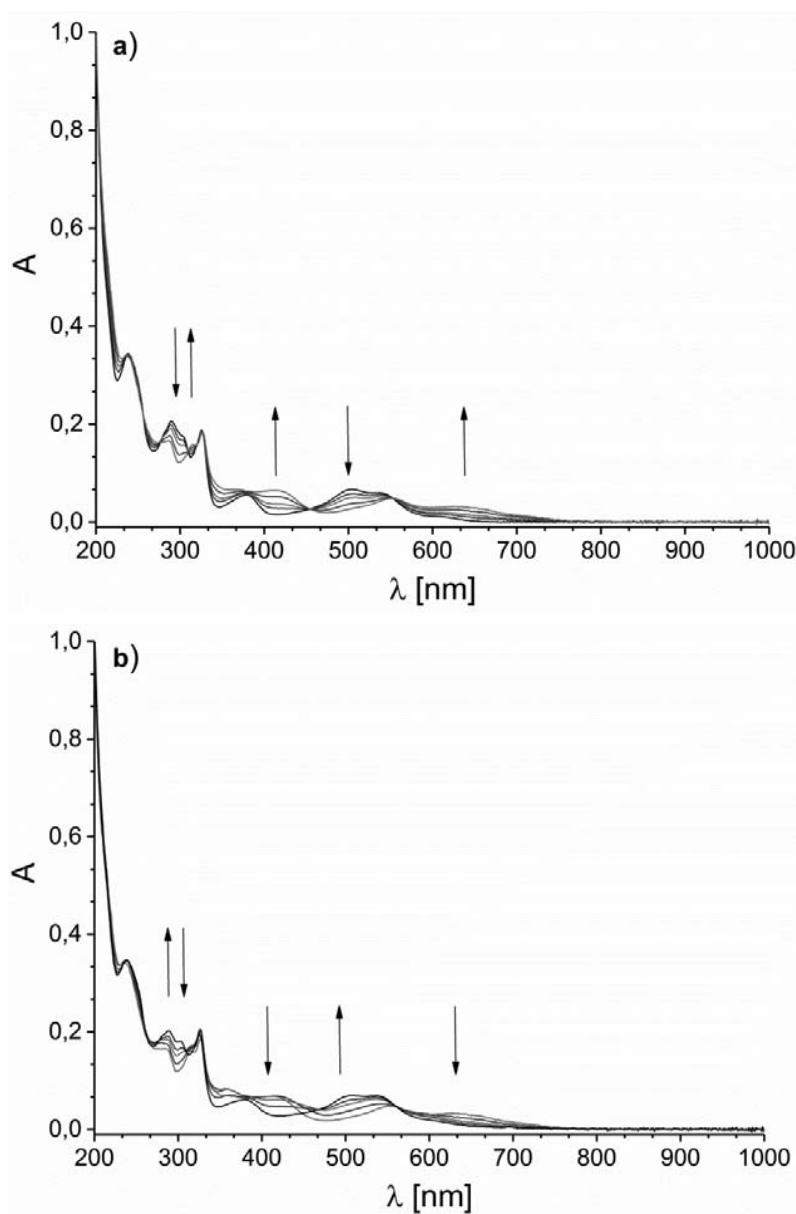


Figure S23. UV-Vis spectra recorded during a chronoamperometric investigation of **1**. Potential controlled reduction a) (start: black line) at -2,0 V. After the reduction was complete, SW analysis of the obtained solution indicates formation of by-products. Re-oxidation b) (start: red line; reference: Ag/AgNO₃) at 0 V was traced with UV-Vis spectroscopy and shows seemingly the regeneration of **1**. But subsequent SW analysis after the re-oxidation process does not prove the formation of pure **1**. Overall, the species **1**^{red} decomposes over a longer time period.

Analysis of 2.

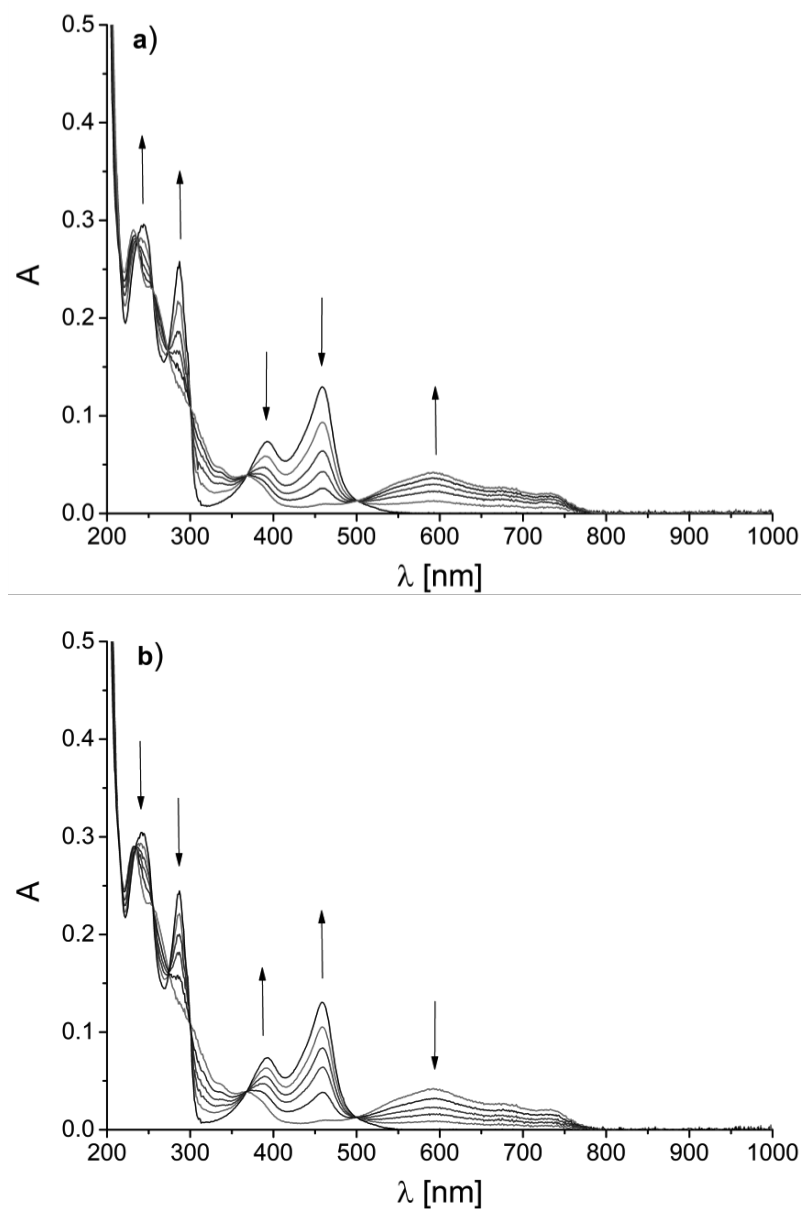


Figure S24. UV-Vis spectra recorded during a chronoamperometric investigation of **2**. Potential controlled oxidation a) (start: black line) at 0,70 V and re-reduction b) at 0,30 V (start: red line, reference: Ag/AgNO₃).

Analysis of **3**.

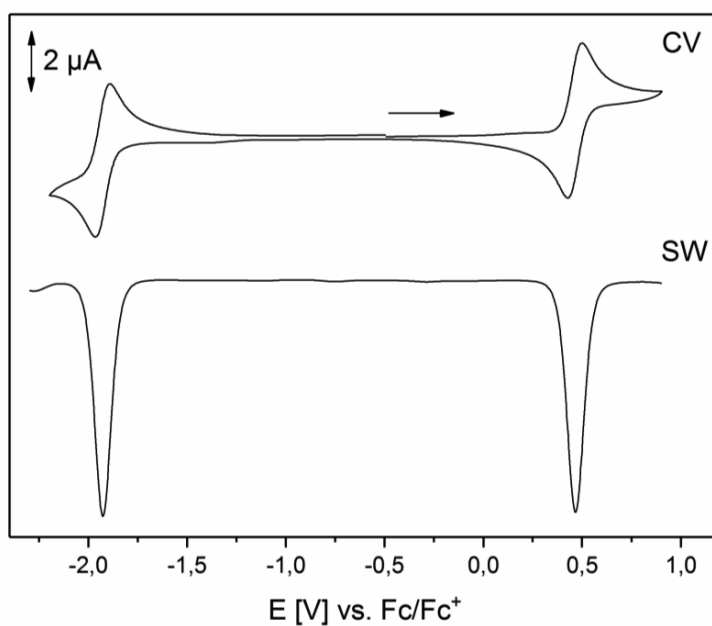


Figure S25. Cyclic voltammograms (scan rate: 100 mV/s) and square-wave voltammogram (Frequency: 25 Hz) of **3** in acetonitrile.

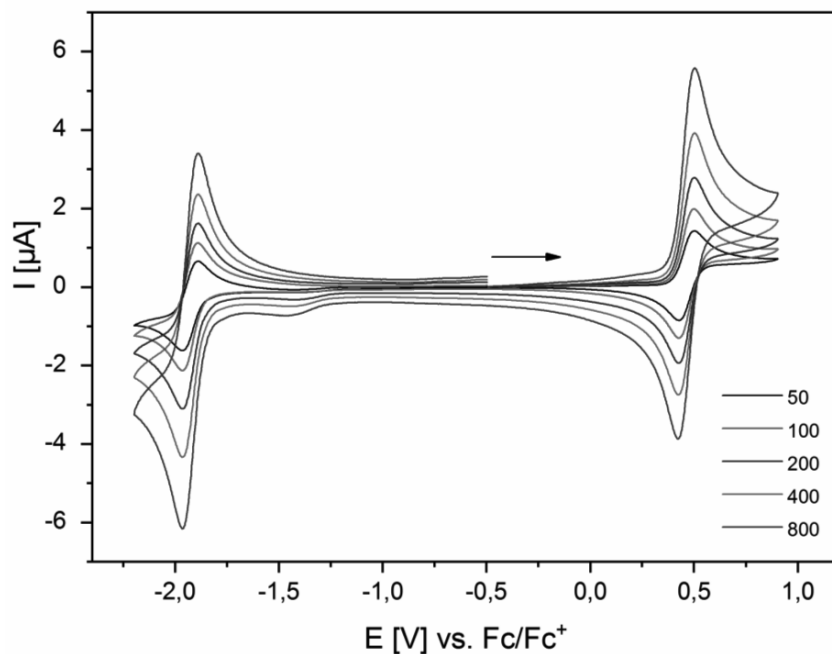


Figure S26. Cyclic voltammograms of **3** in acetonitrile. Scan rates: 50 (black line), 100 (red), 200 (blue), 400 (green), 800 (purple) mV/s.

Table S13. Electrochemical data for the reversible oxidation at $E_{1/2}^0 = 0,46$ V vs. Fc/Fc⁺. (*)The ratio was calculated using the empirical method of Nicholson.¹⁴

v [mV s ⁻¹]	50	100	200	400	800
E_{pc} [V]	0,43	0,43	0,43	0,42	0,42
E_{pa} [V]	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
$E_{1/2}$ [V]	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46
ΔE [V]	68	69	71	74	78
I_{pc} [10 ⁻⁶ A]	-1,31	-1,84	-2,58	-3,47	-4,84
I_{pa} [10 ⁻⁶ A]	1,17	1,64	2,32	3,25	4,56
I_{pa}/I_{pc}	0,89	0,89	0,90	0,94	1,06
I_{pa}/I_{pc} (*)	0,92	0,98	0,99	0,99	0,98
$I_{pc}/v^{0.5}$	0,19	0,18	0,18	0,17	0,17

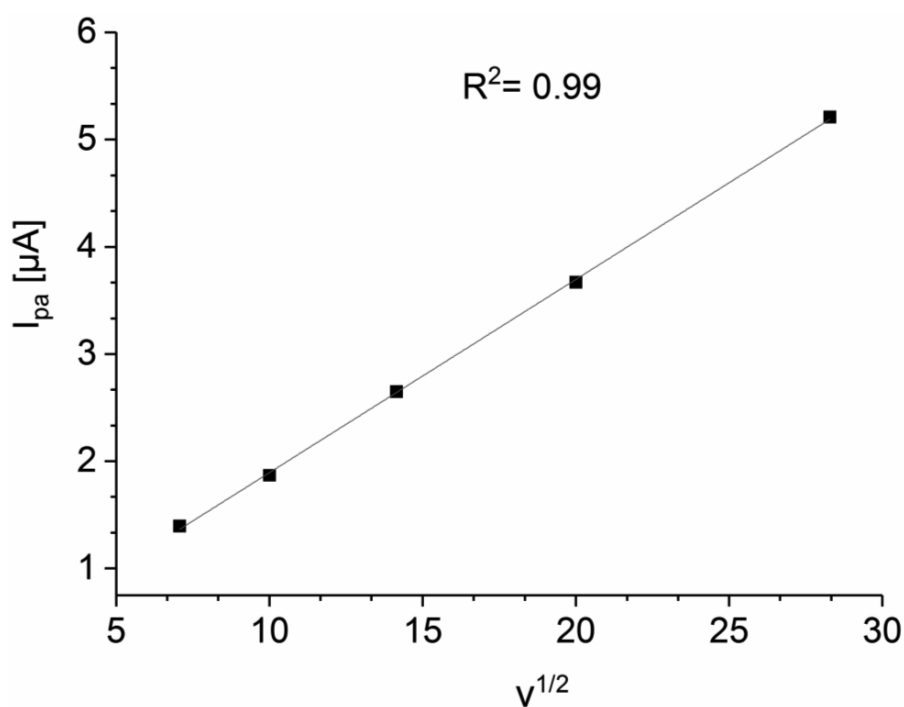


Figure S27. Linear dependence of forward current peak I_{pa} versus square-root of v (linear fit in red) for the reversible redox processes at $E_{1/2}^0 = 0,46$ V vs. Fc/Fc⁺.

Table S14. Electrochemical data for the reversible reduction at $E^0_{1/2} = -1,93$ V vs. Fc/Fc⁺. (*)The ratio was calculated using the empirical method of Nicholson.¹⁴

ν [mV s ⁻¹]	50	100	200	400	800
E_{pc} [V]	-1,96	-1,96	-1,96	-1,96	-1,96
E_{pa} [V]	-1,89	-1,89	-1,89	-1,89	-1,89
$E_{1/2}$ [V]	-1,93	-1,93	-1,93	-1,93	-1,93
ΔE [V]	71	69	68	68	68
I_{pc} [10 ⁻⁶ A]	-1,08	-1,50	-2,16	-3,04	-4,29
I_{pa} [10 ⁻⁶ A]	1,26	1,86	2,65	3,75	5,30
I_{pa}/I_{pc}	1,17	1,24	1,22	1,24	1,23
I_{pa}/I_{pc} (*)	1,21	1,10	1,13	1,11	1,10
$I_{pc}/\nu^{0.5}$	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15

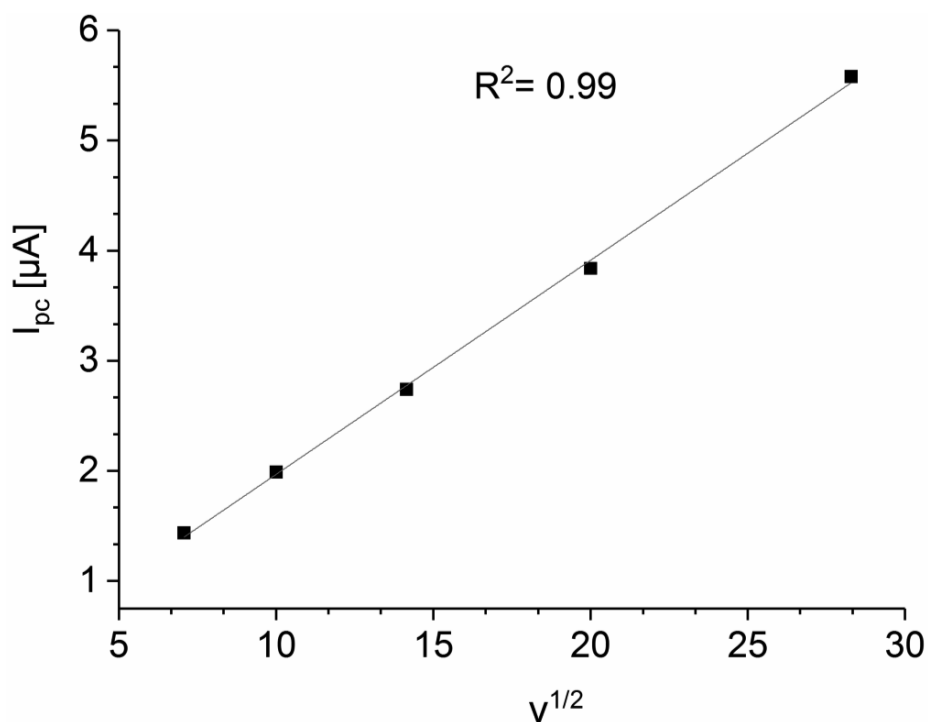


Figure S28. Linear dependence of forward current peak I_{pc} versus square-root of ν (linear fit in red) for the reversible redox processes at -1,93 V vs. Fc/Fc⁺.

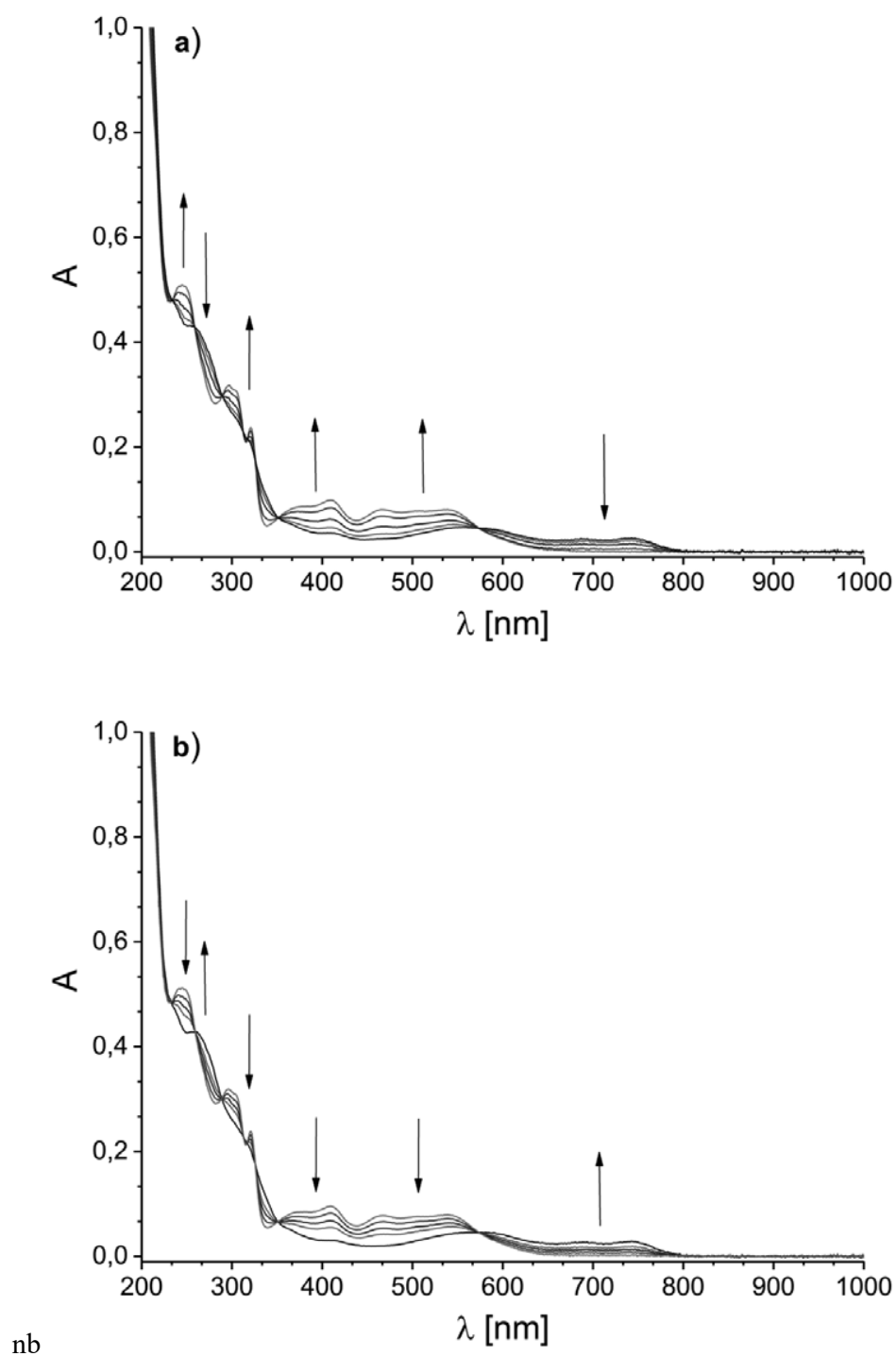


Figure S29. UV-Vis spectra recorded during a chronoamperometric investigation of **3**. Potential controlled oxidation a) (start: black line) at 0,77 V and re-reduction b) at 0,47 V (start: red line, reference: Ag/AgNO₃).

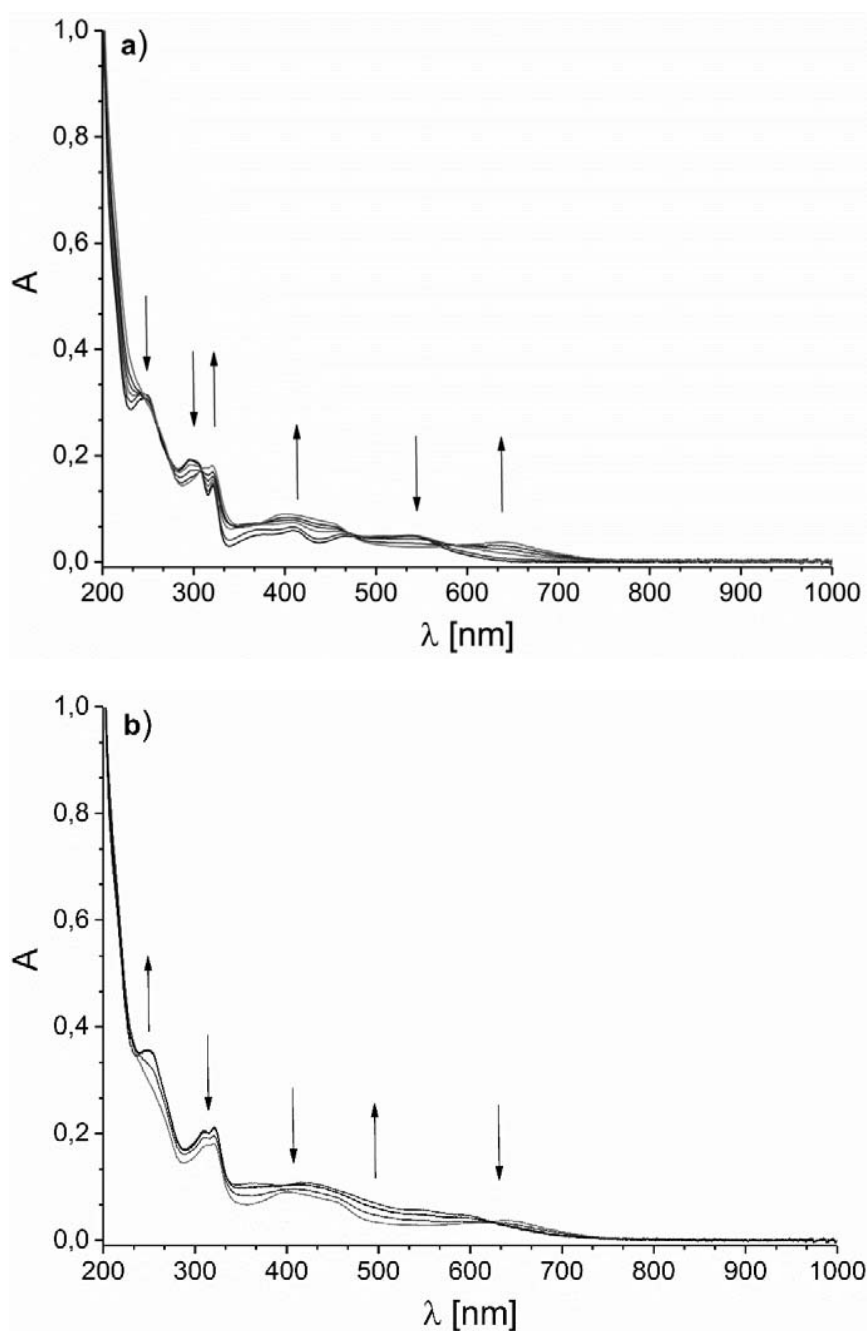


Figure S30. UV-Vis spectra recorded during a chronoamperometric investigation of **3**. Potential controlled reduction a) (start: black line) at -2,0 V. After the reduction was complete, SW analysis of the obtained solution indicates formation of by-products. Re-oxidation b) (start: red line; reference: Ag/AgNO₃) at 0 V was traced with UV-Vis spectroscopy and does not clearly indicate the regeneration of **3**. Subsequent SW analysis after the re-oxidation process does not prove the formation of the original compound **3**. Overall, the species **3**^{red} decomposes over a longer time period.

Analysis of **4**.

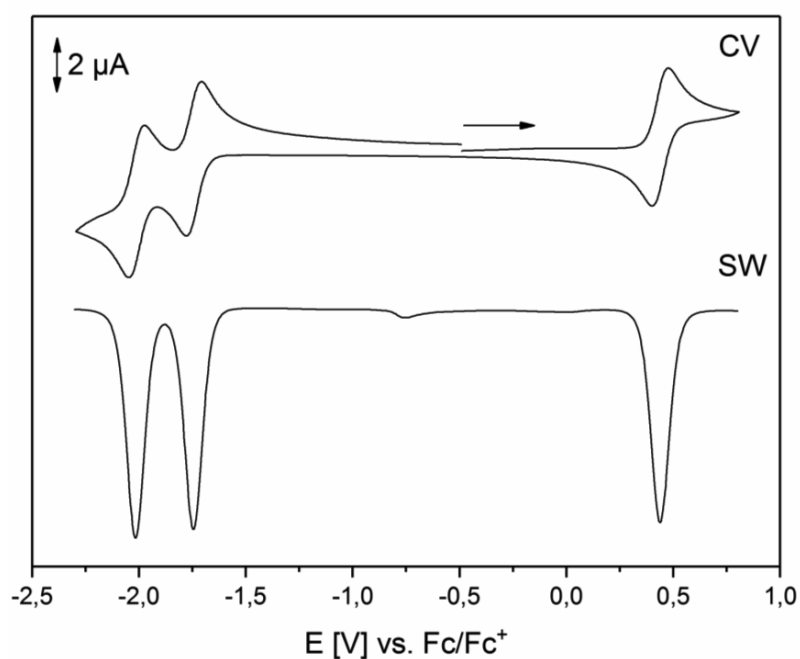


Figure S31. Cyclic voltammograms (scan rate: 100 mV/s) and square-wave voltammogram (Frequency: 25 Hz) of **4** in acetonitrile.

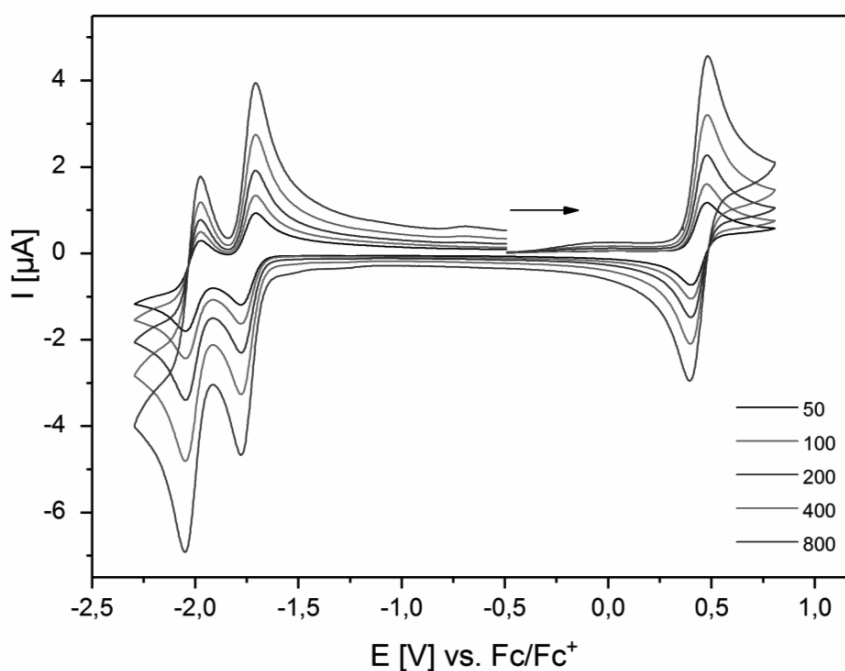


Figure S32. Cyclic voltammograms of **4** in acetonitrile. Scan rates: 50 (black line), 100 (red), 200 (blue), 400 (green), 800 (purple) mV/s.

Table S15. Electrochemical data for the reversible oxidation at $E^0_{1/2} = 0,44$ V vs. Fc/Fc⁺.

ν [mV s ⁻¹]	50	100	200	400	800
E_{pc} [V]	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
E_{pa} [V]	0,48	0,47	0,48	0,48	0,48
$E_{1/2}$ [V]	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44
ΔE [V]	73	73	75	81	86
I_{pc} [10 ⁻⁶ A]	-1,08	-1,47	-2,05	-2,78	-3,87
I_{pa} [10 ⁻⁶ A]	1,11	1,54	2,13	2,99	4,25
I_{pa}/I_{pc}	1,02	1,04	1,04	1,08	0,91
$I_{pc}/\nu^{0.5}$	0,15	0,15	0,14	0,14	0,14

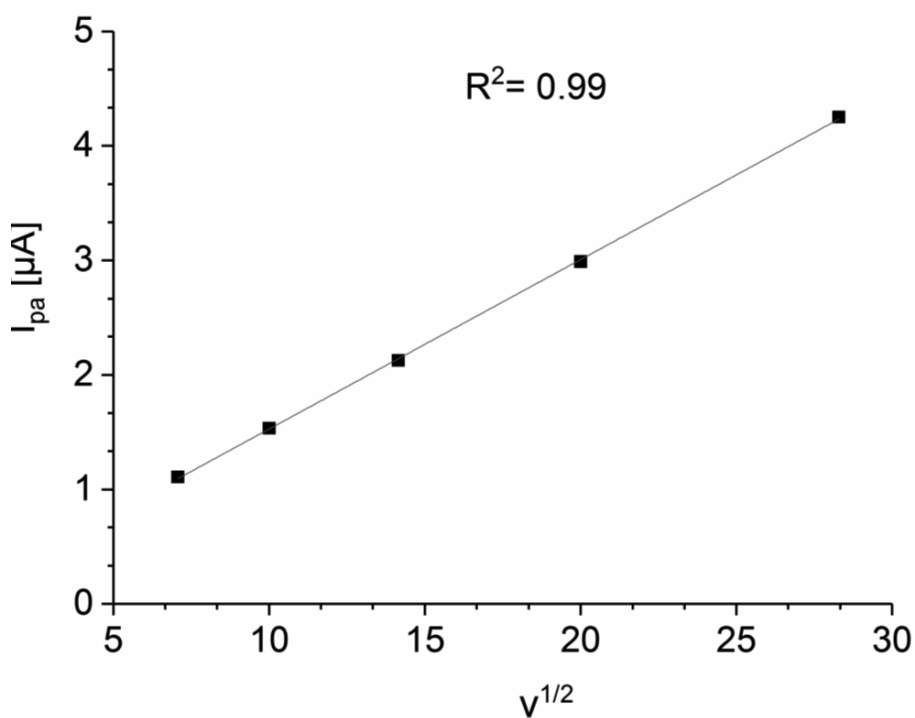
**Figure S33.** Linear dependence of forward current peak I_{pa} versus square-root of ν (linear fit in red) for the reversible redox processes at $E^0_{1/2} = 0,44$ V vs. Fc/Fc⁺.

Table S16. Electrochemical data for the reversible oxidation at $E^0_{1/2} = -1,74$ V vs. Fc/Fc⁺.

v [mV s ⁻¹]	50	100	200	400	800
E_{pc} [V]	-1,78	-1,78	-1,78	-1,78	-1,78
E_{pa} [V]	-1,71	-1,71	-1,71	-1,71	-1,71
$E_{1/2}$ [V]	-1,74	-1,74	-1,74	-1,74	-1,75
ΔE [V]	66	61	64	66	68
I_{pc} [10 ⁻⁶ A]	-0,93	-1,24	-1,74	-2,39	-3,33
I_{pa} [10 ⁻⁶ A]	0,95	1,30	-1,81	2,57	3,62
I_{pa}/I_{pc}	1,02	1,05	1,04	1,07	1,09
$I_{pc}/v^{0.5}$	0,13	0,12	0,12	0,12	0,12

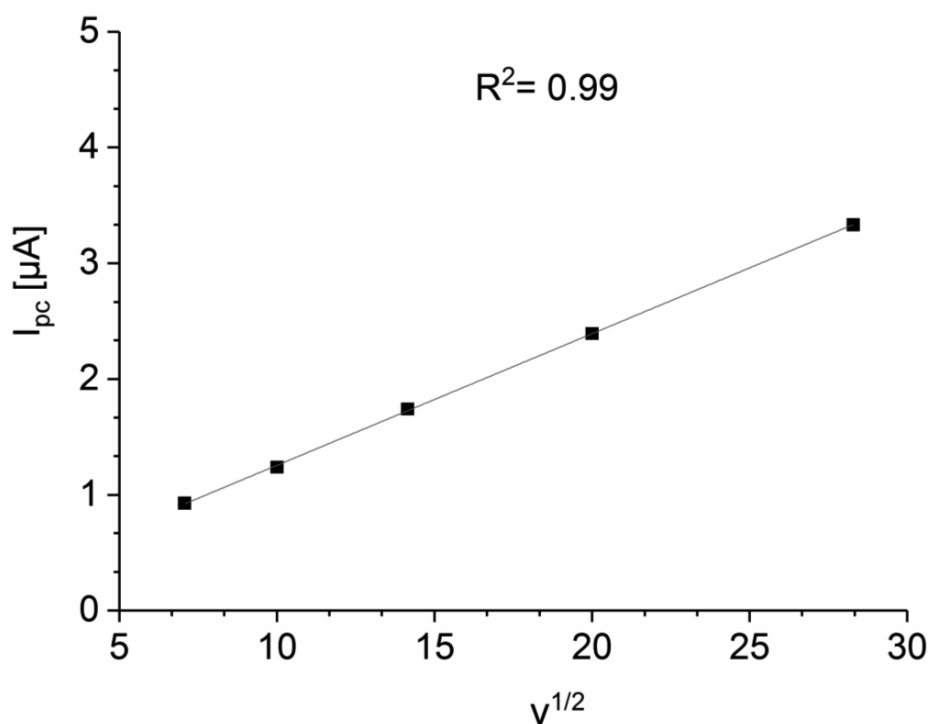
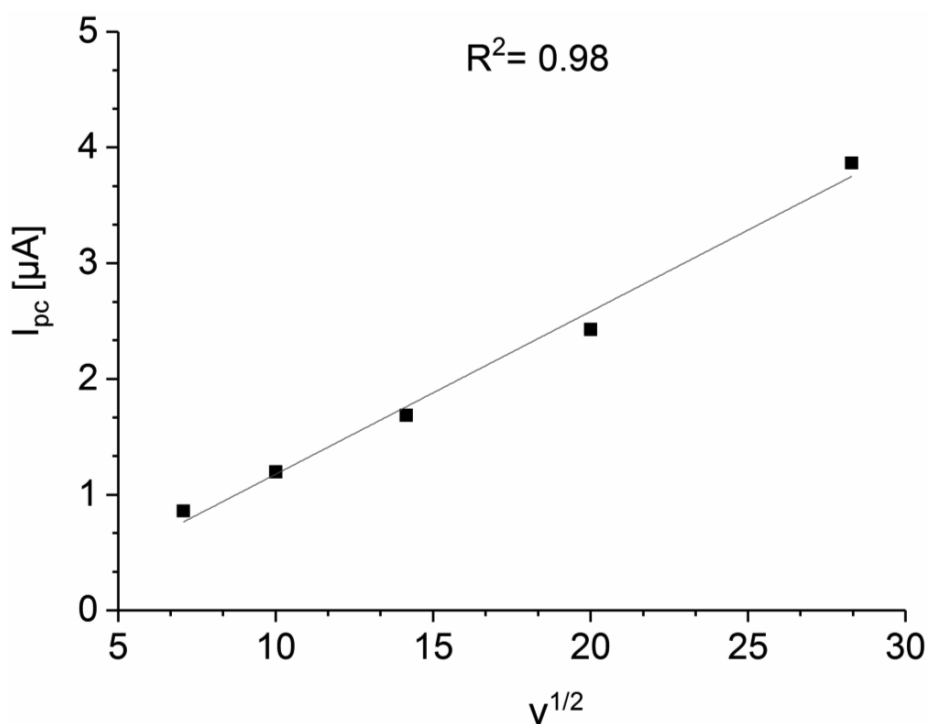
**Figure S34.** Linear dependence of forward current peak I_{pc} versus square-root of v (linear fit in red) for the reversible redox processes at $E^0_{1/2} = -1,74$ V vs. Fc/Fc⁺.

Table S17. Electrochemical data for the reversible oxidation at $E^0_{1/2} = -2,02$ V vs. Fc/Fc⁺.

ν [mV s ⁻¹]	50	100	200	400	800
E_{pc} [V]	-2,05	-1,99	-2,05	-2,05	-2,05
E_{pa} [V]	-1,99	-2,05	-1,99	-1,99	-1,99
$E_{1/2}$ [V]	-2,02	-2,02	-2,02	-2,02	-2,02
ΔE [V]	63	61	61	66	66
I_{pc} [10 ⁻⁶ A]	-0,86	-1,20	-1,69	-2,43	-3,87
I_{pa} [10 ⁻⁶ A]	0,84	-1,15	1,64	2,40	4,25
I_{pa}/I_{pc}	0,97	0,96	0,97	0,99	1,10
$I_{pc}/\nu^{0.5}$	0,12	0,12	0,12	0,12	0,14

**Figure S35.** Linear dependence of forward current peak I_{pc} versus square-root of ν (linear fit in red) for the reversible redox processes at $E^0_{1/2} = -2,02$ V vs. Fc/Fc⁺.

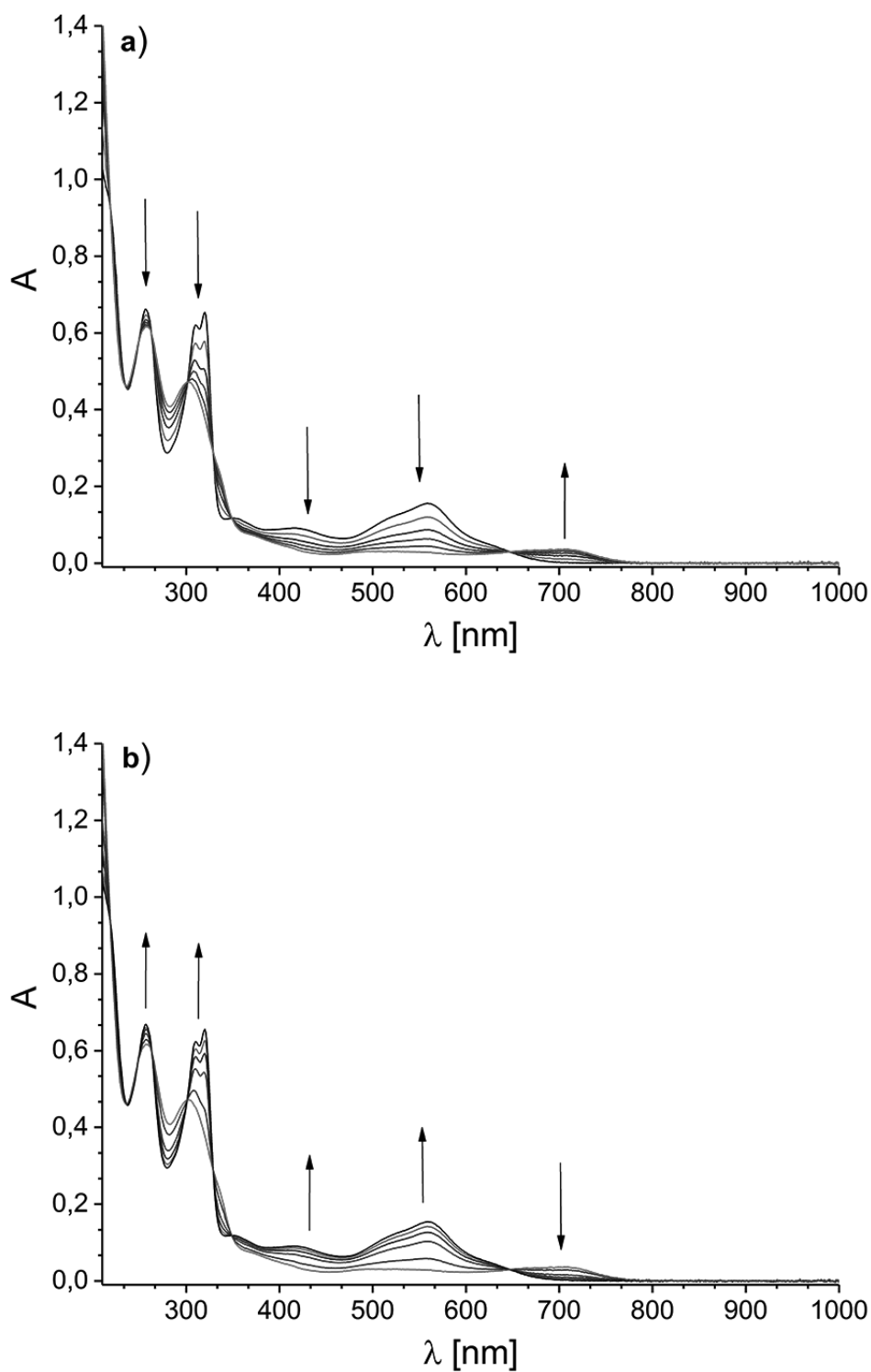


Figure S36. UV-Vis spectra recorded during a chronoamperometric investigation of **4**. Potential controlled oxidation a) (start: black line) at 0,66 V and re-reduction b) at 0,42 V (start: red line, reference: Ag/AgNO₃).

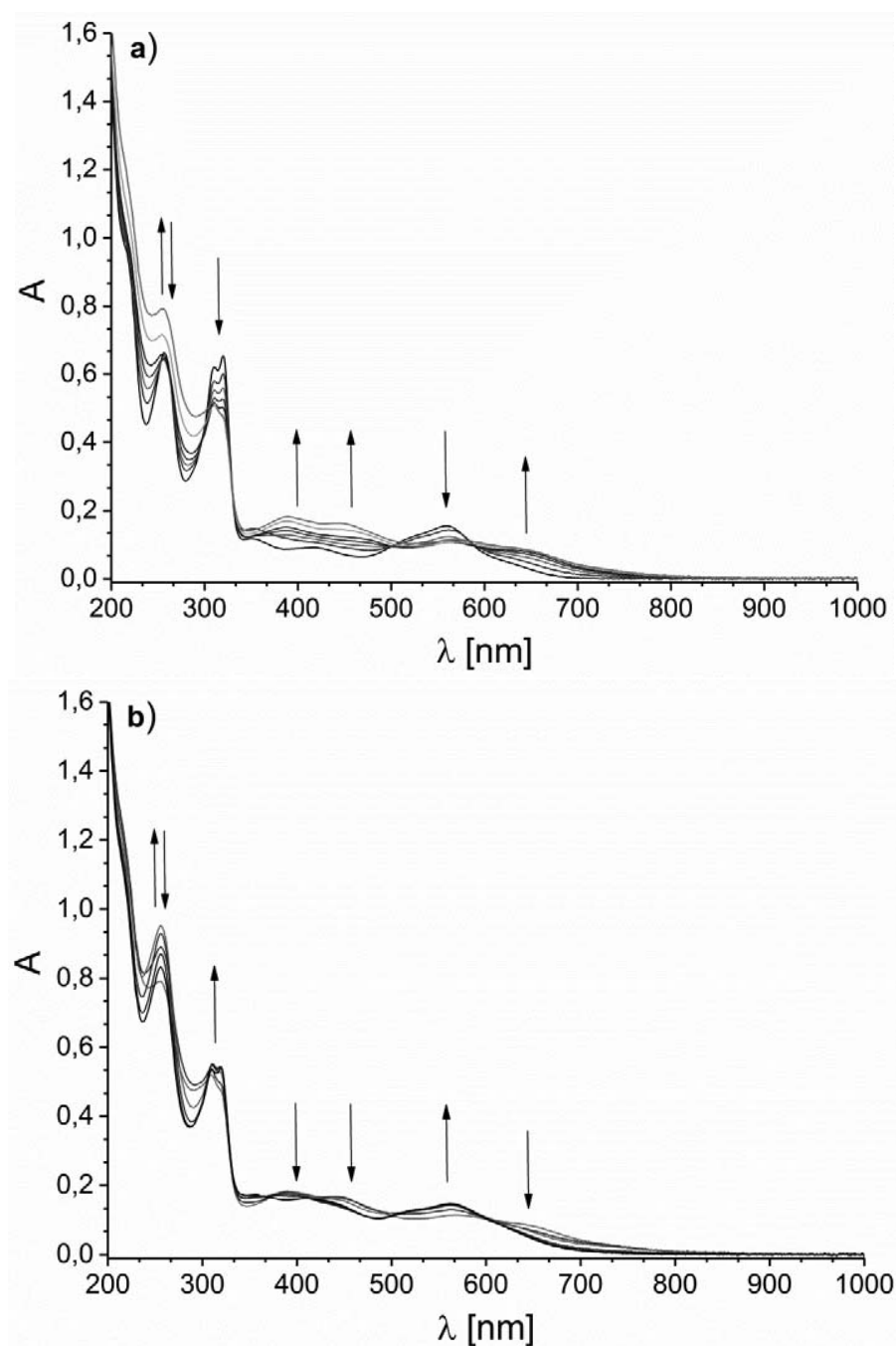


Figure S37. UV-Vis spectra recorded during a chronoamperometric investigation of **4**. Potential controlled reduction a) (start: black line) at -1,8 V. After the reduction was complete, SW analysis of the obtained solution also indicates the formation of by-products. Re-oxidation b) (start: red line; reference: Ag/AgNO₃) at 0 V was traced with UV-Vis spectroscopy and subsequent SW analysis confirm the formation of original compound **4**.

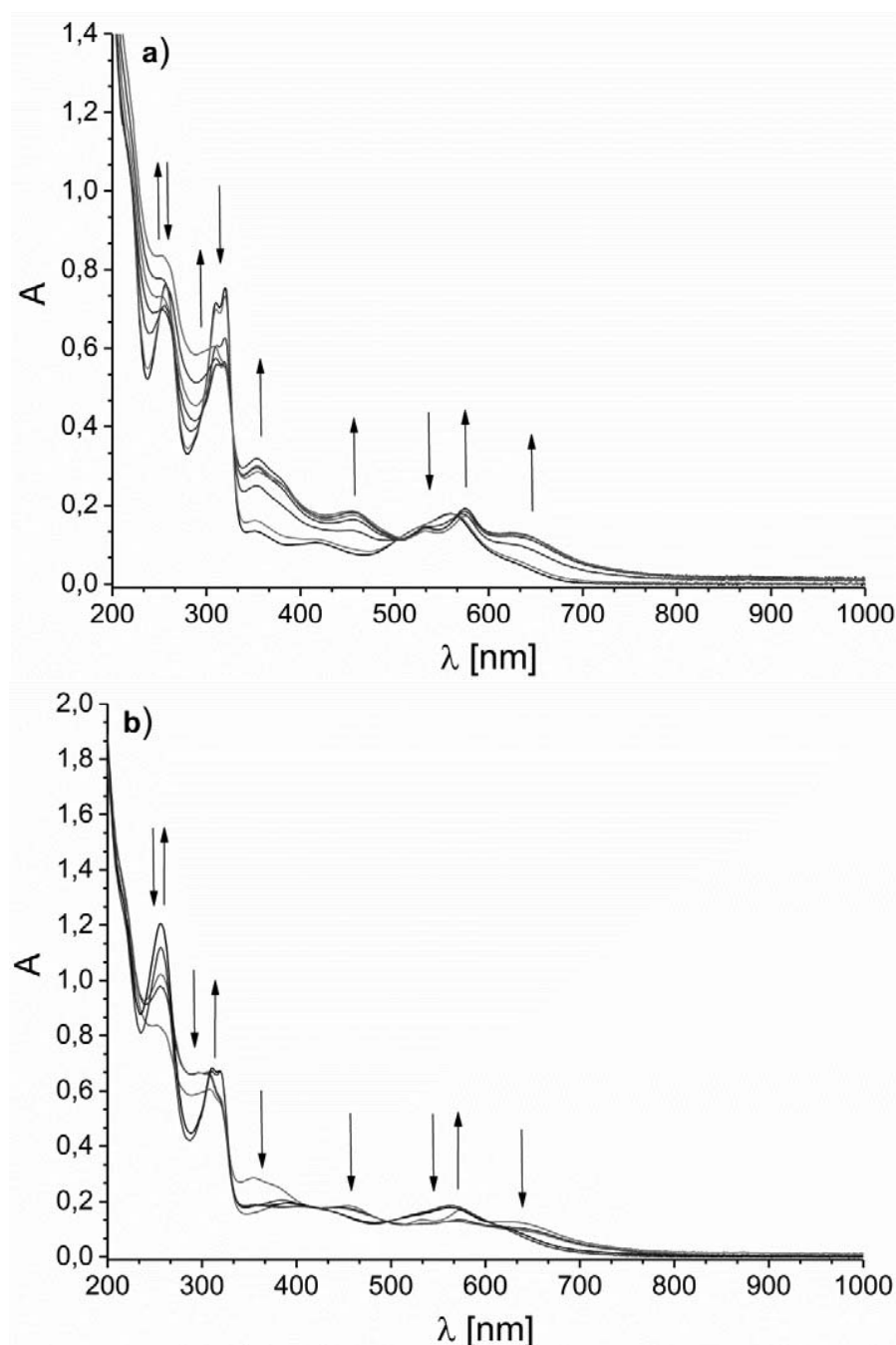


Figure S38. UV-Vis spectra recorded during a chronoamperometric investigation of **4**. Potential controlled reduction a) (start: black line) at -2,3 V. After the reduction was complete, SW analysis of the obtained solution also indicates slight amounts of by-products. Re-oxidation b) at 0 V (start: red line; reference: Ag AgNO₃) was traced with UV-Vis spectroscopy and subsequent SW analysis, which confirm the formation of original compound **4**.

Ultrafast pump-probe spectroscopy

Transient absorption spectra of complexes **1'** and **2'**

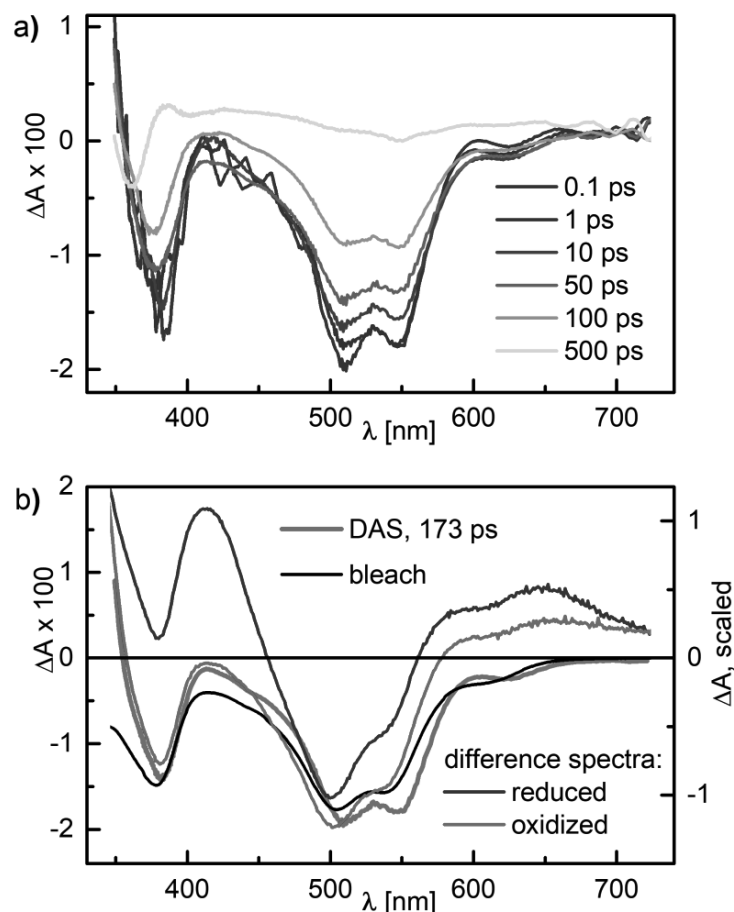


Figure S39. a) Transient absorption spectra of complex **1'** in acetonitrile at the specified delay times after optical excitation at 550 nm. This complex is identical to **1** beside of the counter ion. b) Decay associated amplitude spectrum (DAS, grey line, left scale) of the exponential decay with a time constant of 173 ps. The DAS is compared to the inverted ground state absorption reflecting the excitation induced bleach (black line) and to the difference spectra between the reduced respectively oxidized form and the original ground state form of **1**. Bleach and difference spectra are scaled for optimal comparison.

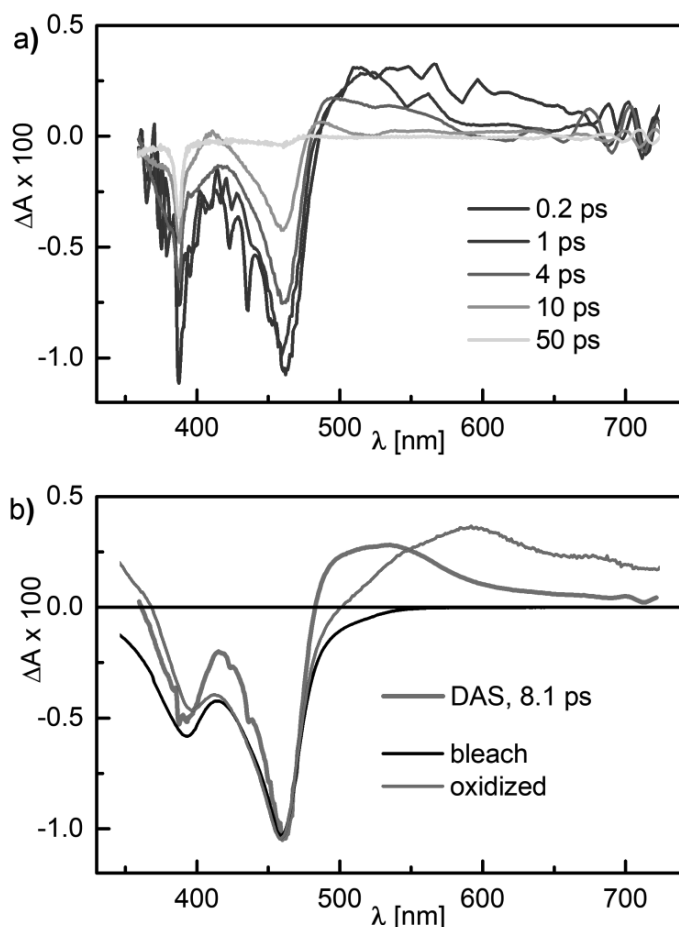


Figure S40. a) Transient absorption spectra of **2'** in acetonitrile at the specified delay times after optical excitation at 388 nm. This complex is identical to **2** beside of the counter ion. Here the second harmonic of the Ti:sapphire laser system was used for excitation since the compound does not absorb at 550 nm. b) Decay associated amplitude spectrum (DAS, grey line) of the exponential decay with a time constant of 8.1 ps. The DAS is compared to the inverted ground state absorption (black line), which reflects the excitation induced bleach, and to the difference spectrum of the oxidized form (red line) of complex **2** with PF_6^- as counter ion. The bleach and the difference spectrum are scaled for optimal comparison. Beside of the bleach contribution the difference spectrum of the oxidized form differs substantially from the DAS. This is expected since the DAS corresponds to a $^3\text{MLCT}$ state which features, as the oxidized form, a hole at the metal center but contrary to it also an excess electron at the ligand.

References

- (1) Liu, Y.; Harlang, T.; Canton, S. E.; Chábera, P.; Suárez-Alcántara, K.; Fleckhaus, A.; Vithanage, D. A.; Göransson, E.; Corani, A.; Lomoth, R. *et al.* Towards longer-lived metal-to-ligand charge transfer states of iron(ii) complexes: an N-heterocyclic carbene approach. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6412.
- (2) Flörke, U.; Zimmer, P.; Bauer, M. CCDC 1584659: Experimental Crystal Structure Determination, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc1q5z1x.
- (3) Zimmer, P.; Müller, P.; Burkhardt, L.; Schepper, R.; Neuba, A.; Steube, J.; Dietrich, F.; Flörke, U.; Mangold, S.; Gerhards, M. *et al.* N-Heterocyclic Carbene Complexes of Iron as Photosensitizers for Light-Induced Water Reduction. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 1504–1509.
- (4) Nakayama, Y.; Baba, Y.; Yasuda, H.; Kawakita, K.; Ueyama, N. Stereospecific Polymerizations of Conjugated Dienes by Single Site Iron Complexes Having Chelating N,N,N-Donor Ligands. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7953–7958.
- (5) Ertel, T. S.; Bertagnolli, H.; Hückmann, S.; Kolb, U.; Peter, D. XAFS Spectroscopy of Liquid and Amorphous Systems: Presentation and Verification of a Newly Developed Program Package. *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 690–698.
- (6) Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Rad.* **2005**, *12*, 537–541.
- (7) Newville, M. IFEFFIT : interactive XAFS analysis and FEFF fitting. *J. Synchrotron Rad.* **2001**, *8*, 322–324.
- (8) Newville, M.; Livins, P.; Yacoby, Y.; Rehr, J. J.; Stern, E. A. Near-edge x-ray-absorption fine structure of Pb: A comparison of theory and experiment. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 14126–14131.
- (9) Binsted, N.; Hasnain, S. S. State-of-the-Art Analysis of Whole X-ray Absorption Spectra. *J. Synchrotron Rad.* **1996**, *3*, 185–196.
- (10) Binsted, N.; Mosselmans, J. F. W. *EXCURV98 Manual*; Daresbury, UK.
- (11) Binsted, N.; Strange, R. W.; Hasnain, S. S. Constrained and restrained refinement in EXAFS data analysis with curved wave theory. *Biochemistry* **1992**, *31*, 12117–12125.
- (12) Bauer, M.; Bertagnolli, H. The Amplitude Reduction Factor and the Cumulant Expansion Method: Crucial Factors in the Structural Analysis of Alkoxide Precursors in Solution. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13756–13764.
- (13) Koningsberger, D. C.; Mojet, B. L.; van Dorssen, G. E.; Ramaker, D. E. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. *Top. Catal.* **2000**, *10*, 143–155.
- (14) Nicholson, R. S. Semiempirical Procedure for Measuring with Stationary Electrode Polarography Rates of Chemical Reactions Involving the Product of Electron Transfer. *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 1406.

4.8 Projekt 4: Einfluss der π -Akzeptoren auf die physikochemischen Eigenschaften

Neben der Anhebung der MC-Zustände durch starke σ -Donoren wurde auch die Absenkung der MLCT-Zustände diskutiert, um die Lebenszeiten dieser MLCT-Zustände zu verlängern (1.5.1). Um erstmals diesen Einfluss systematisch zu untersuchen, wurde eine Komplexreihe basierend auf $[\text{FeL1}(\text{py-terpy})][\text{PF}_6]_2$ (**44**) untersucht. Durch Methylierung (**44**) kann die elektronenziehende Wirkung verstärkt werden. Durch Vergleich mit $[\text{FeL1}(\text{terpy})][\text{PF}_6]_2$ (**40**) erfolgte ein systematischer Vergleich der photo- und physikochemischen Eigenschaften einer Komplexreihe. Dabei zeichnet sich die Reihe $\text{R}=\text{H} < \text{R}=4\text{-pyridyl} < \text{R}=4\text{-pyridyl-Me}$ ($\text{R} = \text{Rest}$ in 4'-Position an terpy in **40**) durch steigende π -Akzeptoreigenschaften und eine vergrößerte Delokalisation im angeregten Zustand im Vergleich zu **40** aus. Diese Effekte führen zu einer Absenkung der LUMOs bzw. zu einer Stabilisierung der MLCT-Zustände.

Darüber hinaus erlaubt Komplex **44** auch die Koordination von weiteren Metallzentren, sodass bimetallische Komplexe zugänglich werden. Hier wurde das Fragment $\text{CoCl}(\text{dmgH})_2$ ($\text{dmgH} = \text{Dimethylglyoxim}$) koordiniert, das als effizienter Katalysator für die Protonenreduktion bekannt ist (siehe Kap. 1.4). Daher wurde dieses Modellsystem hinsichtlich der Eignung für Elektronenübertragungsreaktionen und deren Optimierungsmöglichkeiten untersucht.

Towards noble-metal free dyads: Ground and excited state tuning by a cobalt dimethylglyoxime motif connected to an iron N-heterocyclic carbene photosensitizer

Autoren dieser Publikation:

Peter Zimmer: Synthese und Charakterisierung der Komplexe, UV-Vis-, IR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie, gesamtheitliche Interpretation der Experimente, Verfassen des Manuskripts

Lukas Burkhardt: Auswertung von HERFD-XANES, CtC-XES und VtC-XES, Durchführung der Berechnungen

Rahel Schepper: Auswertung der EXAFS-Messungen

Dr. Kaibo Zheng, Dr. David Gosztola, Dr. Sophie Canton, Dr. Wojciech Gawelda: Optische TA-Spektroskopie

Dr. Adam Neuba: Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie

Dr. Ulrich Flörke, Dr. Christoph Wölper, Dr. Roland Schoch: Kristallstrukturanalyse

Prof. Dr. Matthias Bauer: Verantwortlicher Autor, Verfassen des Manuskripts

Towards noble-metal free dyads: Ground and excited state tuning by a cobalt dimethylglyoxime motif connected to an iron *N*-heterocyclic carbene photosensitizer

Peter Zimmer,[†] Lukas Burkhardt,[†] Rahel Schepper,[†] Kaibo Zheng¹, David Gosztola², Adam Neuba,[†] Ulrich Flörke,[†] Christoph Wölper,³ Roland Schoch,[†] Wojciech Gawelda⁴, Sophie E. Canton^{§*}, Matthias Bauer^{†*}

[†] P. Zimmer, L. Burkhardt, R. Schepper, Dr. A. Neuba, Dr. U. Flörke, Dr. R. Schoch, Prof. Dr. M. Bauer, Faculty of science, Paderborn University, Warburger Straße 100, 33098 Paderborn, Germany
E-mail: matthias.bauer@upb.de, <https://chemie.uni-paderborn.de/en/arbeitskreise/anorganische-und-analytische-chemie/bauer/>

[§] Dr. S. E. Canton, ELI-ALPS, ELI-HU Non-Profit Ltd., Dugonics ter 13, Szeged 6720, Hungary & Attosecond Science Group, Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY), Notkestrasse 85, D-22607 Hamburg, Germany
E-mail: sophie.canton@desy.de

1) Dr. Kaibo Zheng, Department of Chemistry, Technical University of Denmark, DK-2800 Kongens Lyngby, Denmark

& Department of Chemical Physics and NanoLund, Lund University, Box 124, 22100, Lund, Sweden
2) Dr. D. Gosztola, Center for Nanoscale Materials, Argonne National Laboratory, 9700 S. Cass Avenue, Lemont, Illinois 60439, United States

3) Dr. C. Wölper, Institute for Inorganic Chemistry and Center for Nanointegration Duisburg-Essen (Cenide), University of Duisburg-Essen, Universitätsstraße 5-7, D-45117 Essen, Germany

4) Dr. W. Gawelda, European XFEL, Holzkoppel 4, 22869 Schenefeld, Germany
& Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Umultowska 85, 61-614 Poznań, Poland

Abstract

Heteroleptic iron based complexes bearing the 2,6-bis[3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]pyridine motif and a polypyridine ligand have been synthesized and characterized in their ground and excited state. This series of complexes includes a first example of a hetero-bimetallic complex connecting an iron *N*-heterocyclic carbene photosensitizer with a cobalt dimethylglyoxime fragment. Focus is set on the influence of the linker and cobalt center as second ligand at the iron center on the photophysics. While electronic absorption spectroscopy and cyclic voltammetry reveal a weak mutual influence of the single ligands in the heteroleptic complexes, an increasing MLCT lifetime with larger π -accepting abilities was found by time-resolved transient absorption spectroscopy, with maximum lifetime in the case of the hetero-bimetallic dyad. Concurrently the MC lifetimes were observed to decrease. The reported results will allow to develop guidelines for designing bimetallic devices, which may allow electron transfer from the photosensitizer fragment to a catalytically active center.

Introduction

Realizing photocatalytic proton reduction as partial reaction of the complete sun-driven water splitting process is crucial to allow sustainable production of hydrogen. So far, numerous model systems based on ruthenium^[1,2] or iridium photosensitizers^[3] in combination with catalysts containing platinum^[2,4], cobalt^[5,6] or iron^[7] have been employed. A definite disadvantage of such systems is the use of noble metals in the active photosensitizing and catalyst components, associated to unfavorable economic and ecological reasons. Over the last several years, non-noble photosensitizers and proton reduction catalysts have been placed in scientific focus.

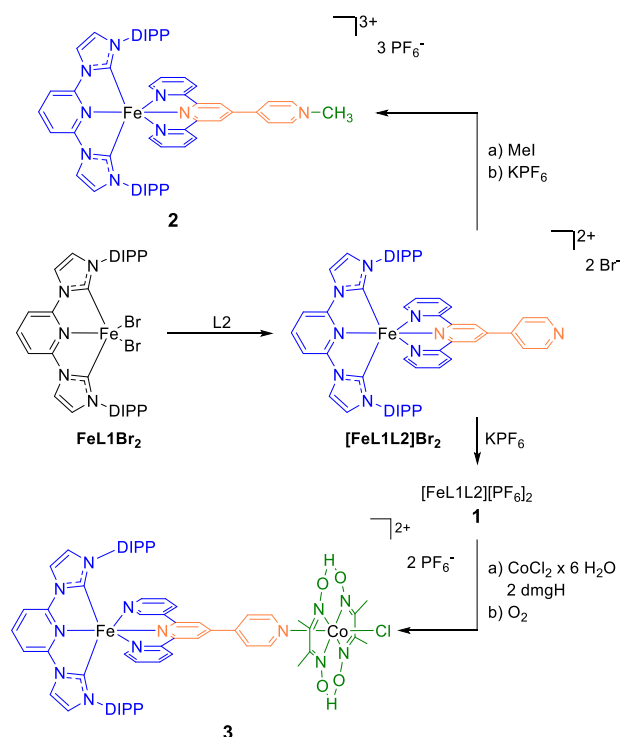
Iron is considered as a sustainable and earth-abundant element. However, iron complexes are characterized by comparatively low ligand field splitting, which results in energetically low-lying metal centered (MC) states.^[8–13,14,15–17] As a consequence, the metal-to-ligand charge-transfer states (MLCT) are short-lived with fast non-radiative deactivation pathways into relatively long-living MC states. Recent work focuses on the increase of MLCT lifetimes by application of strong donor ligands, with a particular interest in *N*-heterocyclic carbenes.^[13,17] Considerable success has been achieved using this

strategy.^[10,11] However, the so far reported lifetimes are still in the picosecond (ps) range, and thus comparatively short. Direct electron transfer via bridging ligands in bimetallic complexes, the so-called dyads, is a potential approach to utilize such rather short lifetimes in proton reduction reactions, since diffusion-controlled and thus ineffective charge transfer can be circumvented. However, so far little has been reported about the effect of covalently linking a second hetero-metallic complex and the resulting photophysics of such iron chromophores are not yet available.

In this work, we present the first Fe-Co dyad, connecting a heteroleptic Fe(II)-NHC photosensitizer motif^[13,18,19] via a polypyridyl linker to a Co(III) dimethylglyoxime.^[20] We focus on the influence of the linker and cobalt center on the early steps of the underlying photophysical process at the iron center. Although the studied hetero-metallic compound is not likely to be catalytically active due to the rapid iron-based excited state relaxation, the results are proof of the concept that a covalently linked second metal can be employed to optimize the photophysics of such systems.

Results

Based on our previously published heteroleptic complex bearing a tridentate bis-NHC ligand and a terpy (terpy = 2,2':6',2''-terpyridine) ligand,^[19] the related complex [FeL1(pyterpy)][PF₆]₂ **1** was synthesized (pyterpy = L2 = 4'-(4'''-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine; L1 = 2,6-bis[3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]pyridine) in order to utilize the fact that the electronic nature of the substituents attached to the 4' position of terpy allows significant control over the photophysical properties.^[21] By employing 4-pyridyl, pendant-functionalization by protonation,^[18] methylation^[22,23] or coordination of metal fragments^[24] allow multiple applications. Based on **1**, the synthesis and structure of a new bimetallic complex **3** shown in scheme 1, which connects an iron(II) center and a chlorobis(dimethylglyoximate)cobalt(III) motif, is presented (dimethylglyoximate = dmgH). For comparison, the *N*-methylated complex **2** was also prepared. Such systems can be described as metal-containing topographical analogues of *N,N*-Dialkyl-4,4'-bipyridinium salts (see orange colored fragments in scheme 1).^[23] These salts, also known as viologens, are electron transfer reagents in many photochemical applications due to their reversible reduction properties.^[25] To the best of our knowledge, **3** is the first example of a bimetallic complex connecting a NHC-ligand based iron(II) complex with a cobalt(III) dmgH motif. The former are promising candidates for iron-based photosensitizers,^[9] the latter are known to be effective catalysts in photocatalytic water reduction processes.^[6,26] Thorough characterization by means of absorption spectroscopy, Valence-to-Core X-ray emission spectroscopy (VtC-XES), High Resolution Fluorescence Detected X-ray Absorption Near Edge Structure (HERFD-XANES), cyclic voltammetry (CV) and transient optical absorption spectroscopy give insights into the ground and excited state properties in order to pave the way to future photocatalytic applications.



Scheme 1. Route of synthesis for complexes **1-3**. The viologen motif is marked in orange (DIPP = 2,6-diisopropylphenyl).

The synthesis of **1** is based on a recently published protocol.^[19] It starts with the well-known five-coordinated iron precursor $\text{FeL1}(\text{Br})_2$ (A, scheme 1).^[27] Subsequent substitution of the bromide ligands by the polypyridyl ligand L2 results in the six-coordinated complex $[\text{Fe}(\text{L1})(\text{L2})]\text{Br}_2$ (B) with 52 % yield. Complex **1** is obtained by nearly quantitative anion exchange with KPF_6 in water. Note, that **1** is similar to an already published complex by Duchanois et al.^[18] However, the synthesis route directly starts with iron(II) and therefore affords higher yields.^[19] By direct methylation of $[\text{Fe}(\text{L1})(\text{L2})]\text{Br}_2$ with methyl iodide in acetonitrile, followed by an anion exchange complex **2** is isolated with 77 % yield. The bimetallic complex **3** and reference $\text{CoCl}(\text{dmgh})_2$ (**4**) were synthesized by a modified protocol of Schrauzer et al..^[28] In the case of **3**, complex **1** is directly employed as pyridine source. Subsequent one-electron oxidation of $\text{Co}(\text{II})$ is occurred by passing O_2 through the solution. Finally, crystallization by diffusion of chloroform into an acetone solution yields 60% of **3** as purple colored crystals. Alternatively, the synthesis of **3** can also be performed by employing the di-bromido complex B with subsequent anion change by $[\text{PF}_6]^-$. Single crystals of **1** and **3** suitable for X-ray diffraction are then obtained by slow diffusion of chloroform into the acetone solution. **2** crystallized by diffusion of diethylether into an acetone solution. The structure of **1** is shown in figure 1. As known for other complexes with ligand L2,^[23] the outer pyridine ring of **1** is similarly twisted by $55.3(3)^\circ$ with respect to the terpy plane. This may be attributed to adverse steric interactions between the hydrogen atoms in ortho-position to the torsion axis. The L1 and L2 ligands set up a dihedral angle of $89.5(1)^\circ$. In the case of **2**, the L1/L2 dihedral angle amounts to $89.7(2)^\circ$ (cf. figure 2).

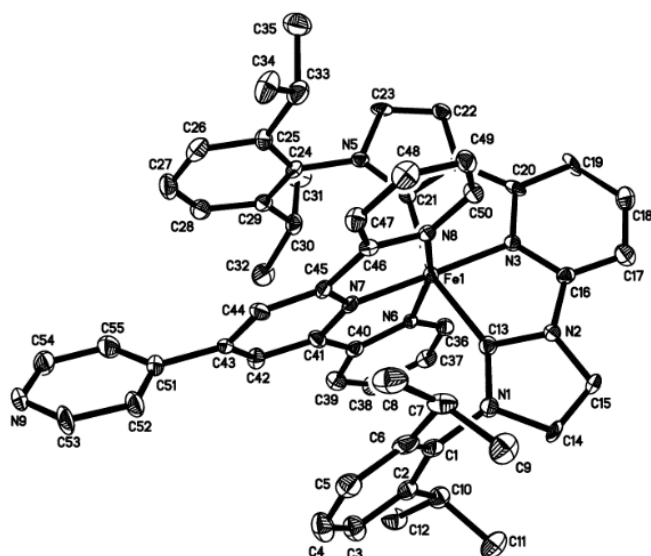


Figure 1. Molecular structure of **1**. Hydrogen atoms, anions, and co-crystallized solvent molecules are omitted for clarity. Anisotropic displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

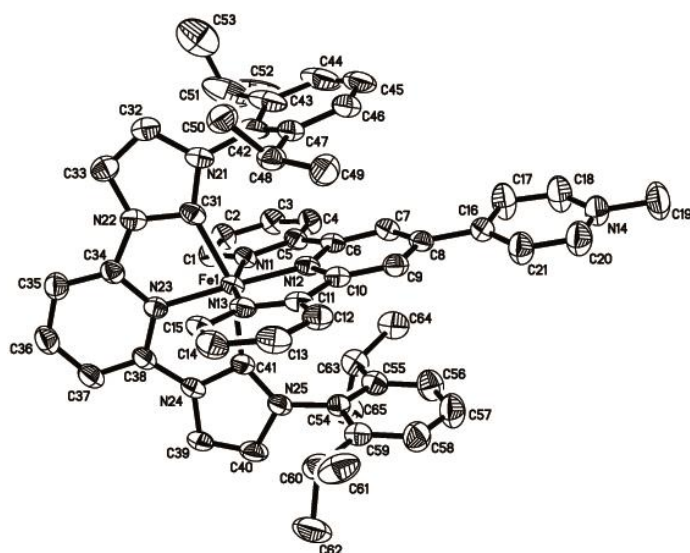


Figure 2. Molecular structure of **2**. Hydrogen atoms, anions, and co-crystallized solvent molecules are omitted for clarity. Anisotropic displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

The molecular structure of **3** in figure 3 proves the coordination of the Lewis-basic site of **1** directly to the cobalt center with a chloro ligand in trans-position. In the equatorial plane, two dimethylglyoxim motifs form the expected planar pseudo-macrocycle. There as well, the typical L2-torsion already discussed for **1** is observed with $37.9(2)^\circ$ and the L1/L2 dihedral angle amounts to $87.4(2)^\circ$. In contrast, L2 in **2** is nearly planar, since the torsion angle measures only $8.2(8)^\circ$. X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) and Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) analysis were performed for complex **3** to extract further information about the geometric and electronic structure at the Fe and Co center. As expected, the edge positions of 7119.5 eV at the Fe K-edge and of 7719.0 eV at the Co K-edge are consistent with oxidation states of iron(II) and cobalt (III), respectively.^[13] For both edges, the obtained structural parameters agree very well with the crystallographic data, underlining the high potential of EXAFS for future in-situ studies (see supporting information for details).

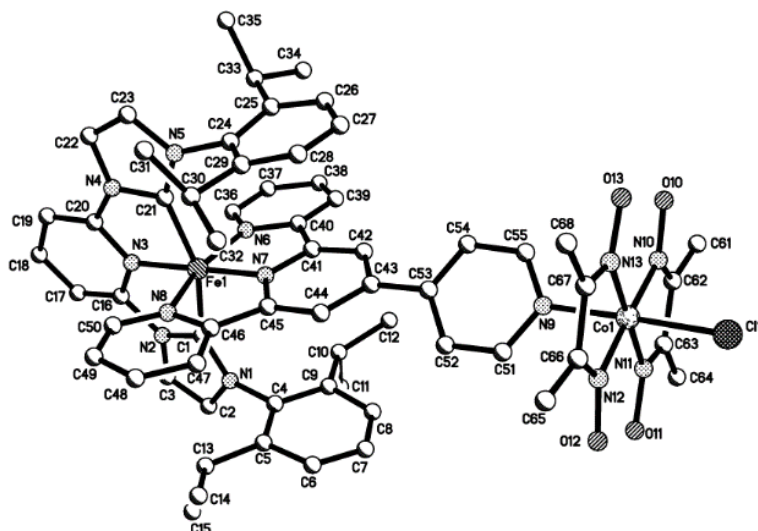


Figure 3. Molecular structure of **3**. Hydrogen atoms, anions, and co-crystallized solvent molecules are omitted for clarity.

DFT geometry optimizations of the complexes **1** - **3** resulted in geometric structures that are in good agreement with the crystallographic structures discussed above (see supporting information). The distances from the metal centers to the coordinating ligand atoms are reported in the Table 1. Comparing the coordination around the Fe(II) center shows that this moiety is not affected by the coordination to the Co(III) moiety. In addition, the torsion of the bridging pyridine shows similar values (44-49°) for **1**-**3**. This should prevent extended delocalization of the molecular orbitals into the pendant pyridine ring. Nevertheless, for **3** and especially for the pyridine-functionalized complexes **2**, a significant contribution of the rotated ring to the LUMO was found (see supporting information for details). The torsion of this ring is significantly influenced by packing effects in the crystal structures, since for **1** and **3** the torsion angles variations are much more pronounced. In contrast, for **2** the methylated ligand was found to be nearly planar, which cannot be explained by electronic effects or be reproduced by the DFT-calculations.

Table 1: DFT parameters in comparison to the crystallographic data (in square brackets).

Bond lengths [Å] and angles [°]	1	2	3	4 ^[a]
Fe-N _{terpy-axial}	1.889 [1.858(7)]	1.885 [1.844(4)]	1.889 [1.847(8)]	-
Fe-N _{terpy-distal, averaged}	2.009 [1.956]	2.006 [1.970(5)]	2.009 [1.973]	-
Fe-N _{carbene}	1.945 [1.919(7)]	1.948 [1.920(4)]	1.945 [1.900(8)]	-
Fe-C _{carbene, averaged}	2.016 [1.982]	2.018 [1.989(6)]	2.017 [1.989]	-
Co-N _{dmgH, averaged}	-	-	1.906 [1.886]	1.905
Co-N _{bridge}	-	-	2.008 [1.961(8)]	2.001 1.959(2)
Co-Cl	-	-	2.189 [2.219(3)]	2.201 2.229(1)
Torsion _{axial in L2}	44° [55.3(3)°]	49° [8.2(8)°]	44° [37.9(2)°]	-

[a] adapted from ref. 29 ^[29]

In order to further prove the oxidation state of Fe(II) the local spin density of complexes **1** – **3** was accessed by iron K-edge Core-to-Core X-ray emission spectroscopy (CtC-XES).^[30] The spectra are shown in figure S4-1 in the supplementary information. All three complexes exhibit identical spectral shapes, which are characteristic for a low-spin Fe(II) center.^[30]

The detection of changes in the HOMO and LUMO levels at the iron centers as a function of the coordinating groups is possible using high energy resolution by VtC-XES and HERFD-XANES.^[31] The sensitivity of both methods to the coordination of NHC or pyridyl functions has been discussed in a former study.^[13] The occupied levels are probed by VtC-XES, the experimental spectra are shown in Figure S4-2 of the supporting information. In general three VtC-XES features A – C are observed. Feature A is mainly caused by pyridyl / polypyridyl localized donor orbitals, feature B is a superposition of pyridyl and NHC localized donor orbitals and feature C is solely due to t_{2g} levels.^[13] All three complexes exhibit equal energies and intensities for all experimental observed VtC-XES features, apart from a slight increase in intensity of the main feature B for complex **1**. Therefore, no significant shifts of t_{2g} or other HOMO levels are observed. HERFD-XANES spectra of **1** - **3** are shown in Figure S4-3 in the Supporting Information. In general, two pre-edge features A, B and two near-edge features C and D are observed. The pre-edge is an effective probe for e_g^* levels, while near edge feature C is a probe for NHC coordination whereas feature D is a probe for pyridyl / polypyridyl coordination. Similar intensities of pre-edge and near-edge features A - D (energy and intensity ratios) are found for all three complexes. Consequently, no significant shifts of e_g^* or other LUMO levels are observed. Therefore, modification of the terpyridine framework is expected to mainly influence the LUMO levels of these complexes. DFT calculations reproduce the experimental X-ray spectra quite well (cf. supporting information).

The DFT calculated solvation HOMO and LUMO levels of **1** – **3** being relevant for the discussion of the subsequent spectroscopic investigations are depicted in Figure 4. For comparison, the calculated energy levels of **4** and [Fe(L1)(terpy)][PF₆]₂ **5** and are also shown.

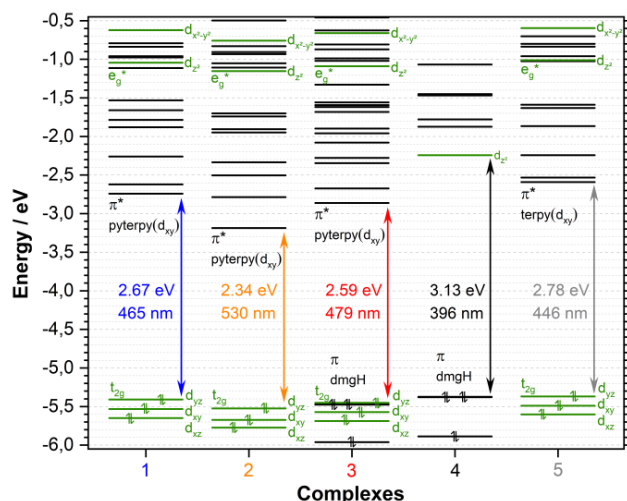


Figure 4. Molecular orbital levels of complexes **1**–**5** (def2-TZVPP, TPSSh, SMD (acetonitrile), for details see the experimental section). Theoretical HOMO–LUMO gaps are indicated. Levels with significant metal-3d contribution are shown in green. The predominant characters of LUMOs and HOMOs are also specified.

The LUMO levels of **1** are stabilized in comparison to the reference complex **5**, which is expected due to the increased π -system of the pyterpy ligand L2. Since the metal-based HOMOs are unchanged, a stabilization of the MLCT-state can be expected. *N*-methylation of **1** significantly increases the π -accepting capabilities of the L2. Consequently, the LUMO of **2** is stabilized by 0.45 eV. Since the metal-centered HOMOs with mainly t_{2g} character are only stabilized slightly, the HOMO-LUMO gap also decreases. A similar, but less pronounced effect is found for the bimetallic complex **3**. This indicates

only a weak electronic interaction between the iron and the cobalt center, which is in agreement with the DFT-calculations above. Note that the t_{2g} levels of **3** overlap with two additional molecular orbitals. Just like in complex **4**, these HOMO levels can be mainly assigned to two degenerated molecular orbitals located on both dmgH moieties. Consequently, in the case of **3**, two distinct oxidation waves in the CV should be present, as confirmed by the measurements below.

In addition to the X-ray experiments, insights into the bonding properties are also given by IR spectroscopy. The IR spectroscopic response of complex **3** is dominated by the two fragments **1** and **4**. The spectra of complexes **1** - **4** are shown in figure 5. Complex **4** was already thoroughly investigated by Thornton et al.^[32] while for **1** and **3**, the calculation of the vibrational frequencies by DFT (*cf.* figure S5-5 in SI for details) allowed identifying the most important bands as indicated in figure 5. The Co-Cl-stretching-vibration in **3** shifts by 8 cm^{-1} to higher wavenumbers compared to **4**. The underlying increased Co-Cl bond strength causes a slightly weaker Co-N bond due to the trans-effect (*cf.* also DFT calculations, table 1 and supporting information). Unfortunately, the stretching vibration of Co-N_{pyridine} cannot be analyzed since it is overlapped by the signals of Fe-N vibrations. Nevertheless, this suggests a decreased basicity of the pyridine ring of the iron fragment **1** in comparison to isolated pyridine.^[6] On the other hand, vibrations of **1** are not significantly influenced, either by methylation in complex **2** or by the coordination of the cobalt center.

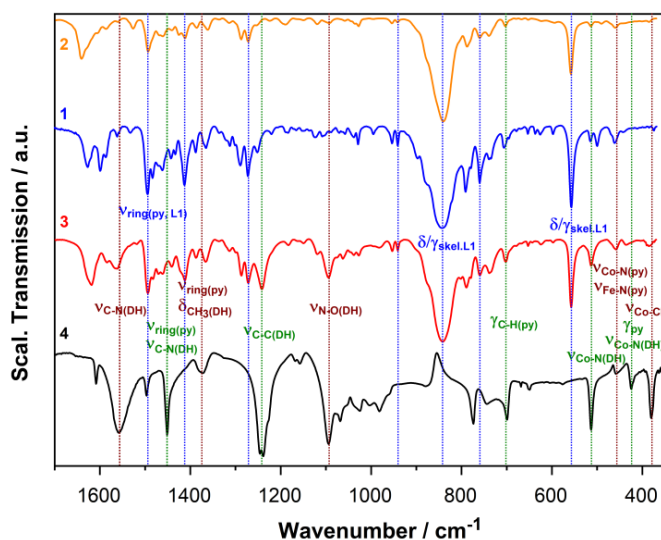


Figure 5. IR spectra of complexes **1** - **4** (KBr matrix). For better comparison, the most intense signals were scaled to 0.1.

The electronic ground state spectra of complexes **1**–**5** in figure 6 provide the basis for the subsequent excited state characterization. For **1**–**3** and **5**, the absorption spectra can be separated into two main parts. Consistent with the previously published results, MLCT transitions to the bis-NHC-ligand and the polypyridyl ligand are found above 350 nm, while ligand based π - π^* transitions dominate the

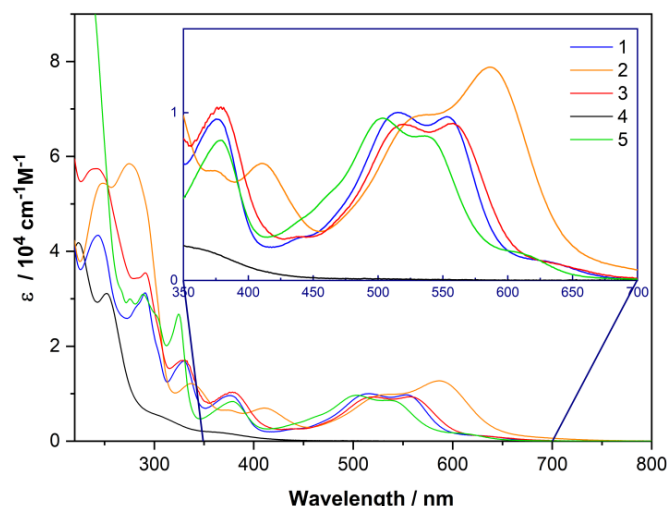


Figure 6. UV-Vis spectra of complexes **1** – **5** in acetonitrile ($c = 10^{-5}$ mol/l).

range below 350 nm.^[19] The MLCT bands in **1** are bathochromic shifted in comparison to reference **5**, with slightly increased extinction coefficients. This is in line with the electron-withdrawing effect of the pyridine ring. The absorption spectra of complex **1** and bimetallic complex **3** are very similar in the MLCT range. These transitions in **3** are still dominated by the iron fragment, since the absorption spectrum of **4**, which was also measured to evaluate the contribution of the cobalt complex fragment in **3**, exhibits only transitions in the UV area (black spectrum, figure 6). Therefore, the absorption spectrum of **3** can be described as a superposition of the spectra of **1** and **4**. The coordination of the neutral fragment **4** to the nitrogen donor of **3** results in a small, but clear bathochromic shift (5 nm) in comparison to **1**. This indicates a small bond strength and therefore a weak electronic coupling, which was also confirmed by a significant fragmentation of **3** under ESI mass-spectrometry conditions (c.f. figure S1-7). This can be attributed to a small electron withdrawing effect of the cobalt fragment, which has also been found for related bimetallic iridium-cobalt systems.^[24,33] In contrast, **2** shows a significantly stronger bathochromic shift by 33 nm compared to non-methylated **1**, since π -accepting capabilities of the polypyridyl ligand increase. This is in line with the results of Gros et al.^[18] Absorption characteristics of both **1** and **3** were investigated in solvents with different dielectric constants (cf. S8-1 and S8-2 for details). The MLCT bands of chromophore **1** are largely independent of solvents and dielectric constants, at the exceptions of dichloromethane and nitromethane. The latter is known to be present in an acidic tautomeric form (aci-nitromethane), which is able to protonate the basic nitrogen of the pendant pyridyl ring. Therefore, a bathochromic shift similar to complex **2** was observed. The MLCT absorption of **3** dissolved in solvents with varying polarity as well did not correlate with parameters like E_{t30} , dielectric constant or dipole moment, although the absorption bands shift over a wide spectral range. In both cases, changes of the dipole moments with optical excitation are rather small.^[34]

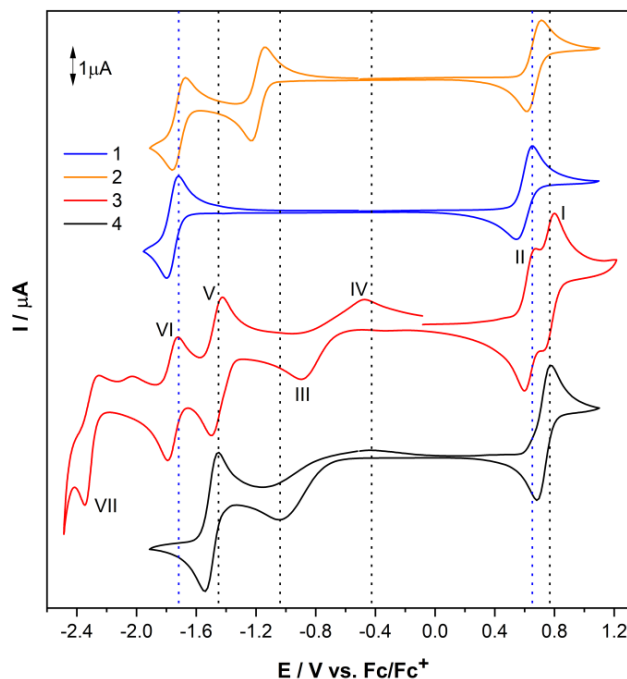


Figure 7. Cyclic voltammograms of **1-4** (acetonitrile, 100 mV/s)

The electrochemical behavior of **1-4** was investigated by cyclic voltammetry in acetonitrile. The results are shown in figure 7. In the case of **1**, a transition at 0.60 V corresponds to the reversible redox couple $\text{Fe}^{\text{II/III}}$. At -1.76 V, a second reversible wave is attributed to the polypyridyl ligand based reduction at ligand L2.^[13] *N*-Alkylation at the pendant pyridyl ring in **2** results in an additional reversible reduction about 0.58 V anodic shifted compared to the reduction wave of **1**, which is in line with other complexes containing a terminal pyridyl group.^[22] Corresponding to the DFT calculations, location of the electron at the pendent methylated pyridine ring after the first reduction of **2** is likely (cf. figure S5-4). Due to the electron-withdrawing effect of the quaternary nitrogen function, both the oxidation of $\text{Fe}(\text{II})$ and the second ligand based reduction occur at more anodic potentials. This is expected due to the lowering of the t_{2g} orbitals and the improved π -accepting capabilities of the ligand, respectively (cf. MO scheme in figure 4). In the case of the cobalt complex **4**, an irreversible transition ($E_{\text{pc}} = -1.04$ V) can be assigned to the $\text{Co}^{\text{II/III}}$ -reduction. For such complexes, the elimination of the chloride substituent during reduction is well known,^[6,35,36] which results in the irreversible behavior observed. The associated anodic transition is shifted to -0.44 V.^[6] Subsequently, the Co^{II} -center is quasi-reversibly reduced to Co^{I} (cf. SI for details). On the anodic site of the cyclic voltammogram, a reversible ligand-based wave at +0.73 V vs. Fc/Fc^+ is attributed to the oxidation of the dmgh moiety.^[36]

The cyclic voltammograms of the bimetallic complex **3** can be interpreted as superposition of the single traces of **1** and **4**, respectively, which is emphasized in figure 7. Starting from the anodic site, the transition I at 0.77 V is associated to the ligand-based oxidation on the cobalt fragment. This wave overlaps with the wave of the $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ -couple (II, 0.63 V, figure 7), as mentioned above. Both transitions are anodic shifted in comparison to the building blocks **1** and **4**. Concerning the iron-based signal II, this slight shift is attributed to the coordination of the Lewis-acidic cobalt fragment. This matches with the more pronounced effect observed for complex **2**, which was obtained by methylation of **1**. In the case of transition I, the anodic shift in **3** indicates a lower electron density in the dmgh ligand compared to **4**, which consequently gives hint about the increased electron-withdrawing power and reduced Lewis basicity of the parental complex **1** compared to pyridine. This ligand effect, which was identically observed for a series of substituted cobaloximes by Coutsolelos et al.,^[6] is in line with the anodic shift of Co-based reductions waves III and IV. The L2-based reduction shows a reversible transition wave at -1.76 V. The potential observed is identical to the corresponding reduction in **1**, which gives evidence for the weak bond strength to the cobalt center. Therefore, in comparison to **2**, no reduction of the

pendent pyridine ring was observed. The subsequent reduction attributed to the bis-NHC ligand **1** (-2.35 V, VII) is found to be irreversible. In our experiments, these corresponding transitions for **1** and **2** could only be observed in square wave voltammetry (see S6-5 and S6-10). During cyclic voltammetry, the first reduction waves were followed by non-reproducible curve-crossing reactions. Accordingly the reduced species are unstable under the measurement conditions.

All relevant electrochemical data are summarized in table 2. In addition, electronic parameters for **1-5** electronic absorption data are listed, including the corresponding electrochemical and optical band gaps.

Table 2. Physicochemical properties of 1 - 5								
complex	HOMO (eV) ^{a)}	LUMO (eV) ^{a)}	$\Delta E_{\text{Homo-Lumo}}$ (eV) ^{a)}	$\lambda_{\text{MLCT,abs.}}^{\text{b)}}$ (ϵ) [nm, ($10^4 \text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$)]	$\Delta E_{\text{o}}^{\text{c)}}$ [eV]	$E_{\text{ox}}^{\text{d)}}$ [V]	$E_{\text{red}}^{\text{d)}}$ [V]	$\Delta E_{\text{p}}^{\text{e)}}$ [eV]
1	-5.4082	-2.7411	2.67	375 (0.96) 515 (1.00) 553 (0.98)	3.31 2.41 2.24	0.60 (r)	-1.76 (r) -2.31 (ir)	2.36 2.91
2	-5.5242	-3.1869	2.34	374 (0.66) 411 (0.70) 538 (0.99) 586 (1.27)	3.32 3.02 2.30 2.12	0.66 (r)	-1.19 (r) -1.72 (r) -2.42 (ir)	1.85 2.38 3.08
3	-5.4511	-2.8616	2.59	379 (1.03) 520 (0.93) 558 (0.94)	3.27 2.38 2.22	0.77 0.63	-0.90 (ir) -1.47 -1.76 -2.32 (ir)	2.39 2.95
4	-5,3740	-2,2430	3.13	-		0.73 (r)	-1.04 (ir) -1.50 (qr)	
5	-5.3687	-2.5912	2.78	379 (0.84) 503 (0.98) 538 (0.86)	3.27 2.46 2.24	0.56 (r)	-1.89 (r) -2.33 (ir)	2.45 2,89

a) def2-TZVPP, TPSSh, SMD (acetonitrile) b) CH_3CN , 10^{-5} mol/l c) ΔE_{p} = optical band gap, E_{MLCT} d) CH_3CN , vs. Fc/Fc^+ ; r = reversible, ir = irreversible, qr = quasi-reversible e) $\Delta E_{\text{p}} = E_{\text{ox(Fe)}} - E_{\text{red(ligand(Fe))}}$, potentiometrically determined band gap

Correlation of the electrochemical band gap ΔE_{p} ($\Delta E_{\text{p}} = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$) with the optical band gap ΔE_{o} ($\Delta E_{\text{o}} = E_{\text{MLCT}}$) attributes the low-energy MLCT absorptions to the polypyridyl ligand **L2**, whereas the absorption band at 374 - 379 nm can be assigned to the bis-NHC ligand **L1**. Since the latter band gaps are only marginally influenced by modification of ligand **L2**, no ligand interaction is present and the ligand effects can be considered as independent. Therefore, tuning of physicochemical properties in such complexes should be possible by separate modifications at each of the ligands.

As (in contrast to **3**) both reversible one-electron oxidation and reduction transitions of **1** are well separated, spectro-electrochemical experiments were performed in order to investigate absorption properties of the oxidized and reduced species, respectively. As shown in figure 8, the bulk oxidation of **1** in acetonitrile is fully reversible. Isosbestic points indicate the conversion between only two species. On formation of iron(III) species, the MLCT absorption nearly vanishes due to almost complete degradation of the chromophore. Instead, at wavelengths larger than around 585 nm, a broad absorption band arises, which is expected to have ligand-to-metal charge transfer (LMCT) character.^[37] In contrast, reduction occurred only under drastic conditions (-2.5 V) and was found to be not reversible. The absence of clear isosbestic points during reduction indicates that **1** is unstable on a longer time-scale (cf. figure S7-1 for details), whereas the cyclic voltammetry revealed reversible electrode transitions. Thus, **1** differs significantly from the terpy analogue **5**, which was found to behave fully reversible during bulk electrolysis.^[13,19]

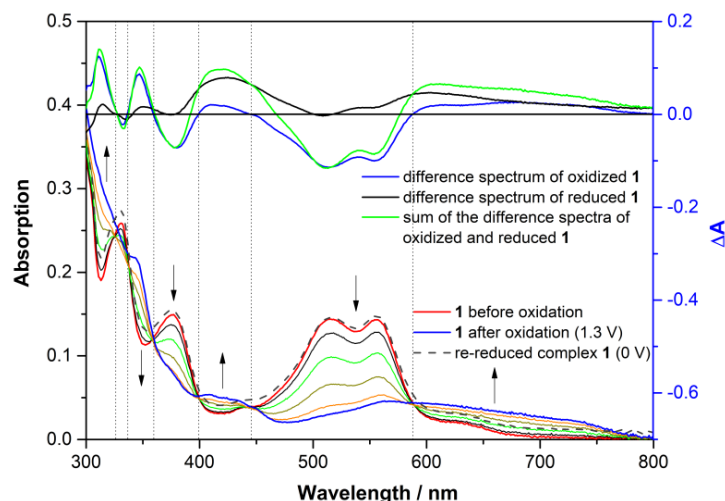


Figure 8. Top: Difference Spectrum of oxidized **1** (blue), reduced **1** (black) and linear combination (green). Bottom: Changes in UV-Vis absorption during oxidation of **1** at 1.3 V and after re-reduction at 0 V.

After re-oxidation, a new species was formed, with absorption bands significantly different from the original **1**. Due to the low concentrations during bulk electrolysis and the presence of large amounts of conducting salt, further insights into these redox reactions with ESI or NMR were not possible. Therefore, a recently developed X-ray spectro-electrochemical cell that allows recording high-speed XANES and EXAFS spectra of oxidized and reduced species in-situ was employed. This cell allows for the fluorescence measurements required for several techniques with inert conditions maintained throughout.

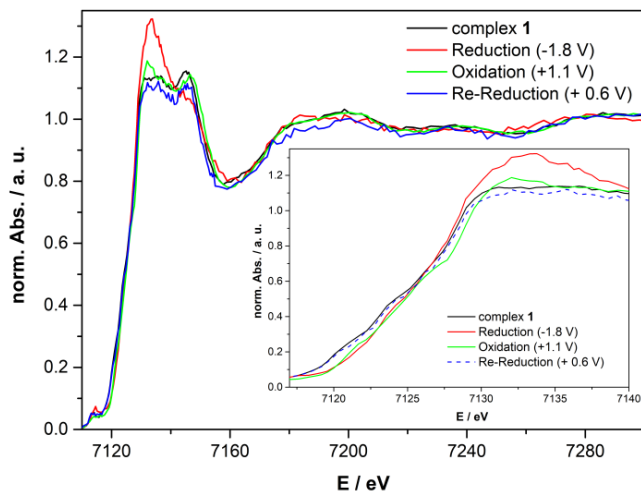


Figure 9. XANES spectra of **1**. Black: initial complex, green: after oxidation at +1.1 V and grey: after re-reduction at +0.6 V, red: spectrum after reduction (-1.8 V). The potentials refer to the Ag/Ag(NO₃) reference electrode. Inset: Absorption edges.

Applying a positive voltage of 1.1 V to **1** dissolved in acetonitrile, the XANES edge shifts to higher energies, which is expected due to the formation of Fe(III) (figure 9). The shift of about 1 eV is rather small, but agrees with results by Uhlig, Persson et al., who observed edge shifts even smaller 1 eV.^[38] The edge shift in the XANES spectra, respectively clearly shows that indeed metal-based orbitals are involved in the oxidation process. The bond lengths in the first EXAFS shell seemingly decrease, while the ligand sphere itself remains intact. The EXAFS spectra are shown in figure S3-1 of the supplementary information. Fully consistent with the spectro-electrochemical experiments, the measured shift is completely reversible on re-reduction. In contrast, the EXAFS spectra and their

Fourier-transformed spectra, respectively observed after reduction at -1.8 V differ significantly from the spectra related to the oxidation. Most pronounced, the carbon shell at 2.8 Å almost vanished and a shell at around 3.5 Å arises instead. Due to the significant change in the ligand system, which probably is related to a decomposition of **1**, a back-oxidation failed. In addition, upon reduction of **1** the absorption edge does not show the characteristic shift, which would be expected for metal based redox processes. This indeed indicates a ligand centered process, in agreement with the preceding results.

After thorough ground state characterization, excited-state investigations by ultrafast femtosecond (fs) optical absorption spectroscopy are mandatory to obtain insights into the electron dynamics. Figure 10 gives the evolution of the transient absorption (TA) spectra in acetonitrile upon photoexcitation at 400 nm for **1** and **3** (see figures S9-1 and S9-2 in the supporting information for the corresponding TA spectra measured in propylene carbonate and dimethyl sulfoxide). The standard singular-value decomposition (SVD) analysis delivers two decay-associated spectra (DAS) and their time constants are summarized in Table 3 and 4. In all cases, the DAS1 of the short lived decay component (~ 1 ps) is similar to the bleach in the blue spectral region and exhibits a distinct ESA band in the red spectral region. The lifetime assigned to this DAS tends to be longer in polar solvents and also slightly increases from **1** to **3**. In contrast, DAS2 of the long lived component (~ 100 ps) resembles the inverse of the original absorption spectrum. DAS2 is solvent-dependent to a higher extent and no clear trend can be found by comparing **1** and **3**.

Based on previously reported work,^[13,16,17] the short lived component is assigned to the population of the $^3\text{MLCT}$ state in the Fe-moiety, while the longer lived component is associated to the population of the triplet or quintet $^3/5\text{MC}$ state. Strong support for the assignment of DAS1 to MLCT states is given by the fact that it shows very close similarity with the linear combination of the difference absorption spectra of oxidized and reduced **1**, respectively, which are given in the top part of figure 8. Comparison with reported studies on related complexes surprisingly reveals a closer spectral resemblance of the short-lived DAS1 with the one of $[\text{Fe}(\text{L}3)_2][\text{BPh}_4]_2$ (with L3 = 2,6-bis[3-isopropylimidazol-2-ylidene]-pyridine) than of $[\text{Fe}(\text{L}1)(\text{terpy})][\text{BPh}_4]_2$ (**5'**).^[13] In addition, the MLCT states are further stabilized by solvents of high dielectric constant, which gives hint to charge-separated excited states.

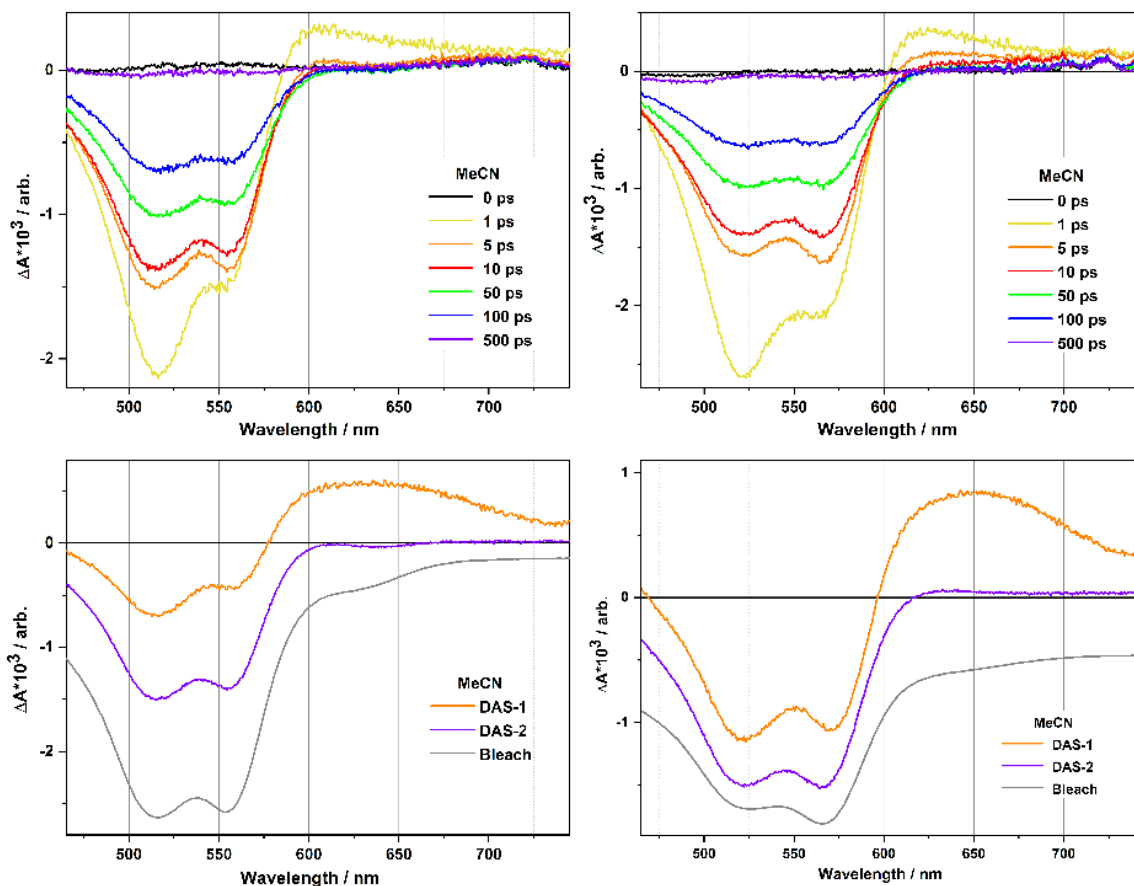


Figure 10. Left: Top) TA spectra of **1** in MeCN at the indicated selected delay times after optical excitation at 400 nm. Bottom) Decay associated spectra (DAS) of the two exponential components (orange and purple traces, see main text and table 3). The negative of the steady-state absorption (grey trace) is displayed and scaled for comparison with the bleach signal). Right: Top) TA spectra of **3** in MeCN at the indicated selected delay times after optical excitation at 400 nm. Bottom) Decay associated spectra (DAS) of the two exponential components (orange and purple traces, see main text and table 4). The negative of the steady-state absorption (grey trace) is displayed and scaled for comparison with the bleach signal).

Table 3: Exponential time constants of the two decay associated spectra (DAS) of **1**

Solvent	dielectric constant $\epsilon_r^{[39]}$ [a]	DAS1, τ_1 (ps)	DAS2, τ_2 (ps)
MeCN	35.94	1.1 (0.12)	139 (0.12)
DMSO	46.45	0.7 (0.12)	90 (0.12)
PC	64.92	2.0 (0.12)	146 (0.12)

[a] 25 °C

Table 4: Exponential time constants of the two decay associated spectra (DAS) of **3**

Solvent	dielectric constant $\epsilon_r^{[39]}$ [a]	DAS1, τ_1 (ps)	DAS2, τ_2 (ps)
MeCN	35.94	1.4 (0.12)	118 (0.12)
DMSO	46.45	2.4 (0.12)	114 (0.12)
PC	64.92	2.3 (0.12)	140 (0.12)

[a] 25 °C

The obtained time constants and assignments prove the lifetime of the MLCT states to be actually longer in the assembled dyad **3** than in the isolated chromophore **1**. Looking at the TA experiments measured in acetonitrile, the increasing ³MLCT lifetime in the order R = -H (**5**) < R = -4-pyridyl (**1**) < R = -CoCl(dmgh)₂ (**3**) (R = substituent in 4'-position at terpyridine ring of [FeL1(terpy)]²⁺) is in line with

the decreasing LUMO energies as discussed in figure 4 (*cf.* also ref. 13). In addition, the π -system is enlarged in the excited state by the pyridine rings in the backbone of terpyridine, which is also known to stabilize the LUMO energies.^[40]

Since the metal-centered molecular orbitals (e_g^*) are less influenced by the modifications in the ligand backbone, ligand field splitting and consecutively the MC energies are expected to change to a much lower extent. However, much to our surprise, the MC lifetimes were found to decrease with increasing MLCT lifetime, which corresponds to a smaller relaxation barrier into the ground state. Since a stabilization of the t_{2g} orbitals with increasing π -accepting properties of the polypyridyl ligand can be expected in accordance with classical ligand field theory (*cf.* figure 4), an additional destabilization of the MC levels in relation to the ground state seems plausible. A similar solvent-dependent effect was observed for $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{CN})_4]^{2-}$ by Kjær et al.^[12,41] and could also occur for the complexes discussed here. Therefore, this observation will be investigated in the future with time resolved X-ray studies in different solvents and complemented with excited state calculations.

In summary, the presented experimental results give evidence for an elongation of the $^3\text{MLCT}$ lifetime mainly by lowering the LUMO and MLCT energy, respectively. In that sense, the results are in line with a previous study on homoleptic NHC based iron(II) complexes, in which the MLCT lifetime could be prolonged by introducing carboxyl groups in the ligand backbone. This resulted in lower MLCT state energies with the MC state energies remaining unaffected.^[8,15,16]

Conclusion

In conclusion, the first bimetallic dyad connecting a heteroleptic NHC-based photosensitizer with a cobalt dimethylglyoxime motif (**3**) could be introduced while studying the ground and excited state of heteroleptic iron complexes. As bridging ligand between the two metal centers, 4'-(4'''-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine (pyterpy) is employed. In the present study, this dyad is compared to the isolated chromophore **1** and the corresponding complex **2** with a methyl group at the pendent pyridine ring. It is remarkable that both ligands in these heteroleptic complexes behave electronically independent, which allows tuning of the photophysics in such complexes at the two ligands independently.

Detailed ground state characterization by the hard X-ray methods by CtC-XES, VtC-XES and HERFD-XANES in combination with (TD-)DFT calculations revealed a decreasing energy of the LUMO states with increasing electron accepting abilities of the pendant substituent at the terpy motif. The LUMO energies were found to decrease in the order **5** > **1** > **3** > **2**, whereas the metal centered orbitals barely exhibit any energetic differences. Electrochemical and electronic absorption measurements showed additionally a rather weak interference of the individual signatures of the cobalt and the iron center in the dyad **3**. Although this indicates that the cobalt dimethylglyoxime motif simply acts as a Lewis acid the dative bond from the iron to the cobalt fragment is proved by the crystal structure and mass spectrometric measurements. Unfortunately, no inter-metal electron transfer could be detected on the time-scale of transient absorption experiments. The effect of the Co center on the photophysics of the iron fragment is however obvious. **1** and **3** show higher MLCT state lifetimes with decreasing LUMO energies in comparison to **5**, whereas the MC states are energetically affected to a much lower extent. In the same sense, the MC state lifetime was found to decrease. The key results are summarized in figure 11.

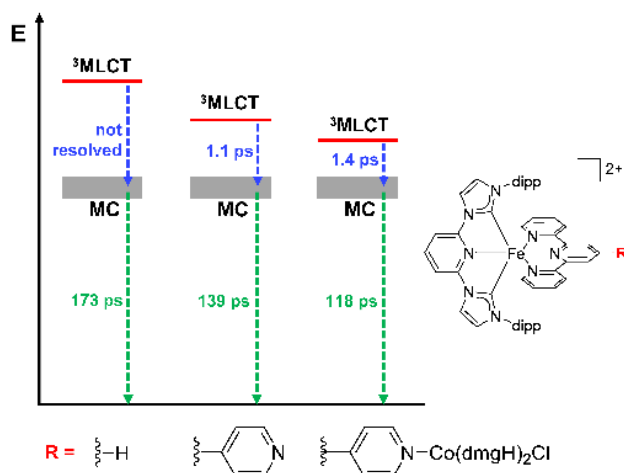


Figure 11. Simplified Jablonski scheme for complexes **1**, **3** and **5** measured in acetonitrile.

Complementary to our previous study, which proved the MLCT state lifetime to increase with increasing NHC donor count and MC energy, two basic strategies, namely increasing MC state energy and decreasing the MLCT state energy, have been systematically investigated and verified now in the present study. Furthermore, applying polar solvents with high dielectric constants were found to increase the lifetimes of the charge-separated MLCT states. Although no evidence for a charge transfer to the cobalt center could be provided by the various measurements, the obtained results merge into a strategy to achieve photocatalytically active Fe-Co dyads with efficient charge separation. Especially tuning the electron withdrawing properties of the cobalt fragment is crucial: On the one hand, based on the results presented here, the MLCT state lifetimes involving the iron fragment are expected to become longer with increased “pull”-strength of the Co fragment, and on the other hand access is given to low-lying reversible reduction levels probably localized on the linker pyridine ring L2, as it was proven for **2**. Employing these principles should yield active proton reduction dyads synthesized completely out of non-noble and Earth-abundant metals in the near future.

Experimental Section

SYNTHESIS. Reactions were carried out under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques. Solvents were dried over molecular sieves in a MBraun Solvent Purification System or distilled over sodium with benzophenone as an indicator in the case of THF, respectively. Solvents were degassed prior to use by standard procedures. All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich, TCI, or Fisher and used without further purification. NMR spectra were recorded using either a Bruker Ascend 700, Avance 500 or Avance 300 device. IR spectra were recorded in a KBr matrix using a Bruker Vertex 70. Mass spectra (ESI) were recorded with a Waters Synapt G2 quadrupole – time-of-flight spectrometer. The solvent used is denoted for every substance.

Synthesis of L2 was carried out by a literature procedure.^[42] The five-coordinated Fe(II) precursor [Fe(L1)Br₂] with L1 = 2,6-bis[3-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-ylidene]pyridine was synthesized according to literature procedures,^[13,19,27] synthesis of ligand L1 is described elsewhere.^[27,43] Synthesis of **4** was performed by a protocol of Schrauzer et al..^[28]

Synthesis of **1**. L1-H (300 mg, 0.433 mmol) was suspended in THF (20 mL). The mixture was cooled to -80°C and [Fe(N(SiMe₃)₂)₂]₂ (163 mg, 0.216 mmol) in THF (6 mL) was added. The mixture was slowly warmed to room temperature und stirred overnight. 4'-(4-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine (134 mg, 0.433 mmol) was added in one portion and the mixture was stirred again overnight. The solvent was removed in vacuum and the residue was dissolved in water. Residual solid was removed by filtration and a saturated KPF₆-solution in water was added dropwise to precipitate a purple colored solid. The product was recrystallized by diffusion of chloroform into an acetone solution (267 mg, 52%). ¹H NMR

(500 MHz, Acetone- d_6) δ 8.89 – 8.87 (m, 2H), 8.86 – 8.82 (m, 3H), 8.77 (dt, J = 7.8, 1.2 Hz, 2H), 8.62 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.54 (s, 2H), 8.12 (td, J = 7.7, 1.4 Hz, 2H), 7.89 – 7.76 (m, 2H), 7.59 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 7.53 (ddd, J = 5.6, 1.4, 0.7 Hz, 2H), 7.37 (ddd, J = 7.2, 5.6, 1.3 Hz, 2H), 7.11 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 6.90 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 0.94 (hept, J = 6.5 Hz, 4H), 0.73 (d, J = 6.6 Hz, 12H), 0.63 (d, J = 6.7 Hz, 12H). ^{13}C NMR (176 MHz, Acetone- d_6) δ 198.82, 158.98, 157.38, 156.58, 153.26, 151.84, 145.82, 144.98, 144.92, 143.42, 137.95, 134.79, 132.19, 130.86, 127.97, 126.15, 124.32, 122.63, 119.51, 118.77, 109.51, 28.12, 26.73, 23.74. HRMS (ESI) m/z 448.6969 0.5 $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{2+}$ (calcd for $\text{C}_{55}\text{H}_{55}\text{FeN}_9$ 897.3930).

Synthesis of **2**. The raw product $[\text{FeL1L2}][\text{Br}]_2$ (100 mg, 0.0945 mmol), which was obtained by synthesis of **1**, was dissolved in acetonitrile (25 mL). Methyl iodide (1.59 mL, 25.5 mmol) was added and the mixture was heated at 82 °C for 90 minutes. After cooling to room temperature, the solvent was removed by distillation and the residue was dissolved in water (50 mL). After filtration, a saturated solution of KPF_6 in water was added dropwise. The crystallized solid was filtered off and washed with water (20 mL). The violet-colored solid was dried in vacuum to give **2** (92.5 mg, 77 %). ^1H NMR (500 MHz, Acetone- d_6) δ 9.28 – 9.20 (m, 2H), 8.88 – 8.84 (m, 1H), 8.82 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 8.77 – 8.73 (m, 4H), 8.71 – 8.66 (m, 2H), 8.63 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.13 (td, J = 7.7, 1.4 Hz, 2H), 7.59 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 7.54 (ddd, J = 5.6, 1.4, 0.7 Hz, 2H), 7.40 (ddd, J = 7.2, 5.6, 1.3 Hz, 2H), 7.10 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 6.87 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 4.72 (s, 3H), 0.89 (hept, J = 6.5 Hz, 4H), 0.71 (d, J = 6.6 Hz, 12H), 0.61 (d, J = 6.6 Hz, 12H). ^{13}C NMR (126 MHz, Acetone- d_6) δ 198.13, 159.87, 156.92, 156.20, 153.24, 152.63, 147.49, 145.85, 144.03, 139.41, 138.15, 134.63, 132.26, 130.93, 128.32, 126.46*, 124.45, 118.99, 118.94, 109.83, 48.95, 28.14, 26.78, 23.72. *superposition of two signals. HRMS (ESI) m/z 304.1401 0.33 $[\text{M} - 3\text{PF}_6]^{3+}$ (calcd for $\text{C}_{56}\text{H}_{58}\text{FeN}_9$ 912.4165).

Synthesis of **3**. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (21.0 mg, 0.0884 mmol) and dimethylglyoxime (22.5 mg, 0.194 mmol) were dissolved in ethanol (95 %, 10 mL) and heated to 70 °C. **1** (105 mg, 0.0884 mmol) dissolved in acetone (3 mL) was added and the solution was cooled to room temperature by removing the heating bath. Then oxygen was bubbled into the solution for 30 min. Subsequently, the solvents were removed in vacuum. The violet raw product was crystallized twice by diffusion of chloroform into an acetone solution to obtain **3** as violet colored needles (60 %, 80.2 mg). ^1H NMR (500 MHz, Acetone- d_6) δ 8.88 – 8.81 (m, 3H), 8.69 (d, J = 8.0, 1.1 Hz, 2H), 8.62 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.49 (d, J = 6.4 Hz, 2H), 8.47 (s, 2H), 8.12 (td, J = 7.7, 1.4 Hz, 2H), 7.89 – 7.79 (m, 2H), 7.57 (d, J = 2.1 Hz, 2H), 7.55 – 7.48 (m, 2H), 7.37 (ddd, J = 7.2, 5.6, 1.3 Hz, 2H), 7.05 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 6.86 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 2.45 (s, 12H), 0.89 (hept, J = 6.6 Hz, 4H), 0.69 (d, J = 6.6 Hz, 12H), 0.60 (d, J = 6.6 Hz, 12H). ^{13}C NMR (126 MHz, Acetone- d_6) δ 198.50, 159.53, 157.29, 156.64, 153.54, 153.51, 152.74, 148.87, 146.06, 143.90, 142.56, 138.30, 134.93, 132.45, 131.03, 128.34, 126.51, 125.29, 124.58, 119.72, 119.07, 109.85, 28.31, 26.90, 24.03, 13.19. HRMS (ESI) m/z 610.6979 0.5 $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{2+}$ (calcd for $\text{C}_{63}\text{H}_{69}\text{FeN}_{13}\text{O}_4\text{ClCo}$ 1221.3965).

Crystal Structure Determination: The intensity data of **1** and **3** were recorded using a Bruker SMART CCD area-detector diffractometer with a graphite-monochromated MoK_α radiation (λ = 0.71073 Å) at T = 130(2) K. The intensity data of **2** were collected using a diffractometer equipped with a Photon II CCD area detector, a multilayer mirror monochromator and a CuK_α (λ = 1.54178 Å) micro-focus source at 120(2) K. Structure solutions were carried out by direct methods,^[44] full-matrix least squares refinement based on F^2 .^[44] All but H-atoms were refined anisotropically, hydrogen atom positions were derived from geometrical reasons apart from methyl-H that were located from Fourier maps using HFIX 137 from SHELX and then refined at idealized positions riding on the carbon atoms with isotropic displacement parameters $U_{\text{iso}}(\text{H})$ = $1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ or $1.5U_{\text{eq}}(-\text{CH}_3)$ and C-H 0.95-1.00 Å. All CH_3 hydrogen atoms were allowed to rotate but not to tip.

The two H(O) positions of the dmgH ligand in **3** could not be located due to disorder of the OH-groups resulting in equal N-O distances for all 4 moieties. However, the existence of these H atoms is confirmed by mass spectrometry and IR spectra.

The data sets suffer from rather bad crystal quality, especially of **3** which showed severe disorder of solvent region that could neither be identified nor modelled. Moreover, during anisotropic refinement some atoms went n.p.d., so finally only isotropic refinement was done. As the nature of the solvent for **3** is not clear, the sum formula as well as the derived parameters are not correct and we refrain from presenting further refinement results and extended geometric parameters.

1: (C₅₅H₅₈FeN₉)(PF₆)₂, CHCl₃, (CH₃)₂CO; M_r = 1365.3, red crystal, size 0.39 x 0.27 x 0.22 mm³, monoclinic space group *Cc* with Z = 4, a = 14.638(2), b = 17.080(3), c = 24.232(4) Å, β = 95.781(4)°, V = 6027.7(16) Å³; D_c = 1.504 g/m³, μ = 0.523 mm⁻¹, F(000) = 2808. Refinement converged at R1 = 0.078 [*I* > 2σ(*I*)], wR2 = 0.202 [*all data*] and S = 1.02; min./max. ΔF -0.44 / 1.25 e/Å³ near Fe position.

2: (C₅₆H₅₈FeN₉)(PF₆)₃, 2 (CH₃)₂CO; M_r = 1464.0, black crystal, size 0.19 x 0.17 x 0.15 mm³, orthorhombic space group **Pna2₁** with Z = 4, a = 25.0554(8), b = 22.0915(6), c = 12.0591(4) Å, V = 6674.8(4) Å³, D_c = 1.457 g/m³, μ = 3.379 mm⁻¹, F(000) = 3016. Refinement converged at R1 = 0.0626 [*I* > 2σ(*I*)], wR2 = 0.1740 [*all data*] and S = 1.03; min./max. ΔF -0.61 / 0.701 e/Å³.

3: (C₆₃H₆₇ClCoFeN₁₃O₄)(PF₆)₂, 3 CHCl₃, (CH₃)₂CO, Solv; M_r = 1926.6, red crystal, size 0.47 x 0.39 x 0.22 mm³, orthorhombic space group **P2₁2₁2₁** with Z = 4, a = 14.7034(15), b = 23.301(2), c = 25.772(3) Å, V = 8829.6(16) Å³.

Crystallographic data for the structures **1** (excluding structure factors) and **2** have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre and are assigned to the deposition number CCDC-1547931 for compound **1** and CCDC-1852327 for compound **2**. Copies of available material can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk.

EXAFS and XANES measurements of **3** were performed at beamline P65 at DESY –PETRAIII (Deutsches Elektronen-Synchrotron, Hamburg, Germany). A Si(111) double crystal monochromator was used for the measurements at the Fe K-edge (7.112 keV) and the Co K-edge (7.709 keV). Energy calibration was performed with an iron foil and a cobalt foil respectively. The experiments were carried out under ambient conditions. The solid sample was diluted in cellulose as matrix and pressed into a pellet. The spectra were recorded in transmission mode with ionisation chambers filled with nitrogen. In both cases several spectra were collected and merged to obtain a better signal to noise ratio.

EXAFS and XANES measurements of **1** in combination with spectro-electrochemistry were performed at beamline BM25A at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France). A Si(111) double crystal monochromator was used for the measurements at the Fe K-edge (7.112 keV) and again energy calibration was performed with an iron foil. The measurements of the solution (see below) were performed in specially designed spectro-electrochemistry cell, which will be described elsewhere. A gold gauze was employed as working electrode for bulk electrolysis with a gold wire counter electrode. As reference electrode Ag/0.01 M AgNO₃, 0.1 M [(n-Bu)₄N]PF₆ in MeCN was used. The spectra were recorded in fluorescence mode using a 13-element germanium detector.

HERFD-XANES and VtC-XES measurements were carried out at beamline ID26 of the European Synchrotron Radiation Facility ESRF (Grenoble, France). For the measurements two u35 undulators were used. The incident X-ray beam had a flux of approximately 2 · 10¹³ photons · s⁻¹ on the sample position. All measurements were conducted at 50 K using a He cryostat under vacuum conditions. Measurements were conducted with a Johann type X-ray emission spectrometer in the horizontal plane, where the sample, crystal analyzers and photon detector (avalanche photodiode) were arranged in a vertical Rowland geometry. Calibration of the emission spectrometer was performed using the elastic scattering line. The incident energy was selected using the <111> reflection from a double Si crystal monochromator. The HERFD-XANES spectra at the Fe K edge were obtained by recording the intensity of the Fe Kβ_{1,3} emission line as a function of the incident energy. The emission energy was selected using the <620> reflection of five spherically bent Ge crystal analyzers (with R = 1 m) aligned at 80°

Bragg angle. The total fluorescence yield (TFY) was monitored by a photodiode installed at about 90° scattering angle and at 45° to the sample surface. During the XANES scans, the undulators were kept at a fixed gap and only the monochromator angle was changed. Each HERFD-XANES measurement was carried out in 100 seconds, one spectrum per point of the homogeneous sample, 10 spectra were averaged. To exclude radiation damage, 10 fast measurements with a scan time of 10 seconds were carried out. Within these time frames, no radiation damage could be detected (no decrease / increase / shift for all observed pre-edge / near-edge / white-line features).

For the VtC XES data collection, an incident energy of 7.2 keV was chosen. VtC-XES energy scans were carried out in the range from 7065-7140 eV. To observe reasonable data, 20 spectra (100 seconds per scan) were recorded, utilizing a different sample spot for each scan.

THEORETICAL CALCULATIONS. All calculations presented here were performed with the ORCA package (version 4.0.1).^[45] Unconstrained geometry optimizations were conducted with the PBEh-3c method of the Grimme group.^[46] Minima structures were confirmed by numerical frequency calculations and the absence of negative frequencies.

TD DFT^[47] XANES and DFT VtC-XES calculations were accomplished using a modified TPSSh functional, with an adjusted Hartree Fock exchange^[48] of 12.5 % in conjunction with the RIJCOSX approximation and the def2-TZVP^[49] basis set, combined with the def2-TZVP/J^[50] auxiliary basis set (with a special integration accuracy of 5) on all atoms except Fe, for which the expanded CP(PPP) basis set^[51] (with a special integration accuracy of 7) was used. Correction for dispersion interaction was included via Becke-Johnson damping scheme (D3BJ).^[52]

TD-DFT XANES transitions were broadened by a 1.5 eV Gaussian (fwhm) and DFT VtC-XES transitions by a 2.5 eV Gaussian (fwhm). Calculated TD-DFT XANES spectra were shifted by 151.5 eV and DFT VtC-XES spectra were shifted by 149.4 eV. All calculated spectra were normalized on the number of Fe atoms per complex. Kohn Sham Orbitals were visualized with the IboView program (version 20150427).^[53]

HOMO-LUMO gaps and MO levels were calculated using the TPSSh functional in conjunction with the def2-TZVPP basis set using very tight SCF convergence criteria (energy change of $1.0 \cdot 10^{-9}$ au). Dispersion correction has been performed via Becke-Johnson damping scheme. Solvation by acetonitrile is covered by the SMD solvation model.^[54]

Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy. The femtosecond laser setup used for transient absorption spectroscopy has been previously described.^[55] The excitation beam was depolarized and set to 400 nm. For these optical measurements, the time-dependent signals were analyzed through SVD decomposition, with a variable Gaussian instrument response function fitted to 120 fs fwhm.

UV-Vis Spectroscopy. For all measurements, spectroscopy grade solvents from VWR and Sigma Aldrich were used. All measured solutions had a concentration of 10^{-5} mol/L. The absorption spectra were recorded with a PerkinElmer Lambda 45 double beam UV spectrophotometer using Quartz cuvettes by Hellma with a path length of 1 cm.

Electrochemistry. Cyclic and square-wave voltammograms at room temperature were performed with the PAR101 potentiostat from Metrohm or the Compactstat from Ivium in MeCN/0.1 M [(n-Bu)₄N]PF₆ ($C_{\text{analyt}} = 0.001$ mol/L) with the following three-electrode arrangement: Pt working electrode (1 mm diameter) or glassy carbon working electrode (2 mm diameter), Ag/0.01 M AgNO₃, 0.1 M [(n-Bu)₄N]PF₆ in MeCN as reference and Pt wire counter electrode. Ferrocene was added as internal standard after the measurements, and all potentials are referenced relative to the Fc/Fc⁺ couple. The cyclic and square-wave voltammograms were analyzed with the software NOVA version 1.10.5 from Metrohm and IviumSoft 2.794, respectively. The interpretation of the voltammetric response was performed on the basis of the diagnostic criteria proposed by Nicholson^[56] and the Randles-Sevcik equation.^[57]

Spectroelectrochemical and coulometric experiments at room temperature were performed in an optically transparent electrochemical cell ($d = 4$ mm, MeCN/0.1 M $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$ as supporting electrolyte) with a Pt gauze working electrode. During oxidations/reductions, spectral changes were recorded on a Varian Cary 50 spectrophotometer in the range 200–1100 nm. All measurements were carried out under argon atmosphere, with absolute and deoxygenated acetonitrile. Note: Diagnostic criteria slightly deviate from perfect reversible behavior, because solution resistances are not completely compensated by the electrochemical instrumentation.

Acknowledgements

KZ thanks the financial support from the Swedish research council VR starting grant (No. 2017-05337) and Independent Research Fund Denmark Sapere Aude starting grant (No. 7026-00037A) SEC acknowledges funding from the Helmholtz Recognition Award. The ELI-ALPS project (GINOP-2.3.6-15-2015-00001) is financed by the European Union and co-financed by the European Regional Development Fund. This research used resources of the Center for Nanoscale Materials, U.S. Department of Energy (DOE) Office of Science User Facilities operated for the DOE Office of Science by Argonne National Laboratory under Contract No. DE-AC02-06CH11357. P.Z. thanks the Fonds der Chemischen Industrie for a Kekulé grant. The ESRF (beamline ID26: Pieter Glatzel, Rafal Baran, beamline 25A: Germán Castro, Aida Serrano) and DESY – PETRAIII (beamline P65, Edmund Welter) is acknowledged for a provision of beamtime. Generous grants of computer time at the Paderborn Center for Parallel Computing PC2 is gratefully acknowledged. The German ministry Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) is kindly acknowledged for funding in the frame of the German–Swedish project SusChEmX (F.-Kz. 05K14PP1).

- [1] a) E. Amouyal, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **1995**, 38(1-4), 249–276; b) K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61(7), 2720–2730;
- [2] D. Miller, G. McLendon, *Inorg. Chem.* **1981**, 20(3), 950–953.
- [3] a) L. L. Tinker, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2009**, 48(22), 10507–10511; b) F. Gärtner, S. Denurra, S. Losse, A. Neubauer, A. Boddien, A. Gopinathan, A. Spannenberg, H. Junge, S. Lochbrunner, M. Blug, S. Hoch, J. Busse, S. Gladiali, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18(11), 3220–3225; c) J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(20), 7502–7510; d) L. L. Tinker, N. D. McDaniel, P. N. Curtin, C. K. Smith, M. J. Ireland, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13(31), 8726–8732;
- [4] K. Sakai, H. Ozawa, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251(21-24), 2753–2766.
- [5] L. L. Tinker, N. D. McDaniel, S. Bernhard, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19(21), 3328–3337.
- [6] A. Panagiotopoulos, K. Ladomenou, D. Sun, V. Artero, A. G. Coutsolelos, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2016**, 45(15), 6732–6738.
- [7] a) S.-P. Luo, E. Mejía, A. Friedrich, A. Pazidis, H. Junge, A.-E. Surkus, R. Jackstell, S. Denurra, S. Gladiali, S. Lochbrunner, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, 52(1), 419–423; b) 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(23), 6425–6436; c) R. Lomoth, S. Ott, *Dalton Trans.* **2009**(45), 9952–9959;
- [8] T. C. B. Harlang, Y. Liu, O. Gordivska, L. A. Fredin, C. S. Ponseca, P. Huang, P. Chábera, K. S. Kjaer, H. Mateos, J. Uhlig, R. Lomoth, R. Wallenberg, S. Styring, P. Persson, V. Sundström, K. Wärnmark, *Nat. Chem.* **2015**, 7(11), 883–889.
- [9] Y. Liu, P. Persson, V. Sundström, K. Wärnmark, *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49(8), 1477–1485.
- [10] P. Chabera, Y. Liu, O. Prakash, E. Thyraug, A. E. Nahhas, A. Honarfar, S. Essen, L. A. Fredin, T. C. B. Harlang, K. S. Kjaer, K. Handrup, F. Ericson, H. Tatsuno, K. Morgan, J. Schnadt, L. Haggstrom, T. Ericsson, A. Sobkowiak, S. Lidin, P. Huang, S. Styring, J. Uhlig, J. Bendix, R. Lomoth, V. Sundstrom, P. Persson, K. Wärnmark, *Nature* **2017**, 543(7647), 695–699.

- [11] P. Chábera, K. S. Kjaer, O. Prakash, A. Honarfar, Y. Liu, L. A. Fredin, T. C. B. Harlang, S. Lidin, J. Uhlig, V. Sundström, R. Lomoth, P. Persson, K. Wärnmark, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9(3), 459–463.
- [12] K. S. Kjaer, K. Kunnus, T. C. B. Harlang, van Driel, Tim B, K. Ledbetter, R. W. Hartsock, M. E. Reinhard, S. Koroidov, L. Li, M. G. Laursen, E. Biasin, F. B. Hansen, P. Vester, M. Christensen, K. Haldrup, M. M. Nielsen, P. Chabera, Y. Liu, H. Tatsuno, C. Timm, J. Uhlig, V. Sundström, Z. Németh, D. S. Szemes, É. Bajnóczi, G. Vankó, R. Alonso-Mori, J. M. Glowina, S. Nelson, M. Sikorski, D. Sokaras, H. T. Lemke, S. E. Canton, K. Wärnmark, P. Persson, A. A. Cordones, K. J. Gaffney, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20(6), 4238–4249.
- [13] P. Zimmer, L. Burkhardt, A. Friedrich, J. Steube, A. Neuba, R. Schepper, P. Müller, U. Flörke, M. Huber, S. Lochbrunner, M. Bauer, *Inorganic chemistry* **2018**, 57(1), 360–373.
- [14] a) S. G. Shepard, S. M. Fatur, A. K. Rappé, N. H. Damrauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**; b) I. M. Dixon, G. Boissard, H. Whyte, F. Alary, J.-L. Heully, *Inorg. Chem.* **2016**, 55(11), 5089–5091; c) L. A. Fredin, M. Pápai, E. Rozsályi, G. Vankó, K. Wärnmark, V. Sundström, P. Persson, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 2066–2071; d) A. K. C. Mengel, C. Bissinger, M. Dorn, O. Back, C. Förster, K. Heinze, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2017**, 23(33), 7920–7931;
- [15] L. Liu, T. Duchanois, T. Etienne, A. Monari, M. Beley, X. Assfeld, S. Haacke, P. C. Gros, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18(18), 12550–12556.
- [16] T. Duchanois, T. Etienne, C. Cebrián, L. Liu, A. Monari, M. Beley, X. Assfeld, S. Haacke, P. C. Gros, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015(14), 2469–2477.
- [17] Y. Liu, T. Harlang, S. E. Canton, P. Chábera, K. Suárez-Alcántara, A. Fleckhaus, D. A. Vithanage, E. Göransson, A. Corani, R. Lomoth, V. Sundström, K. Wärnmark, *Chem. Commun. (Camb.)* **2013**, 49(57), 6412–6414.
- [18] T. Duchanois, T. Etienne, M. Beley, X. Assfeld, E. A. Perpète, A. Monari, P. C. Gros, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014(23), 3747–3753.
- [19] P. Zimmer, P. Müller, L. Burkhardt, R. Schepper, A. Neuba, J. Steube, F. Dietrich, U. Flörke, S. Mangold, M. Gerhards, M. Bauer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017(11), 1504–1509.
- [20] J. L. Dempsey, B. S. Brunshwig, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42(12), 1995–2004.
- [21] a) E. C. Constable, Cargill Thompson, Alexander M.W, N. Armaroli, V. Balzani, M. Maestri, *Polyhedron* **1992**, 11(20), 2707–2709; b) H. Lv, J. A. Rudd, P. F. Zhuk, J. Y. Lee, E. C. Constable, C. E. Housecroft, C. L. Hill, D. G. Musaev, Y. V. Geletii, *RSC Adv* **2013**, 3(43), 20647–20654;
- [22] E. C. Constable, Thompson, Alexander M. W. Cargill, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* **1994**, 32(9), 1409–1418.
- [23] E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, D. Phillips, P. R. Raithby, E. Schofield, E. Sparr, D. A. Tocher, M. Zehnder, Y. Zimmermann, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* **2000**(13), 2219–2228.
- [24] A. Jacques, O. Schott, K. Robeyns, G. S. Hanan, B. Elias, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016(12), 1779–1783.
- [25] C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, 10(1), 49–82.
- [26] a) A. Fihri, V. Artero, M. Razavet, C. Baffert, W. Leibl, M. Fontecave, *Angew. Chem.* **2008**, 120(3), 574–577; b) W. T. Eckenhoff, W. R. McNamara, P. Du, R. Eisenberg, *Biochimica et biophysica acta* **2013**, 1827(8-9), 958–973;
- [27] A. A. Danopoulos, N. Tsoareas, J. A. Wright, M. E. Light, *Organometallics* **2004**, 23(2), 166–168.
- [28] G. N. Schrauzer, G. W. Parshall, E. R. Wonchoba in *Inorganic syntheses. Volume 11*; (Ed. W. L. Jolly), McGraw-Hill, New York, **1968**, pp. 61–70.
- [29] S. Geremia, R. Dreos, L. Randaccio, G. Tauzher, L. Antolini, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 216(1-2), 125–129.
- [30] P. Glatzel, U. Bergmann, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249(1-2), 65–95.
- [31] M. Bauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16(27), 13827–13837.

- [32] P. E. Rutherford, D. A. Thornton, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1979**, 35(6), 711–714.
- [33] C. Lentz, O. Schott, T. Auvray, G. Hanan, B. Elias, *Inorg. Chem.* **2017**, 56(18), 10875–10881.
- [34] W. Liptay, *Angew. Chem.* **1969**, 81(6), 195–206.
- [35] A. Kahnt, K. Peuntinger, C. Dammann, T. Drewello, R. Hermann, S. Naumov, B. Abel, D. M. Guldi, *The journal of physical chemistry. A* **2014**, 118(25), 4382–4391.
- [36] E. Ngameni, J. Ngoune, A. Nassi, M.M. Belombe, R. Roux, *Electrochimica Acta* **1996**, 41(16), 2571–2577.
- [37] N. H. Damrauer, J. K. McCusker, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103(42), 8440–8446.
- [38] F. Ericson, A. Honarfar, O. Prakash, H. Tatsuno, L. A. Fredin, K. Handrup, P. Chabera, O. Gordivska, K. S. Kjær, Y. Liu, J. Schnadt, K. Wärnmark, V. Sundström, P. Persson, J. Uhlig, *Chem. Phys. Lett.* **2017**, 683, 559–566.
- [39] C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*; WILEY-VCH, Weinheim, **2003**.
- [40] C. R. Hecker, A. K. I. Gushurst, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1991**, 30(3), 538–541.
- [41] K. S. Kjær, W. Zhang, R. Alonso-Mori, U. Bergmann, M. Chollet, R. G. Hadt, R. W. Hartsock, T. Harlang, T. Kroll, K. Kubiček, H. T. Lemke, H. W. Liang, Y. Liu, M. M. Nielsen, J. S. Robinson, E. I. Solomon, D. Sokaras, van Driel, Tim B, T.-C. Weng, D. Zhu, P. Persson, K. Wärnmark, V. Sundström, K. J. Gaffney, *Structural dynamics (Melville, N.Y.)* **2017**, 4(4), 44030.
- [42] J. Wang, G. Hanan, *Synlett* **2005**, 2005(08), 1251–1254.
- [43] A. A. Danopoulos, Tulloch, Arran A. D, S. Winston, G. Eastham, M. B. Hursthouse, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2003**(5), 1009–1015.
- [44] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, 64(Pt 1), 112–122.
- [45] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.-Comput. Mol. Sci.* **2018**, 8(1), e1327.
- [46] J. Hostaš, J. Řezáč, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, 13(8), 3575–3585.
- [47] a) S. DeBeer George, T. Petrenko, F. Neese, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361(4), 965–972; b) S. DeBeer George, T. Petrenko, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112(50), 12936–12943;
- [48] M. Roemelt, M. A. Beckwith, C. Duboc, M.-N. Collomb, F. Neese, S. DeBeer, *Inorg. Chem.* **2012**, 51(1), 680–687.
- [49] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7(18), 3297–3305.
- [50] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8(9), 1057–1065.
- [51] F. Neese, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 181–192.
- [52] a) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comp. Chem.* **2011**, 32(7), 1456–1465; b) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *The Journal of chemical physics* **2010**, 132(15), 154104;
- [53] G. Knizia, *iboview*; <http://www.iboview.org>.
- [54] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113(18), 6378–6396.
- [55] J. J. Burdett, D. Gosztola, C. J. Bardeen, *The Journal of chemical physics* **2011**, 135(21), 214508.
- [56] a) R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, 36(4), 706–723; b) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96(11), 823–840;
- [57] a) J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.* **1948**, 44, 327; b) F. Scholz, *Electroanalytical methods: Guide to experiments and applications*; Springer, Berlin, **2010**;

Table of Contents

1. NMR-Spectra.....	2
2. X-Ray diffraction	7
3. XANES and EXAFS	7
Data Analysis	7
Complex 1 – EXAFS analysis.....	7
Complex 3 – XANES and EXAFS analysis.....	9
4. CtC-, VtC- and HERFD-XANES spectra	11
5. DFT- and TD-DFT-calculations.....	13
6. Electrochemistry.....	26
Analysis of 1	26
Analysis of 2	29
Analysis of 3	32
Analysis of 4	33
7. Spectro-Electrochemistry	35
8. Solvatochromism.....	36
9. TA-Spectroscopy.....	37
10. References	38

1. NMR-Spectra

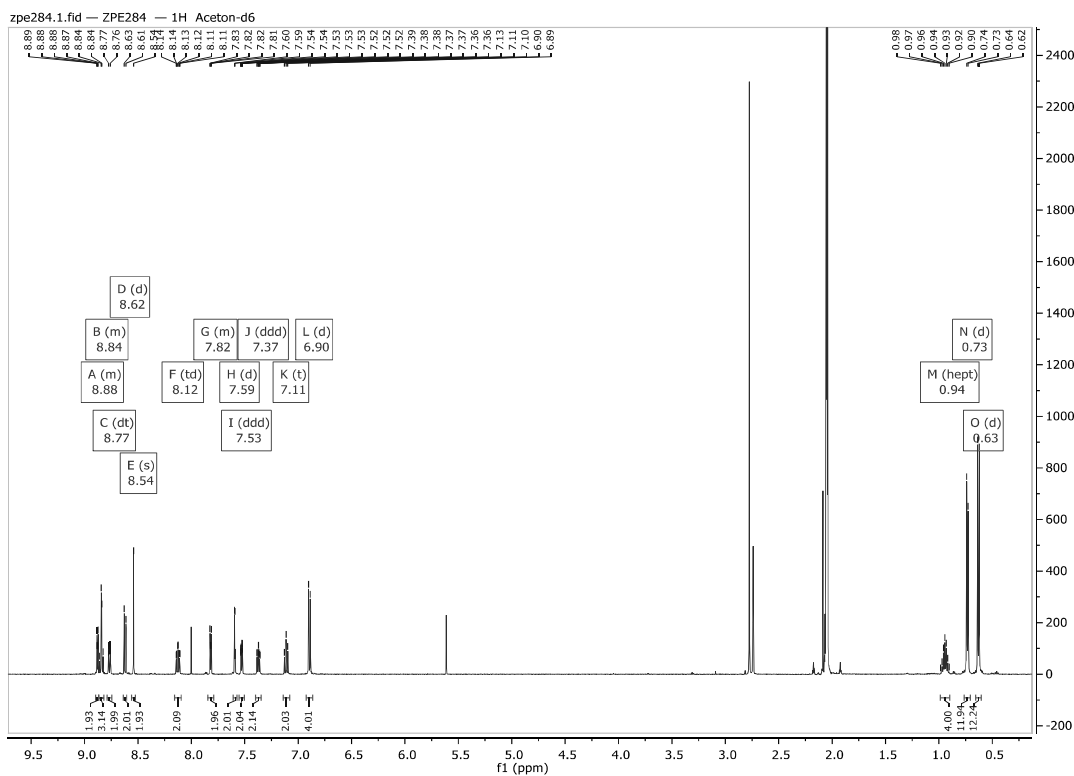
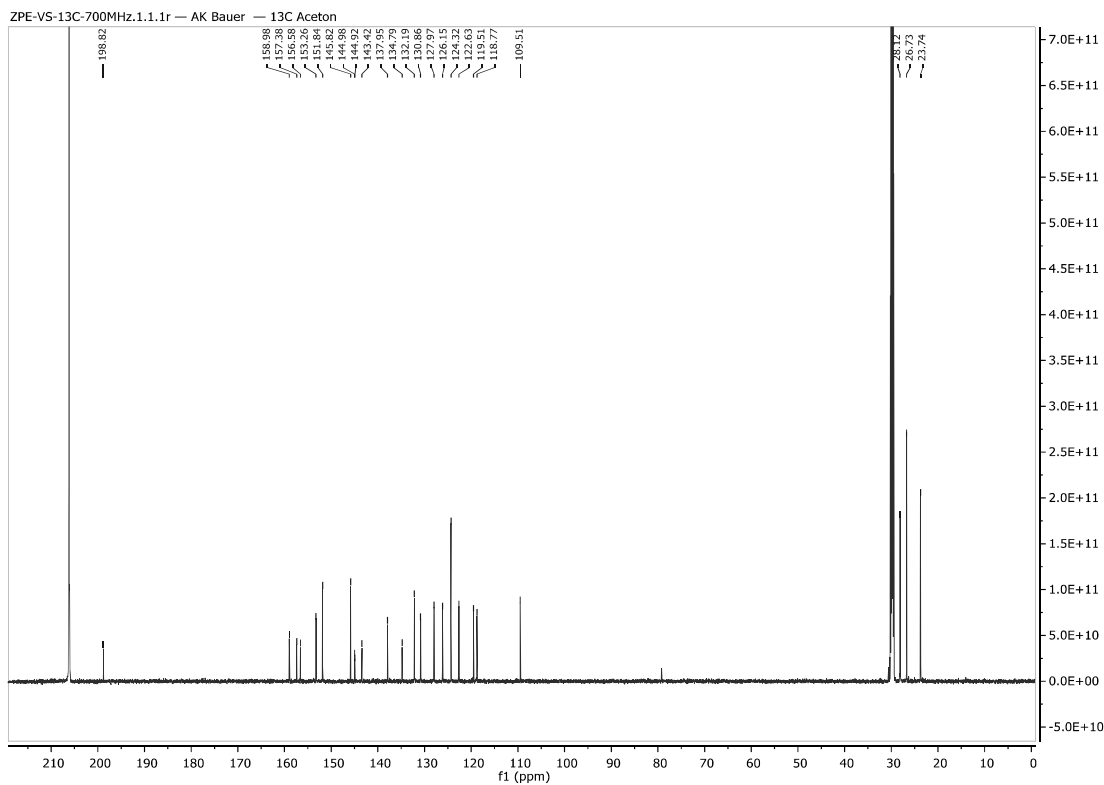
Figure S1-1: ^1H -NMR of **1****Figure S1-2:** ^{13}C -NMR of **1**

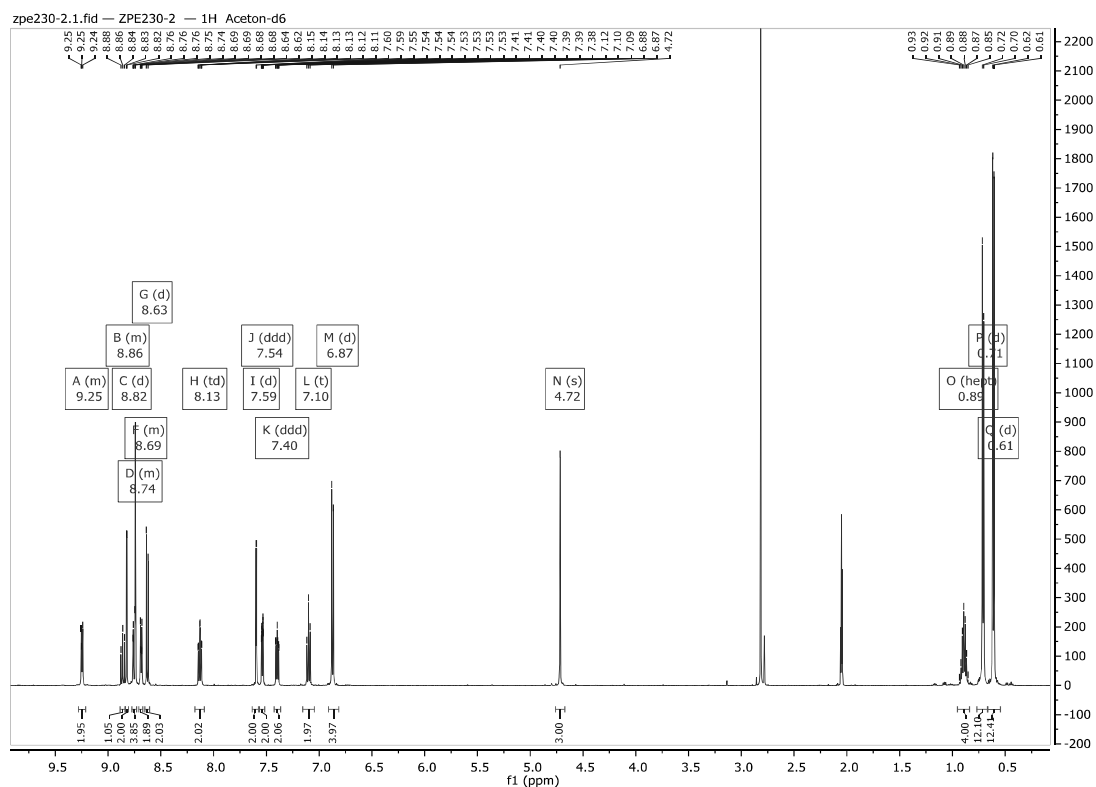
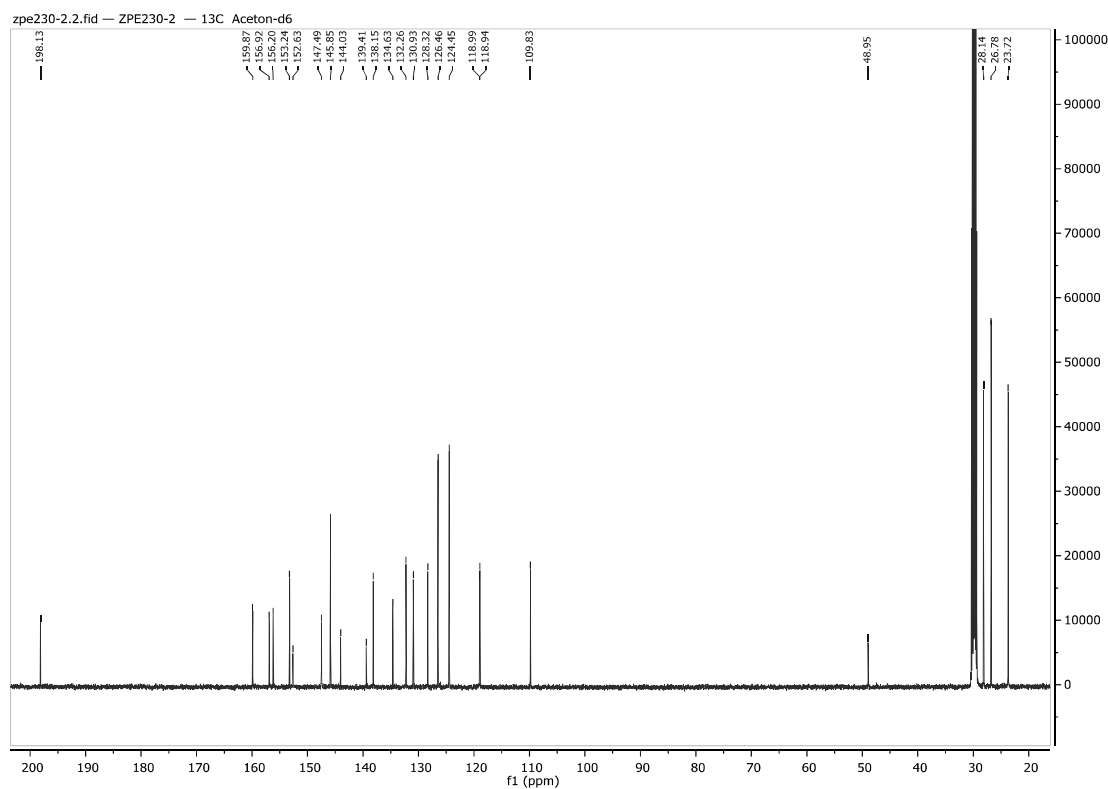
Figure S1-3: ^1H -NMR of 2**Figure S1-4: ^{13}C -NMR of 2**

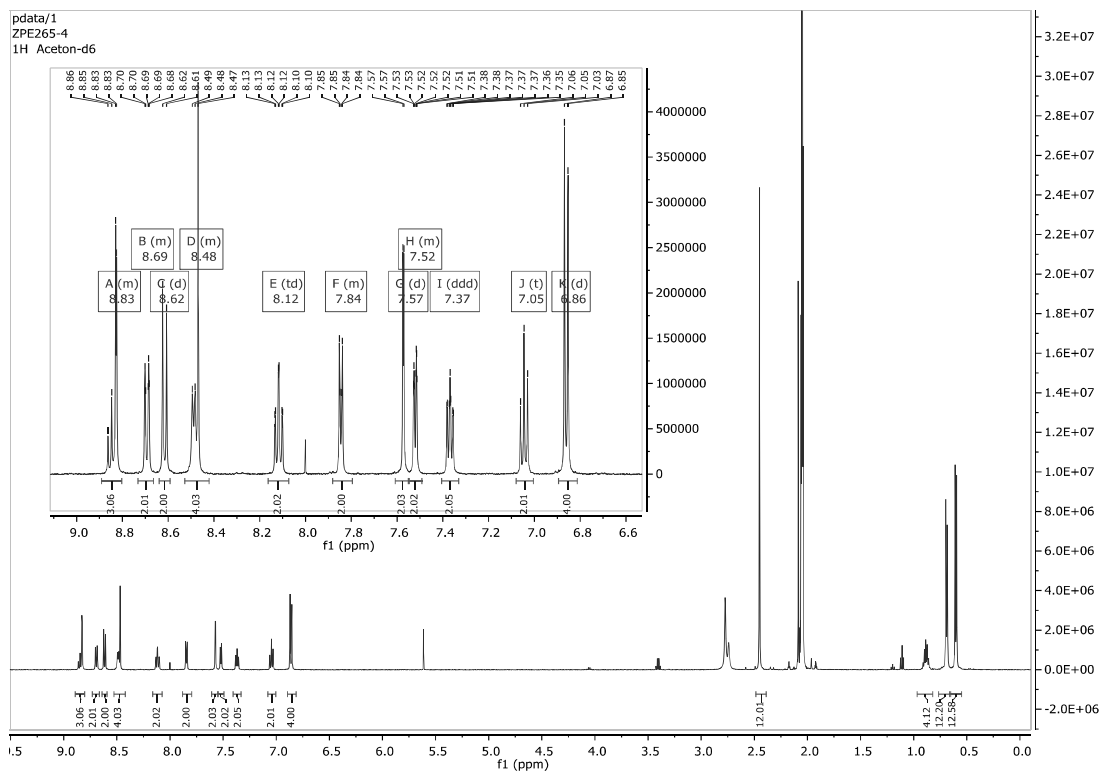
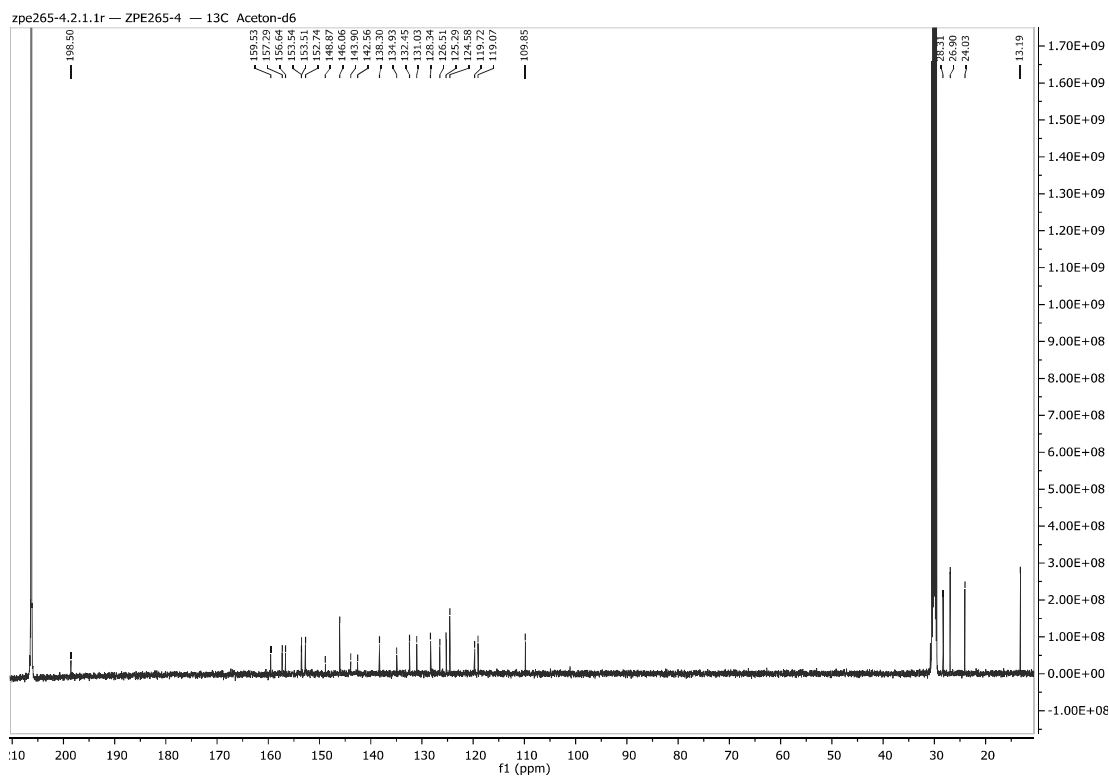
Figure S1-5: ^1H -NMR of 3**Figure S1-6: ^{13}C -NMR of 3**

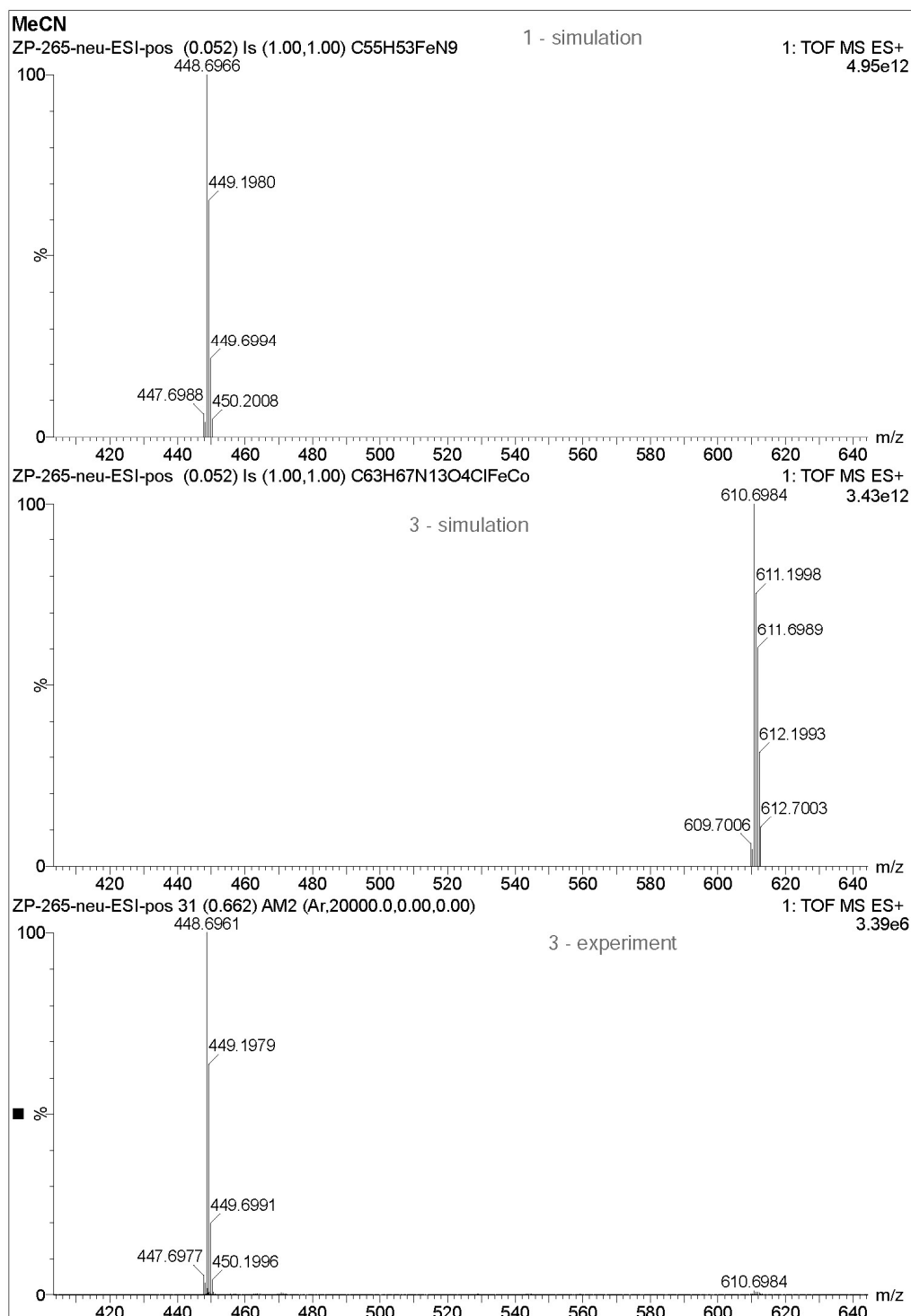
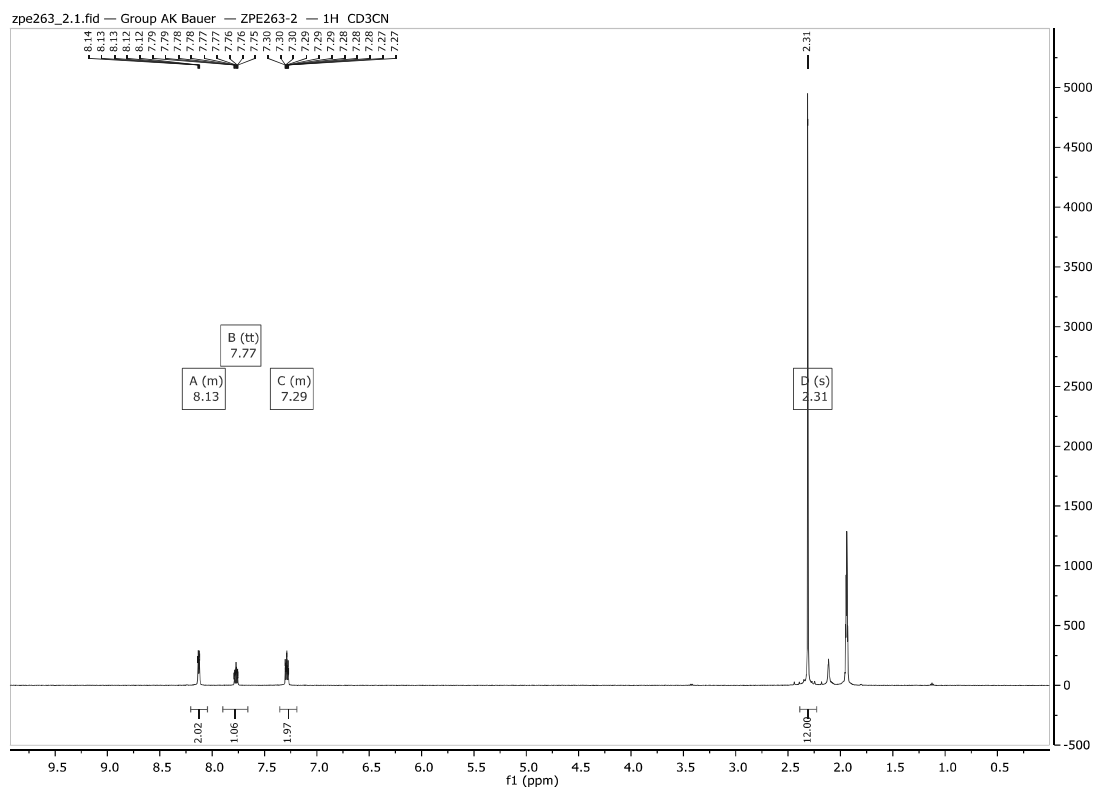
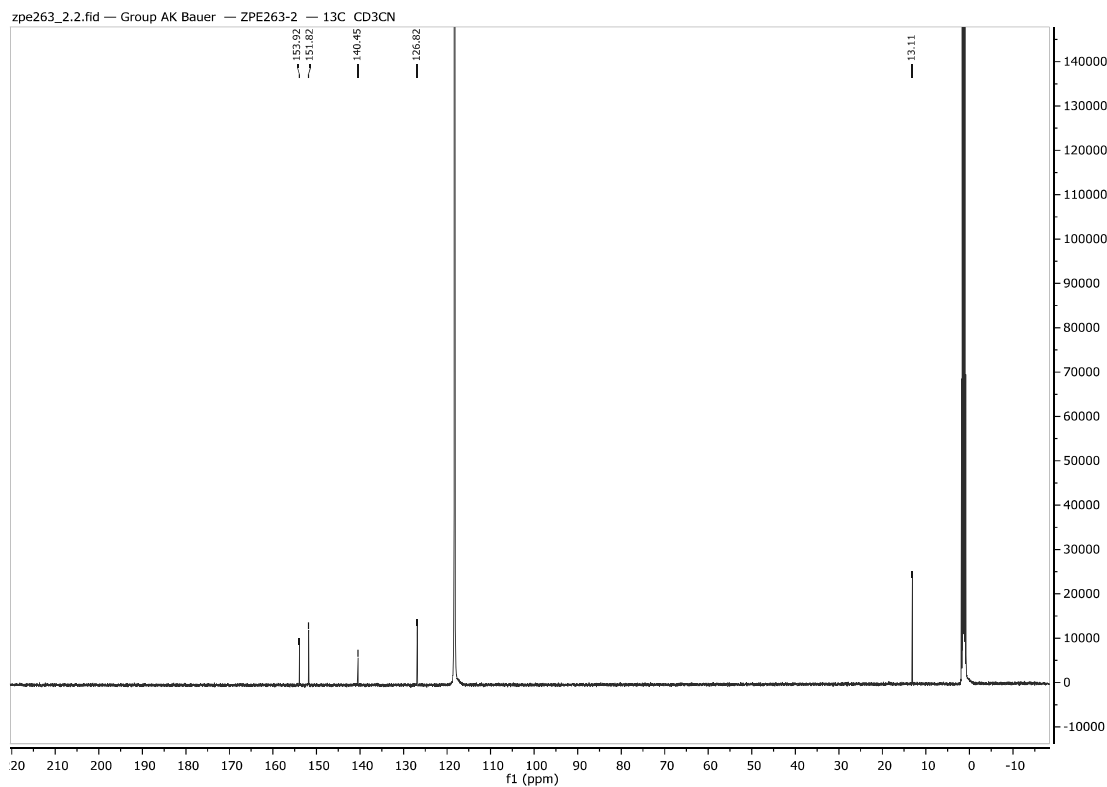
Figure S1-7: ESI-MS of 3

Figure S1-8: ^1H -NMR of 4**Figure S1-9: ^{13}C -NMR of 4**

2. X-Ray diffraction

Details about X-Ray diffraction are given in the experimental section.

3. XANES and EXAFS

Data Analysis

Data analysis started with background absorption removal from the experimental absorption spectrum by subtracting a Victoreen-type polynomial.¹ The first maximum of the first derivative was set as E_0 . Afterwards the smooth part of the spectrum, corrected for pre-edge absorption, was determined by use of a piecewise polynomial which was adapted in a way that the low- R components of the resulting Fourier transform were minimal. The background subtracted spectrum was divided by its smooth part and then the photon energy was converted to photoelectron wavenumbers k . The resulting $\chi(k)$ was weighted with k^3 and Fourier transformed using a Hanning function window. According to the curved wave formalism data analysis was performed in k -space using the EXCURV98^{2,3} program which calculates the EXAFS functions according to a formulation in terms of radial distribution functions:

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2(k) F_j(k) \int P_j(r_j) \frac{e^{-2r_j/\lambda}}{kr_j^2} \sin[2kr_j + \delta_j(k)] dr_j \quad (1)$$

To calculate the theoretical spectra XALPHA phase and amplitude functions^{2,3} were used and the mean free path of the scattered electrons was calculated from the imaginary part of the potential (VPI set to -4.00). Additionally a correction for the inner potential E_f was introduced to adjust the phase differences of the experimental and theoretical EXAFS functions.

The quality of the applied least-square fit is determined by the R -factor, which represents the percentage disagreement between experiment and theory and takes into account systematic and random errors according to⁴:

$$R = \sum_i^N \frac{k_i^n}{\sum_j^N k_j^n} \frac{|\chi_j^{exp}(k_i) - \chi_j^{theo}(k_i)|}{|\chi_j^{exp}(k_j)|} \cdot 100\% \quad (2)$$

The accuracy of the determined distances is 1 %, of the Debye-Waller-like factor 10 % and of the coordination numbers depending of the distance 5-15 %.⁵

Complex 1 – EXAFS analysis

Using the before mentioned spectro-electrochemistry cell, EXAFS spectra of **1** at 0 V and of the oxidized and reduced species, as well as the re-reduced species were obtained. Figure S3-1 shows the EXAFS spectra of **1** with the resulting fit functions in k -space (top) and R -space (bottom). As can be seen, the spectra of the reduced species (shown in black) differs from the other three species which are more or less identical. This strengthens the indication that the complex decomposes during the reduction process. To obtain more detailed information, the EXAFS spectra were fitted and the results are summarized in table S2-1. The spectra were analyzed on the basis of the crystal structure data. In general, the same fit model as for **3** was applied, only in case of the reduced form the fit model needed to be modified. Therefore, the spectra of **1** and the respective oxidized and re-reduced form were fitted with one nitrogen shell in the first coordination sphere at around 1.9 Å and three carbon shells at 2.8 Å, 3.9 Å

and 4.4 Å. In case of the reduced form, this fit model could not be applied since the carbon shell at 2.8 Å is almost vanished and a shell at around 3.5 Å arises instead. Therefore, three carbon shells at 2.8 Å, 3.5 Å and 3.8 Å were fitted in this case. Since light atoms like nitrogen, carbon or oxygen cannot be distinguished by EXAFS spectroscopy the shells were assigned to the predominant atom type at the particular distance. During both fits the distances, Debye-Waller-like factors σ and the Fermi energy E_f were iterated freely, while the amplitude reducing factor was held fix at 0.8000. The coordination number of the nitrogen shell was held fixed, whereas all other coordination numbers were iterated freely.

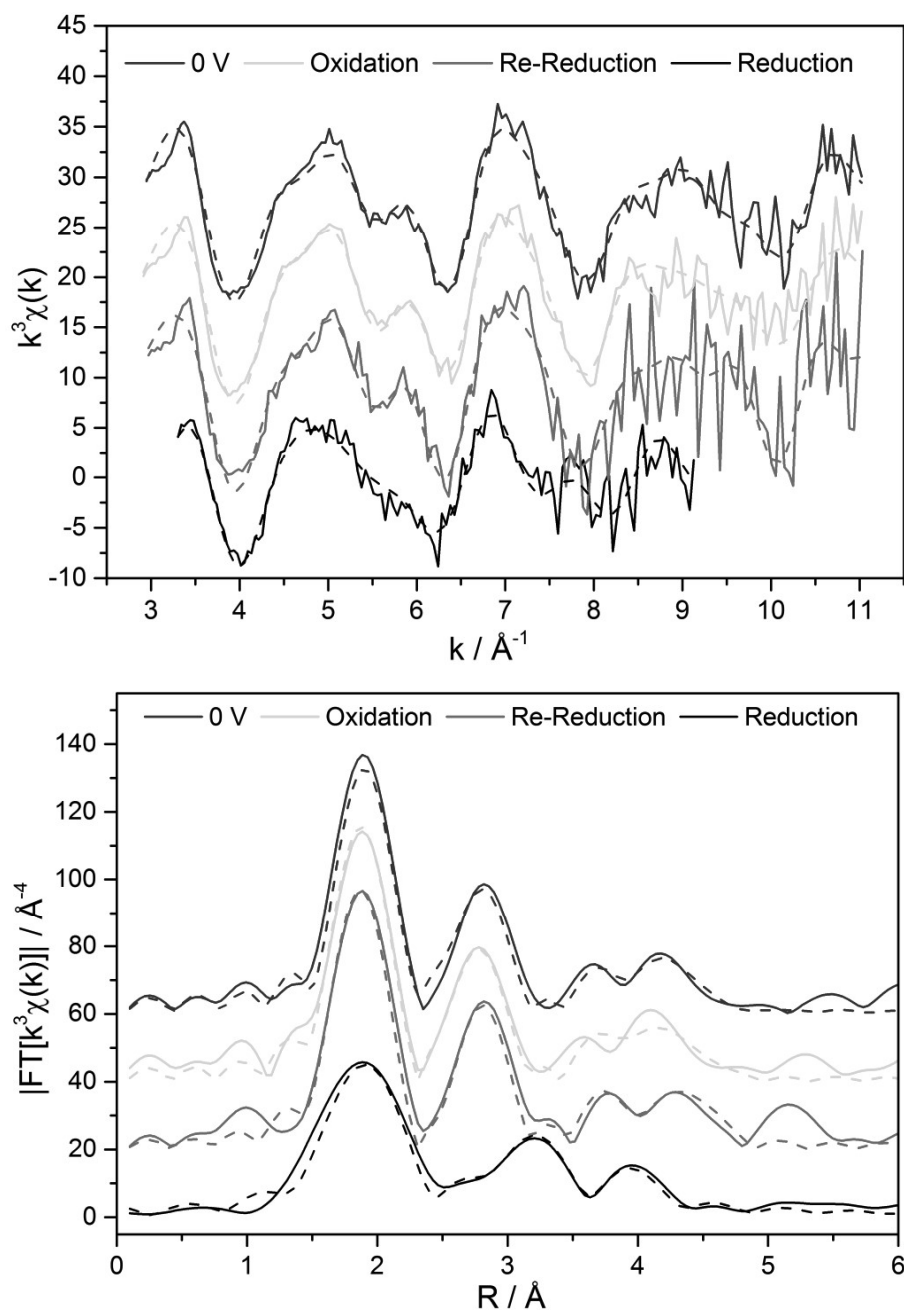


Figure S3-1: EXAFS spectra of **1** at 0 V and after oxidation, re-reduction and reduction. Top: $\chi(k)$, bottom: Fourier transformation, (—) experimental data, (----) theoretical data.

In summary, the analysis of the EXAFS spectra reveals that the structure of the complex remains stable in case of the oxidation and re-reduction process. In case of the reduction the EXAFS spectrum shows significant changes which could result from a decomposition of the compound but due to the low signal to noise ratio no further information can be obtained.

Sample	Abs-Bs ^{a)}	N(Bs) ^{b)}	R(Abs-Bs) [Å] ^{c)}	σ [Å ⁻¹] ^{d)}	R [%] ^{e)} E _f [eV] ^{f)} A _{fac} ^{g)}
1	Fe-N Fe-C Fe-C Fe-C	6.0 8.6±0.9 9.9±1.0 5.8±0.6	1.959±0.020 2.801±0.028 3.804±0.038 4.340±0.043	0.050±0.005 0.084±0.008 0.112±0.011 0.032±0.003	29.48 1.805 0.8000
1 Oxidation	Fe-N Fe-C Fe-C Fe-C	6.0 8.6±0.9 12.2±1.2 13.2±1.3	1.941±0.019 2.822±0.028 3.841±0.038 4.370±0.044	0.063±0.006 0.063±0.006 0.112±0.011 0.087±0.009	30.08 1.833 0.8000
1 Re-Reduction	Fe-N Fe-C Fe-C Fe-C	6.0 8.0±0.8 5.1±0.5 10.3±1.0	1.931±0.019 2.833±0.028 3.841±0.038 4.404±0.044	0.063±0.006 0.055±0.006 0.032±0.03 0.032±0.003	42.65 2.363 0.8000
1 Reduction	Fe-N Fe-C Fe-C Fe-C	6.0 1.0±0.1 27.3±2.7 25.2±2.5	1.954±0.020 2.874±0.029 3.473±0.035 3.784±0.038	0.092±0.009 0.032±0.003 0.112±0.011 0.110±0.011	34.14 5.540 0.8000

a) Abs=X-ray absorbing atom, Bs=backscattering atom, b) number of backscattering atoms, c) distance of absorbing atom to backscattering atom, d) Debye-Waller-like factor, e) fit-index, f) Fermi energy, that account for the shift between theory and experiment, g) amplitude reducing factor

Complex **3** – XANES and EXAFS analysis

XANES and EXAFS analysis were performed for complex **3** to extract further information about the geometric and electronic structure at the Fe and Co center. The spectra are shown in figure S3-2. The two XANES regions for the dyad exhibit a weak pre-edge peak at 7113.4 eV for Fe and 7711.3 eV for Co. Since this ‘pre-peak’ corresponds to a dipole forbidden $1s \rightarrow 3d$ transition, only $3d-4p$ hybridization enables parity-allowed transition probabilities. Therefore, in tetrahedral coordinated systems, the pre-peak intensity is usually high, whereas in octahedral coordinated systems the pre-peak shows only very low intensities.^[6] Accordingly, the low pre-peak intensities verify the highly octahedral coordination environment at both the iron and the cobalt centers as further confirmed by X-ray diffraction analysis. The edge positions of 7119.5 eV at the Fe K-edge and of 7719.0 eV at the Co K-edge are consistent with oxidation states of iron(II) and cobalt (III), respectively.^[7]

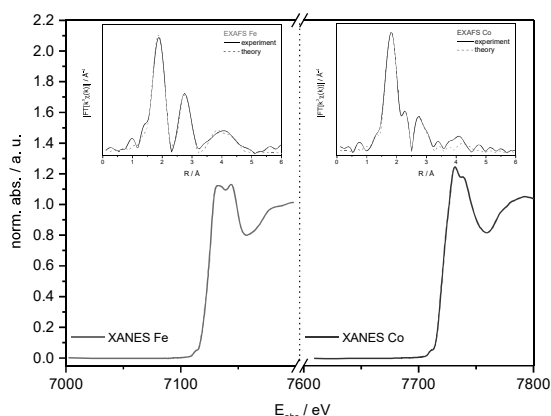


Figure S3-2. XANES at the Fe- and Co-center respectively with corresponding EXAFS analysis (fit functions and experimental data in R-space (inset)).

Table S3-2 summarizes the results of the EXAFS analysis. For the Fe K-edge, the spectrum was fitted with a single nitrogen shell in the first coordination sphere at around 1.9 Å and three carbon shells at 2.8 Å, 3.9 Å and 4.4 Å. Since light atoms like nitrogen, carbon or oxygen cannot be distinguished by EXAFS spectroscopy, the shells were assigned to the major atomic species within a particular distance range. The cobalt spectrum was fitted with a nitrogen shell at 1.9 Å, a chlorine shell at 2.2 Å and two carbon shells at 2.8 Å and 4.3 Å. For both edges, the obtained structural parameters agree very well with the crystallographic data, underlining the high potential of EXAFS for future in-situ studies.

Table S3-2. Structural parameters obtained by fitting the experimental EXAFS spectra with theoretical models.						
Sample	Abs-Bs ^{a)}	N(Bs) ^{b)}	R(Abs-Bs) [Å] ^{c)}	σ [Å ⁻¹] ^{d)}	R [%] ^{e)} Ef [eV] ^{f)} Afac ^{g)}	averaged bond length by crystal structure analysis
3 – Fe-K	Fe-N	6.0	1.936±0.019	0.074±0.007	22.08	6x1.929
	Fe-C	8.9±0.9	2.837±0.028	0.077±0.008	1.724	
	Fe-C	12.0±1.2	3.865±0.039	0.112±0.011	0.8000	
	Fe-C	10.2±1.0	4.374±0.044	0.087±0.008		
3 – Co-K	Co-N	5.0	1.894±0.019	0.059±0.006	16.91	4x1.886 1x1.961
	Co-Cl	1.4±0.1	2.214±0.022	0.081±0.008	4.882	2.219
	Co-C	8.4±0.8	2.822±0.028	0.105±0.011	0.8000	
	Co-C	4.3±0.4	4.340±0.043	0.071±0.007		

a) Abs=X-ray absorbing atom, Bs=backscattering atom, b) number of backscattering atoms, c) distance of absorbing atom to backscattering atom, d) Debye-Waller-like factor, e) fit-index, f) Fermi energy, that account for the shift between theory and experiment, g) amplitude reducing factor

4. CtC-, VtC- and HERFD-XANES spectra

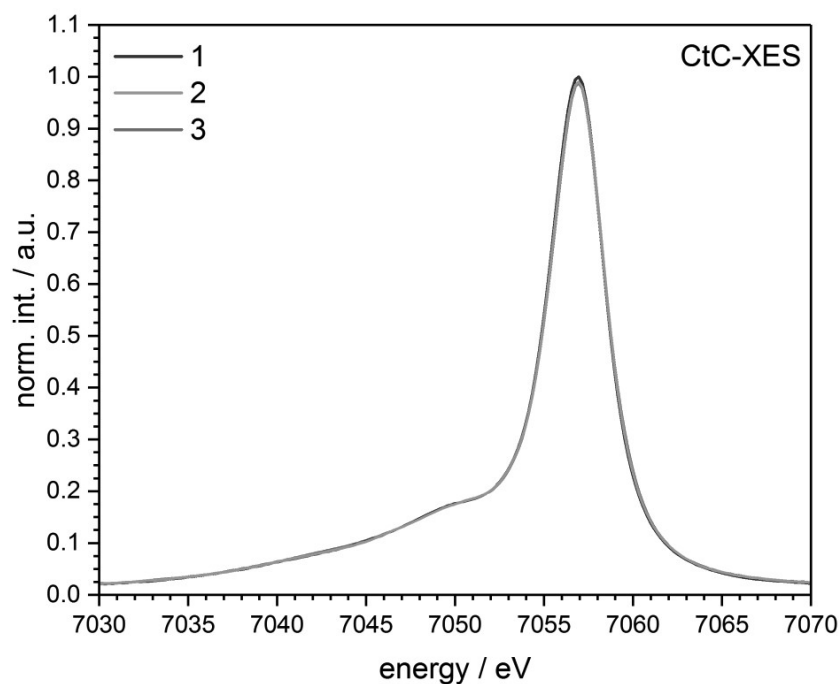


Figure S4-1. Experimental CtC-XES spectra of complexes 1–3.

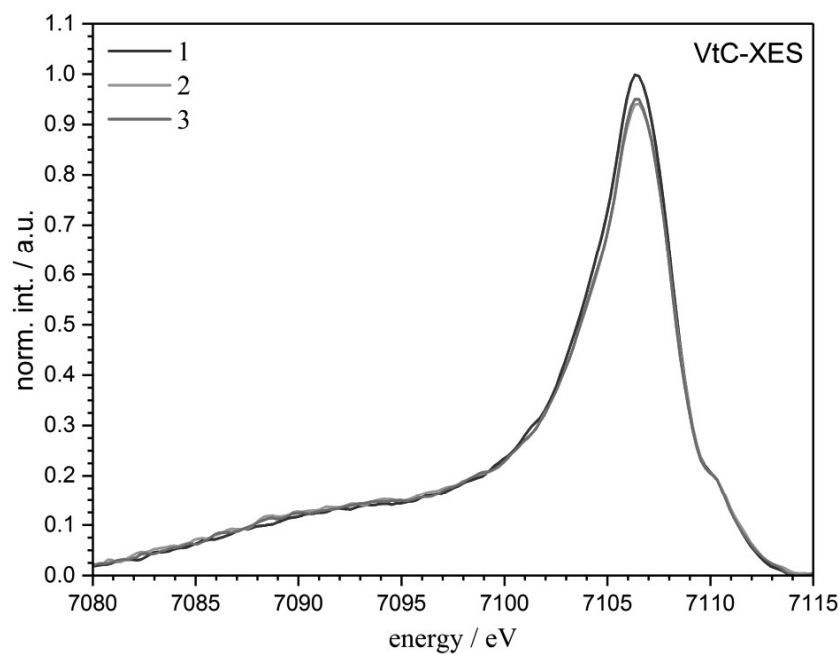


Figure S4-2. Experimental VtC-XES spectra of complexes 1–3.

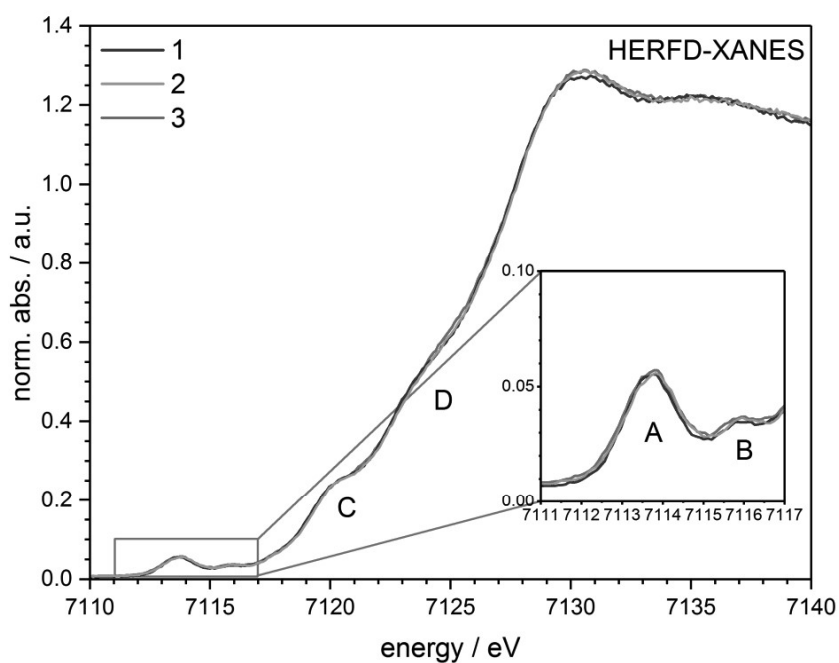


Figure S4-3. Experimental Fe K-edge HERFD-XANES spectra of complexes **1–3**.

5. DFT- and TD-DFT-calculations

Table S5-1. XYZ files of all DFT optimized structures.

Optimized structure of 1:

120			
Fe	3.38765740317441	13.95696185600007	20.02317345538652
N	3.46119306951143	16.42487462900111	22.07451547366199
N	3.47030268095462	16.77270238708242	19.97675936235788
N	3.46757314986209	15.11671181026018	18.46346593636448
N	3.38242296468518	13.19384440894319	17.31148012685371
N	3.39649619730693	11.28510562344490	18.24869972025829
N	5.33419282736731	13.65657036342279	20.38915754845896
N	3.22991061297680	12.84154506192460	21.53951152853498
N	1.37869671682036	13.88761618171333	20.15629379976044
N	2.65748814647705	8.85227350727509	27.25275455006083
C	3.48516947556698	15.82804621988905	23.38359396416704
C	4.72793433630049	15.61043616669136	23.99532859167713
C	4.71883218414173	15.05314073586975	25.27008687010295
H	5.65192355043998	14.86773479205195	25.78275892454129
C	3.53366143448695	14.74488444969721	25.91040229214273
H	3.55352520758508	14.31835510807537	26.90443347143888
C	2.32392636568390	15.00592746488249	25.29563708144209
H	1.40933117666310	14.78918616632301	25.82947168421811
C	2.26688853287139	15.56236974889438	24.02182790807732
C	0.92331790965110	15.92671752654351	23.41947431073898
H	0.97162669456078	15.78086194572871	22.33600336722430
C	-0.22208951546306	15.06889665023100	23.95479805365916
H	0.01554830999906	14.00504824685821	23.95188105752018
H	-1.11428698365009	15.21909543579921	23.34773623701630
H	-0.48999773867481	15.34311024609067	24.97576850682030
C	0.58791925610269	17.39902430428903	23.68569992126660
H	1.29827829973540	18.08596308337945	23.23133313671829
H	0.56888624198869	17.60203606281189	24.75683347321613
H	-0.39607649130242	17.64335365354094	23.28421736272590
C	6.04788875448073	16.01733522187559	23.36575051462694
H	5.98263986924243	15.86498047039562	22.28344083577646
C	6.35091742410181	17.49801645373130	23.62699000555330
H	5.62397164413026	18.17232393147082	23.18186904449129
H	7.32546617780602	17.76259519085423	23.21547695747463
H	6.37874803137520	17.69991423754235	24.69818599622954
C	7.23251812999267	15.20054758033938	23.88222929027686
H	8.10069022284353	15.36340417936243	23.24403325159586
H	7.02849191918392	14.13187577785598	23.90622255975109
H	7.52346518653416	15.50515984877689	24.88818931203464
C	3.44439546733040	15.76747764545200	20.90908692923205
C	3.48064183556898	17.80001669447717	21.88333939946532
H	3.48526146982660	18.49269023385222	22.70625580115156
C	3.48848675099145	18.02544189126173	20.56131693349444
H	3.50577137689129	18.94960566937475	20.01117727582518
C	3.47149893859246	16.43243362743952	18.62983174782173
C	3.46333258456274	17.30368720685372	17.55545838540689
H	3.47158420540550	18.37597949694298	17.68328045990944
C	3.43730215853530	16.73836112755440	16.28712590003053
H	3.43047734258539	17.38440471619077	15.42005245663210
C	3.40971757837356	15.36122581609822	16.10866213103781
H	3.37741735500763	14.93183885065100	15.11829391268918
C	3.42205356063286	14.58122997697970	17.25078227062783
C	3.39735926974036	12.59051511964396	18.54256584475887
C	3.35253241816713	12.27307157429006	16.28060718330960

H	3.32862595895642	12.53341654518469	15.23719567900157
C	3.35800456073685	11.07193123974087	16.87751521176939
H	3.33363863720578	10.08527653625817	16.45040967167708
C	3.50193771889959	10.21477228306745	19.20410903067100
C	2.33047662968196	9.69344861931507	19.76773491362753
C	2.47426992238251	8.67162225410160	20.70031751086783
H	1.60060527202214	8.24051467234130	21.16782516480071
C	3.72095392896569	8.17185476845175	21.02855315853844
H	3.80466061271785	7.36594148558919	21.74581902708326
C	4.85459862817183	8.67105728567022	20.41598978082252
H	5.81542482130053	8.23875332786328	20.65828544192510
C	4.77573667545567	9.70016745707008	19.48265712715105
C	6.03111729707066	10.15101128642464	18.75915319238436
H	5.93600832116711	11.21421647313785	18.51605199128197
C	6.21656853788530	9.36787398716584	17.45334930518123
H	5.40353019498066	9.50770744270941	16.74561391581948
H	6.29398914268389	8.29945873284097	17.65725572031912
H	7.13502653959659	9.67640675546406	16.95305533489060
C	7.30049975678640	9.97708006391260	19.59323198925101
H	7.18391919062245	10.33732748546630	20.61262213788980
H	8.12317507212691	10.52576787672647	19.13512163606846
H	7.61096831431898	8.93283599801403	19.64259995403745
C	0.94619203976705	10.13194777526449	19.33009021868307
H	0.96121595716711	11.20907863029823	19.13807326092790
C	-0.13022434655663	9.85822942616412	20.37810655788699
H	0.15744926427507	10.19815695553757	21.37283898717996
H	-0.36367244587414	8.79545656059369	20.45047287157759
H	-1.05546400410531	10.36154142487648	20.09918806908038
C	0.54509384185936	9.42517612331706	18.02970242805574
H	-0.46457894799544	9.71366141358434	17.73562022911551
H	0.55584896763500	8.34282268415327	18.16100597786564
H	1.20149700058154	9.66375408427676	17.19571462870267
C	6.37439671880328	14.14390553012463	19.72349635294665
H	6.15695034690117	14.77625163530464	18.87318530635345
C	7.68532601356980	13.87490072988911	20.07880229467870
H	8.49726043735575	14.29921829340505	19.50592440262425
C	7.92044171849947	13.05934688036188	21.17066019365227
H	8.92941787438365	12.82286134492443	21.47936252103484
C	6.83852793271481	12.54438554973496	21.86400313132932
H	6.99866270891880	11.90169412673854	22.71836851386841
C	5.55512383708987	12.86223208002724	21.45433658895946
C	4.33467597262151	12.39111354200231	22.12292478558517
C	4.25734496499773	11.58911973438216	23.24773513512554
H	5.14949471827997	11.23275879430943	23.74327059662840
C	3.00587938751022	11.27087161188865	23.76934471143845
C	1.87020561873852	11.76467270801489	23.13086430465854
H	0.89085801911483	11.51134266241666	23.51312301530697
C	2.01837067642164	12.55002346740637	22.00159158413582
C	0.94617104126384	13.14134298109311	21.19050844666156
C	-0.40521982892160	12.96018870169990	21.43769352179191
H	-0.73622738336783	12.35290303656799	22.26721929223898
C	-1.33500846951578	13.56099974383690	20.60849998266591
H	-2.39339782037044	13.42904491728178	20.78676725207571
C	-0.88356547987790	14.33037536207439	19.55054389641106
H	-1.57020911170569	14.82044019027076	18.87549618527991
C	0.48089178914477	14.46411589745846	19.36410776794326
H	0.85814604332288	15.05879231840911	18.54364617074325
C	2.88524057856319	10.43366864228576	24.97323554720202
C	2.00170312422402	10.77001670573401	25.99288118632057
H	1.40007329203681	11.66877780027193	25.94158779414482
C	1.93106707319091	9.94894174991091	27.10873499158949
H	1.25906520424028	10.19181797332744	27.92364468678667

C	3.49520915487759	8.53002281874490	26.28042451084031
H	4.07143089075071	7.62313218552018	26.42237632476402
C	3.65161675542863	9.28370880246551	25.12625446957914
H	4.33577145257965	8.95740745155252	24.35315229488550

Optimized structure of **2**:

124

Fe	3.39358260309135	13.95453869987155	20.03027776079543
N	3.45289304110851	16.43608278893934	22.06910475450978
N	3.50580176736850	16.77126427302994	19.97100644036165
N	3.47688004689672	15.10948957521881	18.46384557196382
N	3.38177135605289	13.18255795478708	17.31877633322713
N	3.38939675396517	11.27756294958476	18.26159745832373
N	5.34464455106179	13.66451509772688	20.37153725441226
N	3.25567021850283	12.84314024326695	21.54698591699154
N	1.39083756849439	13.88378693342406	20.17833910140693
N	2.75110735025608	8.82847528965821	27.20882305969359
C	3.41652751584979	15.85985279221451	23.38605960583322
C	4.63177906137487	15.60999453303915	24.03986782624616
C	4.56497179879948	15.11601220531768	25.33912323692729
H	5.47624509422447	14.92448873409059	25.88786027783611
C	3.35033921165398	14.90394456158984	25.96392062351781
H	3.32741134146241	14.55782805268303	26.98928787188546
C	2.16911607928619	15.18050000717564	25.30144185953029
H	1.23081121605998	15.05020975165218	25.82295972039987
C	2.17038386425553	15.67219542114083	23.99911647269176
C	0.85743765597821	16.05886893227099	23.34525194521833
H	0.93861658410834	15.88991882974538	22.26703452237710
C	-0.32494420182685	15.23754975613100	23.85890370289964
H	-0.11008019060693	14.16877416769846	23.89078437958160
H	-1.19081340803858	15.38886166451873	23.21541946065867
H	-0.62712308693365	15.54445419569505	24.86076750227720
C	0.54742309352318	17.54340996002975	23.57349984920228
H	1.28502241851815	18.20616914564528	23.12754713325225
H	0.50009034880964	17.76885338054611	24.63918391637877
H	-0.41829656725980	17.80067724671486	23.13784277322560
C	5.98433136891891	15.93076847053734	23.43156375204639
H	5.93403620772873	15.75534076942747	22.35222503763705
C	6.35522994394170	17.40127975745786	23.66137628181044
H	5.67082569993667	18.09624714782229	23.18163602107404
H	7.34935115412389	17.60695759946405	23.26392342937645
H	6.37154653095680	17.63266881462021	24.72670488763587
C	7.10992832386671	15.06395178562038	23.99591942412054
H	8.00241039420696	15.16804385530595	23.37986705770854
H	6.84804454526347	14.00710330018410	24.03468904171059
H	7.39182247643309	15.37269172666727	25.00307553041985
C	3.44940345058293	15.77297392014436	20.90662965794418
C	3.50375128215001	17.81028385461940	21.87134270366077
H	3.51075333917459	18.50826922505308	22.69014865881533
C	3.53784292946935	18.02664007592618	20.54834183257483
H	3.58235943247673	18.94745238063108	19.99362506088822
C	3.50738705329194	16.42585369614927	18.62365646263986
C	3.52374066623167	17.29263329309300	17.54676266289231
H	3.55292927093054	18.36535519102144	17.66912665629338
C	3.49517302607474	16.72297250387294	16.27997826436222
H	3.50663183883170	17.36555450135987	15.41019841012594
C	3.44498185148276	15.34531663973482	16.10719214351009
H	3.41496662392412	14.91340225323424	15.11767547668666
C	3.43539393752201	14.57084493353168	17.25210047505287
C	3.39695581930883	12.58424522713845	18.54989218123414
C	3.34540394135265	12.25913784220122	16.29091153114437
H	3.32012209825714	12.51606041359429	15.24641302692084

C	3.34667107158145	11.05938709141567	16.89054083401152
H	3.31723433517563	10.07163205411066	16.46565978064533
C	3.49012562384160	10.20491053009494	19.21350486859289
C	2.31395801215625	9.67547571646412	19.76051274984791
C	2.44865434079398	8.62465394784282	20.66252588334560
H	1.56765317845614	8.17394597026919	21.09744583480117
C	3.69188882242469	8.10698309945841	20.97748039381816
H	3.76792964660556	7.25991844417260	21.64764732352162
C	4.83198258345061	8.62503963915922	20.39235319660608
H	5.78968426940866	8.17669061002414	20.61787639606692
C	4.76178023566895	9.68124626003635	19.48825043868300
C	6.02407770138601	10.14417262304555	18.78476296845326
H	5.93099947017008	11.21158086724988	18.56025093799555
C	6.22147343461181	9.38564541672170	17.46581649570577
H	5.41923443465327	9.54540750438763	16.75035644815655
H	6.29198824209062	8.31285944947488	17.64749545294234
H	7.14750502275788	9.69998294536968	16.98406525081488
C	7.28485371768550	9.95249905577191	19.62858237233091
H	7.15935480002614	10.29107673027463	20.65509384514768
H	8.11216252946913	10.50990602380718	19.19031965436847
H	7.59664950533965	8.90796025507873	19.65788242299689
C	0.93236034638756	10.12775345679437	19.32891784644940
H	0.95792729300893	11.20425531551070	19.13494268594328
C	-0.14029462447737	9.86706319242199	20.38460986285767
H	0.15975542831409	10.20280084495619	21.37816504776202
H	-0.38983877354638	8.80799177968468	20.45654847420933
H	-1.06067566135522	10.38316265331549	20.11390010068117
C	0.51751957066649	9.42305397249401	18.03145344955281
H	-0.48957330167387	9.72279364888082	17.74068576800359
H	0.51614019845243	8.34077091035348	18.16297014741717
H	1.17322888035491	9.65346799160142	17.19495291676029
C	6.37401573930324	14.16475721562058	19.69955474460927
H	6.14547913831603	14.80142764412192	18.85577438556878
C	7.69137930259918	13.90316834167653	20.04161065719565
H	8.49429431058964	14.33864438041214	19.46408380254469
C	7.94512283111924	13.08306235947606	21.12506762181973
H	8.95933549994977	12.85383548410017	21.42191189164235
C	6.87305100812696	12.55439665230446	21.82517060109395
H	7.05164783003337	11.91013932686899	22.67462175803332
C	5.58457725140813	12.86410052394570	21.42803188826938
C	4.37235561808563	12.38633446696508	22.10621823034479
C	4.30763143306011	11.56553201972795	23.22130713744482
H	5.20858667918149	11.19161156075268	23.68759149230955
C	3.05944648974315	11.26916283774537	23.75919086462338
C	1.91137759399700	11.77886356338250	23.16023888505141
H	0.93421296727126	11.54367915737898	23.55942736015758
C	2.04595288002434	12.55868361265726	22.02250745125215
C	0.96436927570922	13.14552305138496	21.22087146186209
C	-0.38355287471539	12.96249895949510	21.47863288031317
H	-0.71232152112079	12.36018750281690	22.31290437136463
C	-1.32062738207266	13.55581353568604	20.65016396323301
H	-2.37791874292717	13.42349672446326	20.83469129037391
C	-0.87617790038854	14.31768374507558	19.58494827352370
H	-1.56808438951216	14.80134863805305	18.91035629485516
C	0.48821509855558	14.45318449604012	19.38779606878132
H	0.85900985284150	15.04226219435157	18.56065884986410
C	2.95303508231581	10.42017887845512	24.95950698436771
C	2.16898532177789	10.80481730825812	26.04799500484955
H	1.64130277086590	11.74873803462527	26.05214015947968
C	2.08714053428588	9.99420195786591	27.15366286535618
H	1.49815119310398	10.25855969303180	28.02113767680107
C	3.51173233891476	8.43328418251174	26.17939319540764

H	4.01528463850567	7.48244999148834	26.27910623606788
C	3.63092479054762	9.20671868263198	25.04720952437351
H	4.23310555478342	8.84070989271006	24.22689551396251
C	2.62748143526285	7.99300672207162	28.41763344953175
H	3.23203722097117	7.09904068354472	28.30673267909718
H	1.58820432844973	7.70479761570289	28.55487380928661
H	2.97613017467670	8.55219404053727	29.28228882688635

Optimized structure of **3**:

152

Fe	1.88883894904944	11.41739969560809	19.91875167322802
Co	1.87672962371661	4.64323997300330	11.40956937614636
Cl	1.91106395024130	3.28200073529421	9.69525868352560
O	1.63698047321554	2.48538879425016	13.17299697756000
O	4.31246851508719	5.80912179701022	10.40159081113575
O	2.11440055084523	6.84968423219375	9.69944690868589
O	-0.55549301219994	3.37279348212693	12.28373226515143
N	4.70841724798556	12.43275206201625	18.76632833355828
N	3.95041349665452	13.21486102061930	20.59282574240856
N	1.94211229882048	12.65310504411108	21.41945196598627
N	-0.08232708477267	11.81109815653089	21.89294912391774
N	-0.93556868632788	10.18817039534670	20.81558700720949
N	2.80314595205657	9.84101572973386	20.76543006414189
N	1.84183048457617	10.22764474215106	18.45285724785769
N	0.95989984592777	12.60088500530770	18.58714553954891
N	1.84797425251957	5.89112146146882	12.98236963849176
N	2.46671616652262	3.21154081269769	12.52571341667987
N	3.75018283633652	4.89357622680415	11.18786468988522
N	1.29639855607107	6.03964386508007	10.25581317995106
N	-0.00301641302303	4.34216864135206	11.55689410552613
C	3.65296086807241	12.33611354945022	19.58328823274918
C	5.65127345678345	13.32650176337363	19.25650204065467
H	6.57576736073359	13.52318087149766	18.74311947430037
C	5.17655136539600	13.82607296619492	20.40705779313851
H	5.60480380833611	14.54197043001811	21.08620550104809
C	4.85059162674080	11.78452179697634	17.48945447112354
C	4.43906802342856	12.48251645397632	16.34503582589661
C	4.60878142801245	11.84789925812392	15.11818474829964
H	4.31647879814474	12.35260721790970	14.20788550233931
C	5.16986733273935	10.58766584807949	15.03508825639574
H	5.30585312034528	10.11890003064892	14.06913500758563
C	5.59328782843616	9.93763640999709	16.17940954659382
H	6.05641997066275	8.96585195181823	16.08524718614688
C	5.45983064083084	10.52448841016670	17.43362400085288
C	6.04553617204534	9.84114670290536	18.65427338736720
H	5.40275631168625	10.04689819151096	19.51566614249861
C	7.44248750924894	10.39250217322112	18.96408569686752
H	7.43707534869852	11.45267093162196	19.20738918034996
H	8.11000384059248	10.25058224509595	18.11370278260317
H	7.87670559668700	9.87045882363973	19.81731756226188
C	6.15028503243578	8.32549212680645	18.49806124063963
H	5.22890490424279	7.87754880065956	18.12560296478009
H	6.38788851646758	7.86916796072105	19.45840212323693
H	6.95115099759565	8.04425675041665	17.81348116802483
C	3.90279970150658	13.90170866327339	16.38265875508461
H	3.34098156528013	14.04127834752813	17.31189122845272
C	2.96195731436444	14.21706382574145	15.21934075044216
H	2.22967048916355	13.43103820164849	15.04750502439047
H	3.50820821622691	14.37131177094364	14.28825587353208
H	2.42090187114688	15.14130979265249	15.42074445180059
C	5.04796339761481	14.92189140209022	16.35114920991319
H	5.71300063239922	14.85054360212357	17.20789999146010

H	4.65030658014891	15.93711877770672	16.33740176938121
H	5.65205239274227	14.79145099560222	15.45277128573584
C	3.00586537538269	13.42636745336123	21.58988342891520
C	3.09443491707889	14.32395752977550	22.63849320987137
H	3.95792226638541	14.95577259230313	22.78488636893770
C	2.01052239663513	14.38835825768555	23.50455832256058
H	2.03811026850283	15.07938333038199	24.33581384405943
C	0.89126851940214	13.58551870471242	23.32547013610953
H	0.05421042374979	13.64338458328832	24.00536112666708
C	0.90961256232160	12.71664869549444	22.24965891893987
C	0.14677101364202	10.97454461000690	20.83124567488553
C	-1.29437981754630	11.55321224404040	22.50633060029473
H	-1.67270462916281	12.09985313886668	23.35205287006175
C	-1.82916137931099	10.53175522872808	21.82071138637925
H	-2.76576393205196	10.02101858395412	21.95576151046705
C	-1.11514815998999	9.04308731610522	19.96347223909276
C	-0.74135459375417	7.78886754948478	20.46471290674770
C	-0.89835865955585	6.69375295576986	19.62050575400733
H	-0.62890482918668	5.70580387755859	19.96779327109574
C	-1.41790083994891	6.84111138827821	18.34853767777337
H	-1.54262636371296	5.97461932210229	17.71215745650341
C	-1.82323275062400	8.08576752641293	17.90100120231858
H	-2.26372331610603	8.16732831507565	16.91762432610432
C	-1.69983340303750	9.21567096592763	18.70273764063452
C	-2.27871280307341	10.54103277708083	18.24695976071252
H	-1.62118424962875	11.34775334482127	18.58440693958897
C	-3.66021956586076	10.76568758016172	18.87391793713071
H	-3.62994076612125	10.82312367621220	19.95989572069447
H	-4.34192272942838	9.95909943803161	18.60290223843399
H	-4.09284800216818	11.70040087220139	18.51591016632748
C	-2.41474166127810	10.64961011016540	16.73024006030456
H	-1.50385020169265	10.36169255512447	16.20489983616458
H	-2.65887638571461	11.67463853955796	16.45314030737416
H	-3.22320312293990	10.02363112486173	16.35097334341988
C	-0.27848333995008	7.57073025250943	21.89273657946251
H	0.22877585173190	8.47468610114638	22.24422391518330
C	0.70174787504936	6.40729656964189	22.03827721603999
H	1.49231491856830	6.43504943456117	21.29263677849783
H	0.20101774414174	5.44203485816020	21.95755475158585
H	1.16783935100642	6.43505365991310	23.02302959506788
C	-1.47933422074154	7.29983144328375	22.80758317816170
H	-2.20536892866563	8.10933484517187	22.81899663226770
H	-1.14795100597571	7.14636548631379	23.83495479088153
H	-2.00446449810617	6.39799237976519	22.49116568373607
C	3.31794470944472	9.75120567792463	21.98643306249201
H	3.21333712696427	10.61651545138471	22.62681819884347
C	3.96951553873129	8.61940060564145	22.44577351968418
H	4.37869554918638	8.60153193551532	23.44559861033708
C	4.08049641502264	7.53020157242969	21.60027163102064
H	4.57878210743571	6.62622578701830	21.92254095305246
C	3.53171494400580	7.61276763615826	20.33234130605769
H	3.60048940890691	6.77124150515392	19.65805050096077
C	2.90395867069209	8.78277357749395	19.93847558875814
C	2.33900995682393	9.00451519559449	18.60113150926166
C	2.32500331851993	8.11057877140382	17.54499250503223
H	2.72448637799397	7.11170923210452	17.65210048083767
C	1.82596761730225	8.52724334085326	16.31399705328370
C	1.33204121389298	9.82297405561118	16.19101576337784
H	0.93294769667971	10.15805157271394	15.24369207982027
C	1.33503410547197	10.65072979372544	17.29988910659592
C	0.80180393841690	12.01661586454513	17.38403213969841
C	0.15508293955426	12.66337795429826	16.34412220214613

H	0.03071462299045	12.17784209027270	15.38684672958283
C	-0.34364299325460	13.93888093537163	16.54265119021070
H	-0.85406058212607	14.45720241982813	15.74258519626118
C	-0.17188980848335	14.53534247023707	17.77898031388364
H	-0.54187447845833	15.53001319488431	17.98187520676818
C	0.48788176477519	13.82882704687538	18.76986215680478
H	0.63579465889578	14.27108196560309	19.74566042959686
C	2.23284319633186	7.15994676473776	12.84571339575412
H	2.54245771702947	7.48598307501999	11.86104855107482
C	2.23524770052131	8.04808408296794	13.90472723718073
H	2.58305695465726	9.05960338031388	13.74268747293831
C	1.82839479137012	7.61458538725242	15.15963179437161
C	1.42904809192027	6.29112152542703	15.28835108532746
H	1.07509914075241	5.89709609040333	16.23172308330169
C	1.45098497328610	5.46405767393659	14.18084851927346
H	1.15002428575532	4.42800894438193	14.26875055991101
C	4.41438887038843	1.94926402477965	13.32549912901582
H	5.11101525714615	2.33124212734092	14.07427766322792
H	4.98144637685838	1.30274259080554	12.65359665602507
H	3.67267423925076	1.33618836983357	13.82962675295625
C	3.75116887224872	3.04919106934224	12.57214230073831
C	4.48923682057476	4.02096119362380	11.76739617627211
C	5.96522336143057	3.97007167409166	11.57955612621307
H	6.19547515863302	3.59470651897285	10.58042467726708
H	6.44005974377582	3.31192780969787	12.30196319570758
H	6.41356472245546	4.95917907586189	11.65822814249058
C	-0.59510678095681	7.09635956678077	9.14687481367998
H	-0.18159139859714	8.09145381767165	9.30964320111521
H	-1.67512165655404	7.14850612495280	9.26037915802983
H	-0.37914147122959	6.83330009236841	8.10943271618344
C	0.01668476854641	6.10614371902588	10.07532240379658
C	-0.73282913618333	5.09248925880100	10.81586599150278
C	-2.20703703682070	4.94618839203930	10.67108397684046
H	-2.46368312673317	4.80092179982559	9.62104354789553
H	-2.72332722595919	5.84672317517033	11.00742192488434
H	-2.58743067443639	4.09958579389304	11.23369422733998
H	3.51938141117828	6.28792033475149	9.97293606751955
H	0.24240088345057	2.85548175844037	12.65468678779006

Optimized structure of 4:

43

Co	1.87646327316194	4.60996466540325	11.37080245883160
Cl	1.91002867919217	3.24063496487860	9.64825583786976
O	1.64193089094686	2.41857840502306	13.09713380379788
O	4.30589432551088	5.78127809808137	10.36167305404341
O	2.10864679465366	6.78829576090436	9.62078161368754
O	-0.54810165940468	3.33160831277406	12.24569959642130
N	1.84622824807363	5.85451650972383	12.93754135838477
N	2.46748336064573	3.17652179427944	12.48544197441882
N	3.74603926386752	4.86951730731086	11.15343354049765
N	1.29568072112470	6.00376353774630	10.21497962015776
N	-0.00093284691836	4.31069183000272	11.52865198609279
C	2.27808823130298	7.11160867043638	12.81579807288090
H	2.62822448339100	7.42986227986476	11.84411426771718
C	2.27546490208446	8.00061346340618	13.87435648973786
H	2.63673039354094	9.00691090073061	13.71931636780728
C	1.80790674299090	7.57920545164104	15.10667325134900
C	1.35982227500351	6.27572815356427	15.22924838632427
H	0.98458214064081	5.89233422355325	16.16700254244485
C	1.39511433656028	5.44475345973019	14.12525094139162
H	1.06126622284783	4.42030033151379	14.20850404817111
C	4.42391563440112	1.98035713522156	13.36043408941879

20

H	5.09413611167898	2.39581720248043	14.11533600230571
H	5.01815904776309	1.32794559247449	12.71789172695330
H	3.68207280441962	1.36772638741358	13.86506031894954
C	3.75450896830044	3.05071250013726	12.57020424580065
C	4.48917890048789	4.03107908714039	11.77498437349002
C	5.97276382486032	4.03262231988346	11.64247547788316
H	6.25824067136032	3.71733615826940	10.63729404755670
H	6.43956697110059	3.35788634899783	12.35467877312327
H	6.38056314965537	5.03173107385791	11.79166476564311
C	-0.60211897424442	7.11919975889430	9.18318680013108
H	-0.19902533586543	8.11071553370157	9.39098807162745
H	-1.68292656203168	7.15967371693559	9.29456304406910
H	-0.37759293558164	6.90096484050879	8.13727301707861
C	0.01196462699303	6.09973916265493	10.07833863074218
C	-0.73588688139539	5.09556042517434	10.83083927522911
C	-2.21911336065545	4.99454371515863	10.74545839156825
H	-2.52599708047297	4.85336922043432	9.70831727584322
H	-2.68906572311709	5.91277411658110	11.10103408421797
H	-2.60089097793762	4.16409790600013	11.33080651399358
H	3.50820102952112	6.25191661948102	9.92688595814083
H	0.25676305321930	2.81483669273765	12.61120532919247
H	1.79279225832372	8.25203636529303	15.95358057501451

Optimized structure of 5:

111

C	0.99880074753491	1.91683408223788	1.19124857945714
C	-0.55933306682817	2.10615306419937	-0.53216176811498
C	1.09893785658492	3.29524278946967	1.30095251532130
C	-0.50642282202851	3.49068931454730	-0.47740103727235
C	0.33407205157932	4.08101886067775	0.45284788295635
H	1.75289733077622	3.75806112965536	2.02612546495443
H	-1.10154283344470	4.10507505980519	-1.13715381665652
H	0.39336442247566	5.15840497176386	0.51755255838434
Fe	0.07299268068395	-0.51084330053362	0.18255582355270
N	0.18376036184019	1.37463920822189	0.29147130950661
C	-0.91631026680067	-4.48419758727551	0.92895433884138
C	-0.85593829763337	-3.10263330415022	0.89831750543109
C	0.85354480158928	-3.11631709199151	-0.65175382811836
C	0.87814182923058	-4.49854230382229	-0.69743862457972
C	-0.03078052644540	-5.17104151884423	0.10886825182359
H	-1.61302648654896	-5.01637925171970	1.55942029322672
H	1.56896877744536	-5.04184539405977	-1.32490074633950
H	-0.04537331475630	-6.25223041188935	0.10230824875382
N	-0.00071109534157	-2.45585146324990	0.11810239053620
C	1.51434018500572	-0.89724170084555	-1.18004567023157
C	2.67300002692220	-2.53969896854707	-2.26880719558472
C	3.14056750362248	-1.35036849015882	-2.67485081338122
H	2.96398096862865	-3.53672593084441	-2.54860911584355
H	3.92218609210638	-1.11231359753731	-3.37445932733469
C	-1.41685482025710	-0.87400659512292	1.49771734717051
C	-2.63243407461375	-2.49764047028663	2.55219795908523
C	-3.06074758824803	-1.30144445114085	2.98072491423681
H	-2.95399357953672	-3.48973707991170	2.81557966716991
H	-3.82673078458657	-1.05115090334439	3.69328908303822
N	-1.62868928360276	-2.22130267137884	1.64277893226143
N	-2.31613992490384	-0.32987710665809	2.32567345603060
N	1.67543591101113	-2.24766883467890	-1.35748205058751
N	2.42027657709732	-0.36725535254436	-2.00999645360005
C	-2.54828140794926	1.07433100416193	2.53382613030056
C	-3.53709132373748	1.70658068030460	1.76753159588401
C	-1.84243506517940	1.72584996878914	3.55315940736622
C	-3.77527076070784	3.05276127147657	2.02514049606549

C	-2.12364210023603	3.07218053708937	3.76112506734659
C	-3.07472377736155	3.73030150194477	3.00485240089332
H	-4.53193833763291	3.58201199691346	1.46345968322390
H	-1.60637458985887	3.61661762321162	4.53831949731810
H	-3.28574637495099	4.77437772537926	3.19395259297017
C	2.63662890019030	1.03340589942797	-2.25567759272850
C	1.96774916570007	1.62997610792726	-3.33347516621381
C	3.56897642098284	1.71735840489374	-1.46544544562982
C	2.22837734979033	2.97493515441370	-3.57565558993336
C	3.78395598505304	3.06075937220445	-1.75483159516010
C	3.11933695210203	3.68479545366393	-2.79353480535780
H	1.74026900347525	3.47729290126175	-4.39885996957013
H	4.49523987710234	3.62998908397072	-1.17345126770008
H	3.31288722120811	4.72734002438865	-3.00809007367521
C	-4.38740780931110	0.97814315089871	0.74331491146553
H	-3.77632947082468	0.20446675166048	0.26711001515889
C	-4.91318977861171	1.90038065691574	-0.35673308486553
H	-4.14217367418588	2.55509109349962	-0.75900186895197
H	-5.31362289905583	1.30661255335390	-1.17801676452112
H	-5.72924593478031	2.52953516889909	0.00026230261301
C	-5.59120351664788	0.29922513361631	1.40812995982508
H	-6.22174468018095	-0.17553939769140	0.65567869127946
H	-5.30994808869435	-0.47209873550778	2.12082976297533
H	-6.20165362157455	1.03241406554292	1.93615442736456
C	-0.86568574970003	1.01125243621940	4.46736649101681
H	-0.34857649453074	0.23653068166385	3.89287530167555
C	-1.60208476671281	0.33020263344860	5.62701297525624
H	-0.89051801543118	-0.14690048124165	6.30173574523506
H	-2.16859837494752	1.06071362414894	6.20525051307516
H	-2.29552807403877	-0.44001013375404	5.29658734723704
C	0.19417172994313	1.94466164881860	5.05035164041677
H	0.64492149146068	2.58834647096610	4.29519354977368
H	-0.21738589908964	2.58967337861824	5.82732390551595
H	0.98656968134059	1.36093706959083	5.51769509500718
C	4.38956369485253	1.03754051518701	-0.38630994034793
H	3.77194727567570	0.27305557581453	0.09499964942458
C	4.86396136030023	2.00340997663773	0.69790498082334
H	5.66638343646898	2.65011310402498	0.34151816697617
H	4.06306107583638	2.64579462414105	1.06412687190352
H	5.26622069431922	1.44476072668728	1.54239704721384
C	5.61675354093200	0.34483978834159	-0.99035504764204
H	5.35622433230592	-0.44864572046743	-1.68741837881051
H	6.24137604520322	1.06270629219361	-1.52274312994556
H	6.22474735003258	-0.10535746312058	-0.20495312011583
C	1.04950054000348	0.86596005626045	-4.26963474904227
H	0.52858731612358	0.09198666424613	-3.69668482812586
C	1.84610148128328	0.18390647633430	-5.38878305699674
H	1.17114082827945	-0.32188303057905	-6.07997253775370
H	2.41207902146943	0.92084240160079	-5.95943166843081
H	2.54824813846683	-0.56200026281947	-5.02493409116161
C	-0.00977330939436	1.75502057516149	-4.92160165629231
H	-0.77818960119343	1.13683558643219	-5.38521442154983
H	-0.49635566746236	2.41838811167970	-4.20925909956356
H	0.41402273748314	2.37289051557892	-5.71395482737758
C	-1.38007400327025	1.28438335702272	-1.43171616278967
C	-2.24167296502504	1.79972970332131	-2.38489102465683
C	-1.94036940949117	-0.87107058297771	-2.02263696419905
C	-2.97488866364714	0.93388344175297	-3.17759063690582
H	-2.34499969251339	2.86815942606825	-2.51181757186580
C	-2.82212319295050	-0.42846498698305	-2.99404432641213
H	-1.79852721389328	-1.93031870967359	-1.85552184195073
H	-3.65277007544095	1.32045121579930	-3.92611340205437

H	-3.37254880936865	-1.14334705857265	-3.58857646925807
C	1.71836959003510	0.91138742214408	1.98362983618120
C	2.63181487945155	1.21711273316088	2.97948132451290
C	2.02947623169722	-1.34423088386329	2.32696003149787
C	3.25850943533614	0.19232910870280	3.66532583260766
H	2.85738002018199	2.24519076489228	3.22211167151361
C	2.95150875033422	-1.11545989520339	3.33315934286921
H	1.77286313068948	-2.35699056777573	2.04817224149440
H	3.97414484352686	0.41347365358190	4.44528576951280
H	3.41443228091720	-1.95004514174462	3.83964510481753
N	1.42492690001452	-0.36367622262015	1.66488138037462
N	-1.23646687854400	-0.04370947149922	-1.25925965452050

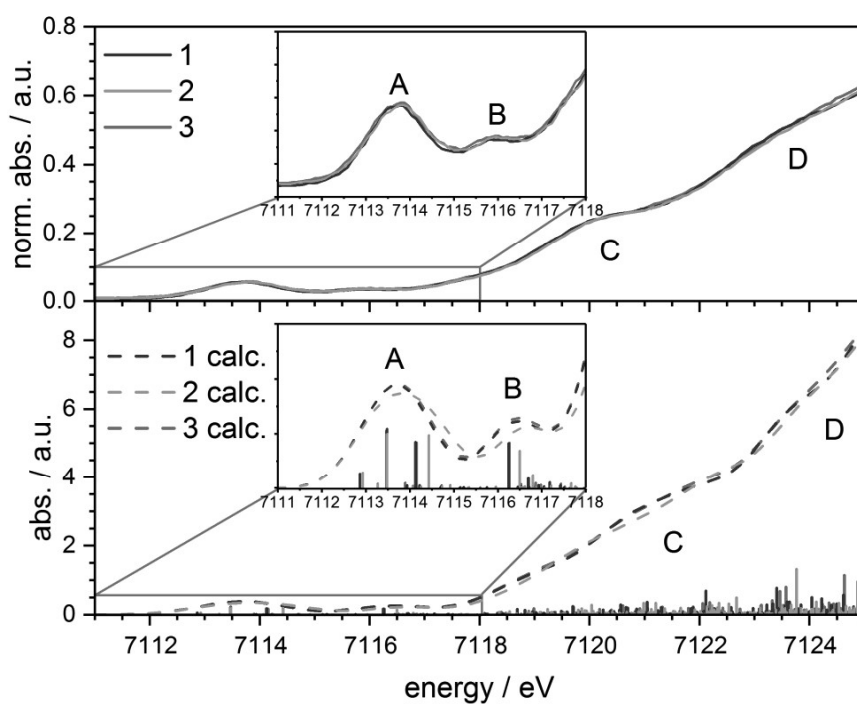


Figure S5-1. HERFD-XANES spectra of complexes **1-3** (top) in comparison to TD-DFT-calculations (bottom).

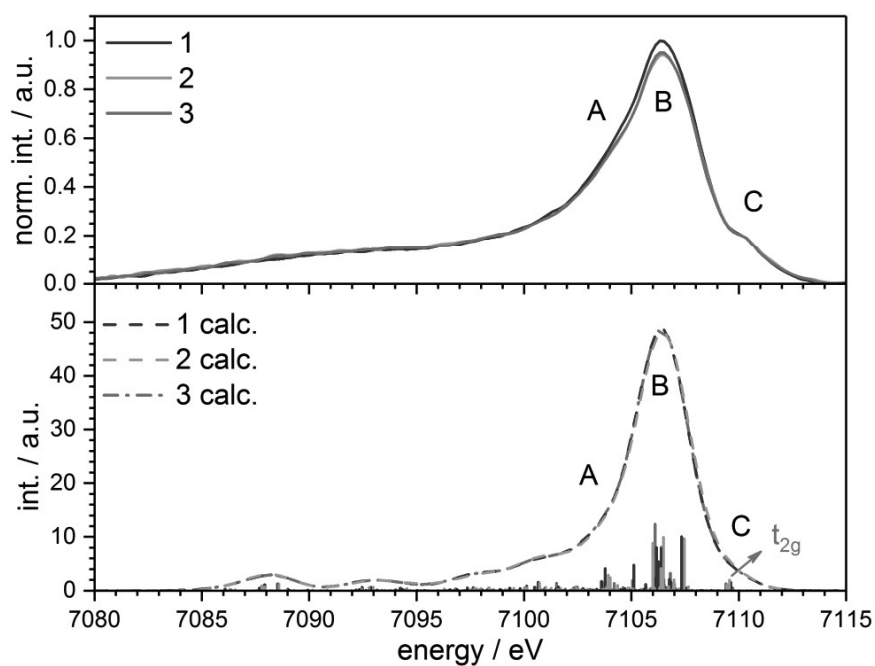


Figure S5-2. VtC-XES spectra of complexes **1-3** (top) in comparison to DFT-calculations (bottom).

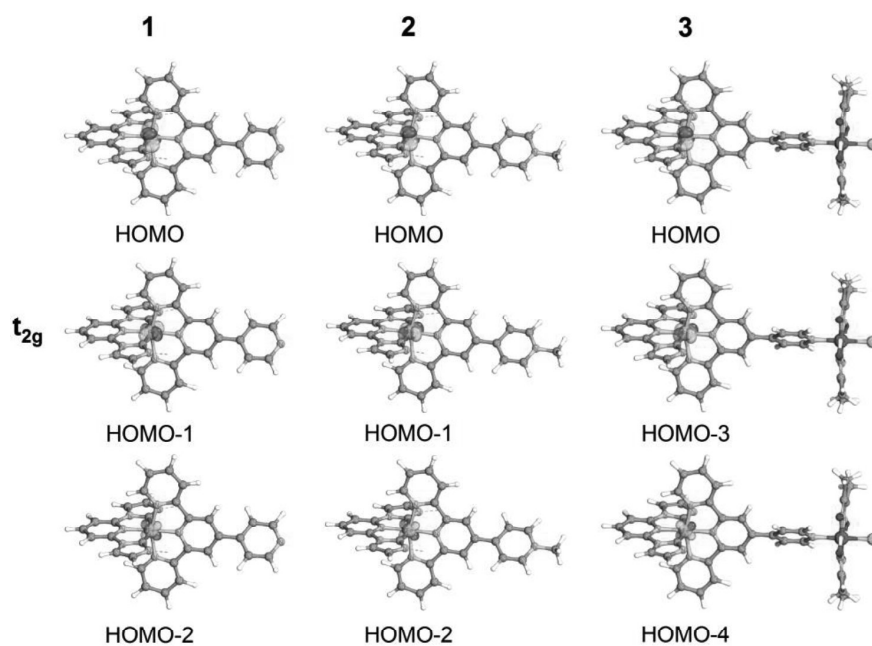


Figure S5-3. HOMOs of complexes **1-3**.

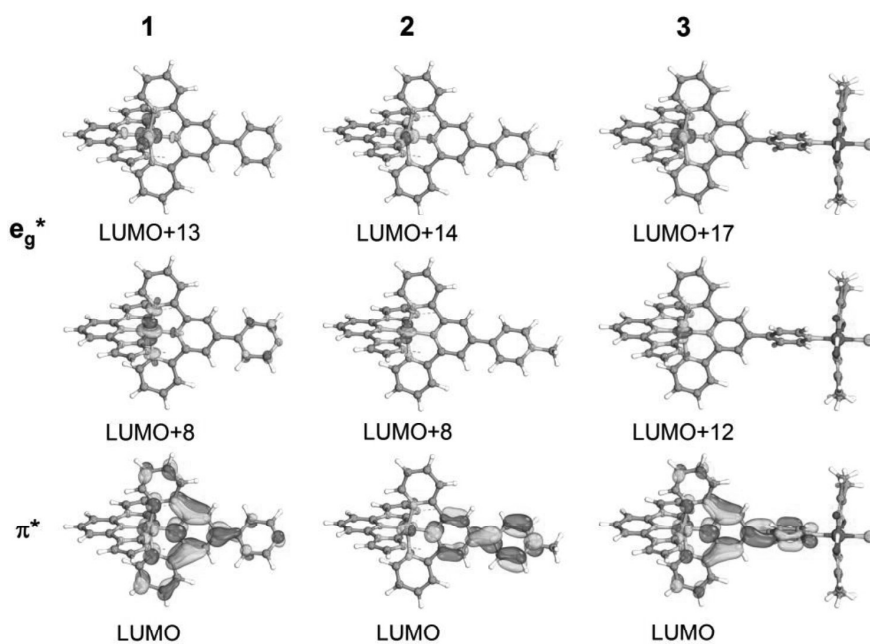


Figure S5-4. LUMOs of complexes 1-3.

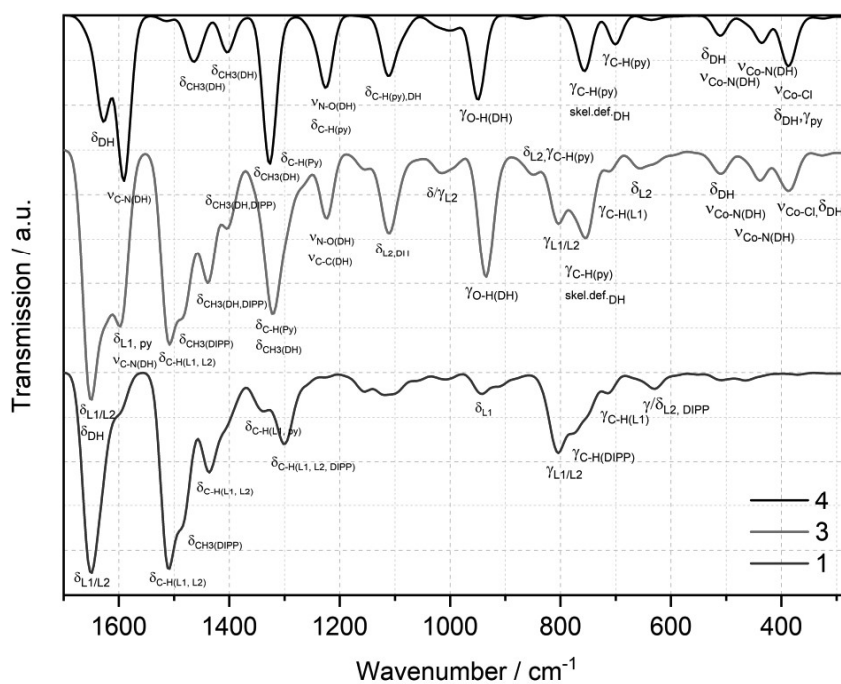


Figure S5-5. DFT vibrational spectra of 1, 3 and 4 (broadening: 30 cm^{-1} fwhm, wavenumbers scaled by 0.95).

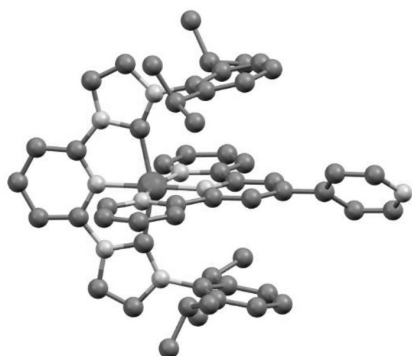


Figure S5-6. DFT-structure of **1** (gas phase optimization).

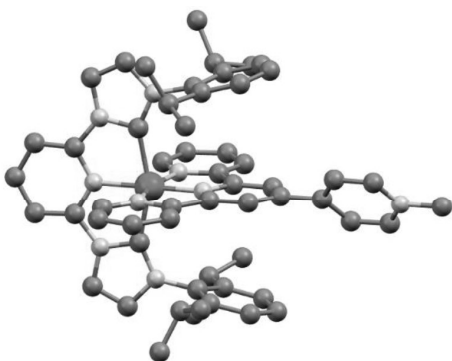


Figure S5-7. DFT-structure of **2** (gas phase optimization).

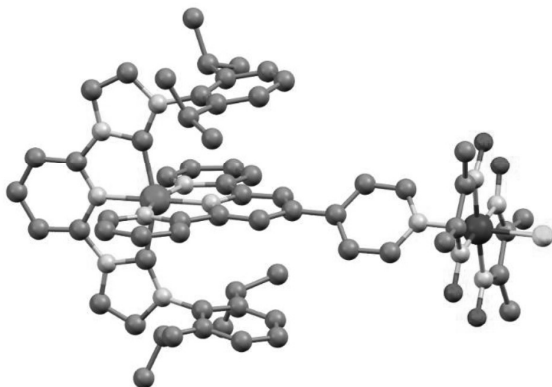


Figure S5-8: DFT-structure of **3** (gas phase optimization).

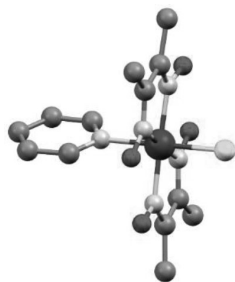


Figure S5-9. DFT-structure of **4** (gas phase optimization).

6. Electrochemistry

Analysis of **1**

Measurements for **1** were performed using a glassy carbon electrode (diameter: 2mm).

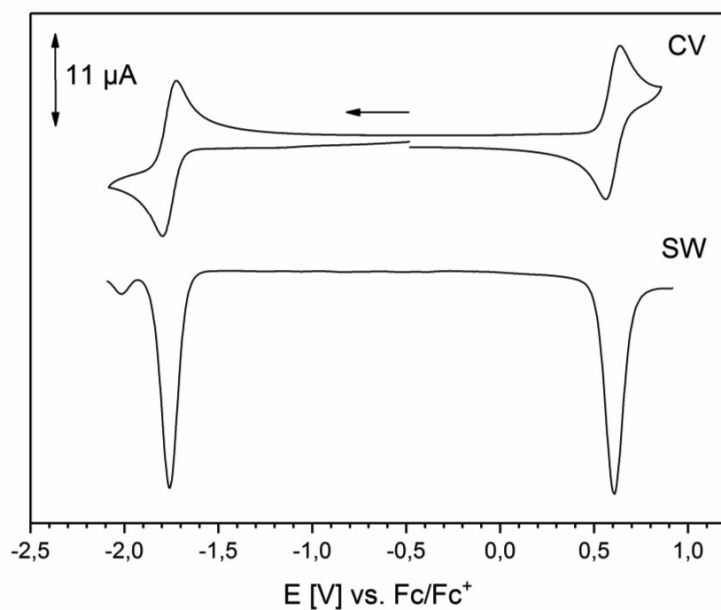


Figure S6-1. Cyclic voltammogram (scan rate: 200 mV/s) and square-wave voltammogram (Frequency: 50 Hz) of **1** in acetonitrile.

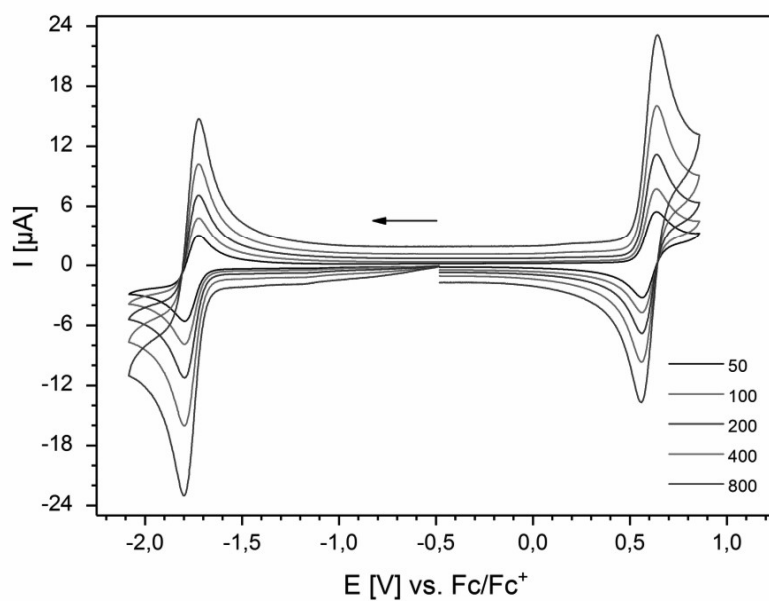


Figure S6-2. Cyclic voltammograms of **1** in acetonitrile vs. Fc/Fc^+ . Scan rates are given in mV/s.

Table S6-1. Electrochemical data for the reversible oxidation at $E^0_{1/2} = +0.60$ V vs. Fc/Fc⁺. (*)The ratio was calculated using the empirical method of Nicholson. ^[8]

v [mV s ⁻¹]	50	100	200	400	800
E_{pc} [V]	0,635	0,638	0,643	0,643	0,643
E_{pa} [V]	0,564	0,562	0,564	0,560	0,555
$E_{1/2}$ [V]	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
ΔE [mV]	71	76	79	83	88
I_{pa} [10^{-6} A]	5,45	7,75	11,20	16,00	23,10
I_{pa}/I_{pc} (*)	0,97	0,96	0,96	0,97	0,96
$I_{pa}/v^{0.5}$	0,77	0,78	0,79	0,80	0,82

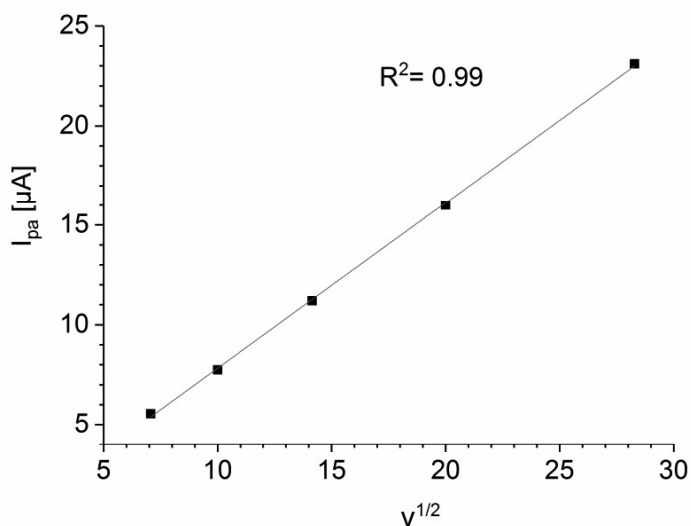


Figure S6-3. Linear dependence of forward current peak I_{pa} versus square-root of v (linear fit in red) for the reversible redox processes at $E^0_{1/2} = 0.60$ V vs. Fc/Fc⁺.

Table S6-2. Electrochemical data for the reversible reduction at $E^0_{1/2} = -1.76$ V vs. Fc/Fc⁺.(*)The ratio was calculated using the empirical method of Nicholson.^[8]

ν [mV s ⁻¹]	50	100	200	400	800
E_{pc} [V]	-1,726	-1,723	-1,723	-1,723	-1,726
E_{pa} [V]	-1,796	-1,799	-1,799	-1,804	-1,804
$E_{1/2}$ [V]	-1,76	-1,76	-1,76	-1,76	-1,76
ΔE [mV]	71	76	76	81	78
I_{pc} [10 ⁻⁶ A]	-5,60	-7,89	-11,20	-16,00	-23,00
I_{pa}/I_{pc} (*)	1,12	1,13	1,05	1,05	1,04
$I_{pc}/\nu^{0.5}$	0,79	0,79	0,79	0,80	0,81

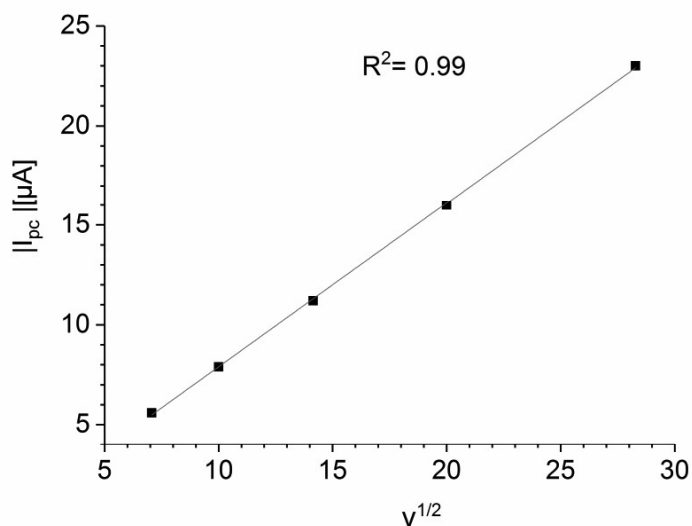


Figure S6-4. Linear dependence of the forward current peak I_{pc} (absolute value) versus square-root of ν (linear fit in red) for the reversible redox processes at $E^0_{1/2} = -1.76$ V vs. Fc/Fc⁺.

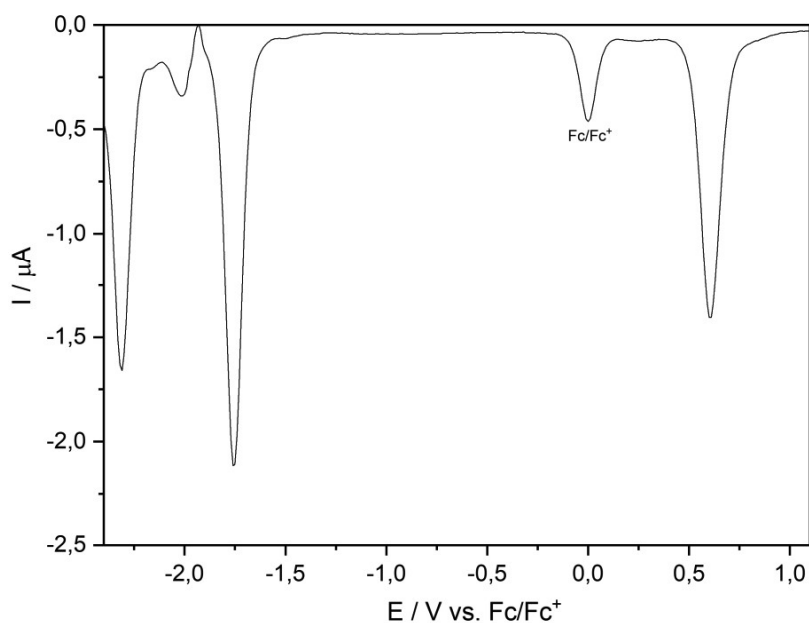


Figure S6-5. Square-wave voltammogram (Frequency: 10 Hz) of **1** in acetonitrile.

Analysis of **2**

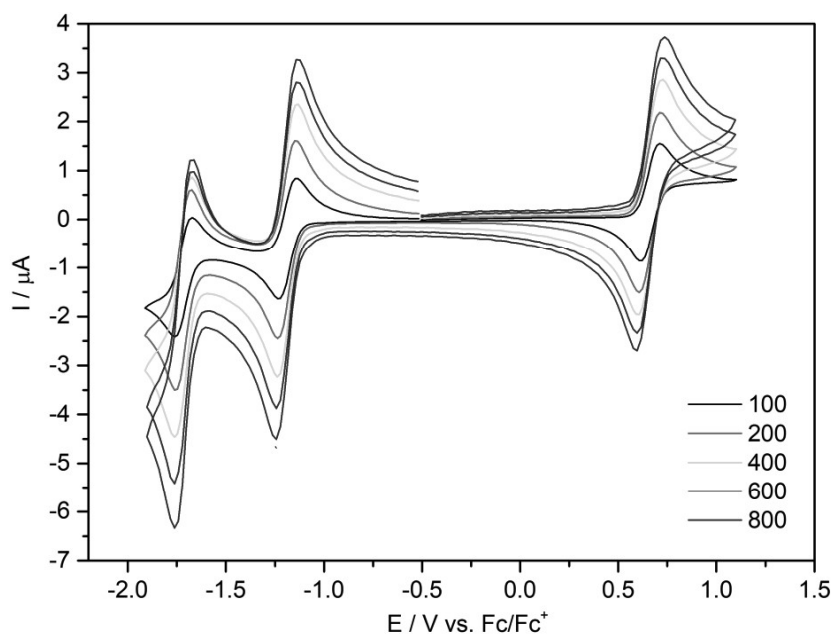
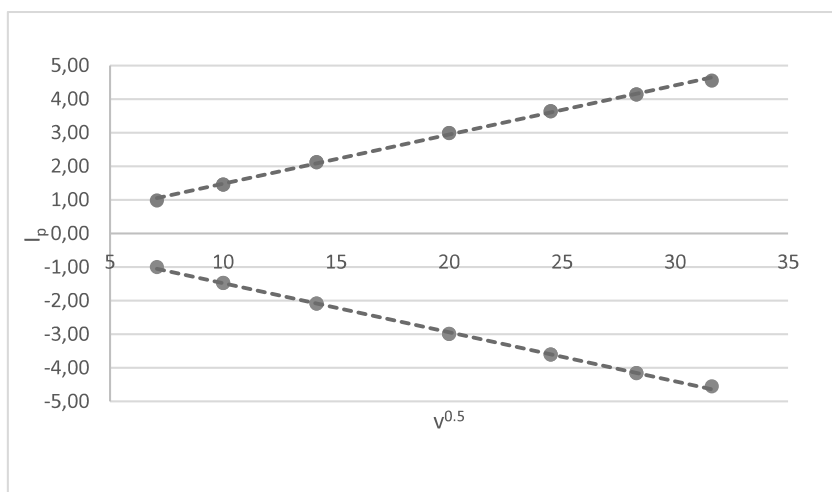


Figure S6-6. Cyclic voltammograms of **2** in acetonitrile vs. Fc/Fc^+ . Scan rates are given in mV/s.

Table S6-3. Electrochemical data for the reversible oxidation at $E_{1/2}^0 = +0.66$ V vs. Fc/Fc^+ .

ν [mV s^{-1}]	50,00	100	200	400	600	800	1000
E_{pa} [V]	0,70	0,70	0,70	0,70	0,71	0,71	0,71
E_{pc} [V]	0,63	0,63	0,63	0,63	0,62	0,62	0,615
$E_{1/2}$ [V]	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,67	0,66
ΔE [mV]	75,00	65,00	65,00	75,00	85,00	90,00	95,00
I_{pa} [10^{-6} A]	0,99	1,46	2,13	2,99	3,64	4,14	4,55
I_{pc} [10^{-6} A]	-1,00	-1,47	-2,08	-2,99	-3,61	-4,15	-4,55
$I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$	0,99	0,99	1,02	1,00	1,01	1,00	1,00
$I_{\text{pa}}/\nu^{0.5}$	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,14

**Figure S6-7.** Dependence of the peak currents I_{pa} (top) and I_{pc} (bottom) versus square-root of ν (linear fits in red) for the reversible redox processes at $E_{1/2}^0 = 0.66$ V vs. Fc/Fc^+ .**Table S6-4.** Electrochemical data for the reversible reduction at $E_{1/2}^0 = -1.19$ V vs. Fc/Fc^+ .

ν [mV s^{-1}]	50	100	200	400	600	800	1000
E_{pa} [V]	-1,15	-1,15	-1,15	-1,14	-1,14	-1,14	-1,13
E_{pc} [V]	-1,22	-1,22	-1,22	-1,22	-1,23	-1,23	-1,23
$E_{1/2}$ [V]	-1,18	-1,19	-1,19	-1,18	-1,18	-1,18	-1,18
ΔE [mV]	75,00	70,00	70,00	80,00	88,60	95,00	100,00
I_{pa} [10^{-6} A]	0,90	1,40	2,06	2,89	3,48	3,97	4,41
I_{pc} [10^{-6} A]	-0,93	-1,33	-1,93	-2,71	-3,27	-3,72	-4,07
$I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$	0,97	1,05	1,07	1,07	1,07	1,07	1,08
$I_{\text{pa}}/\nu^{0.5}$	0,13	0,14	0,15	0,14	0,14	0,14	0,14

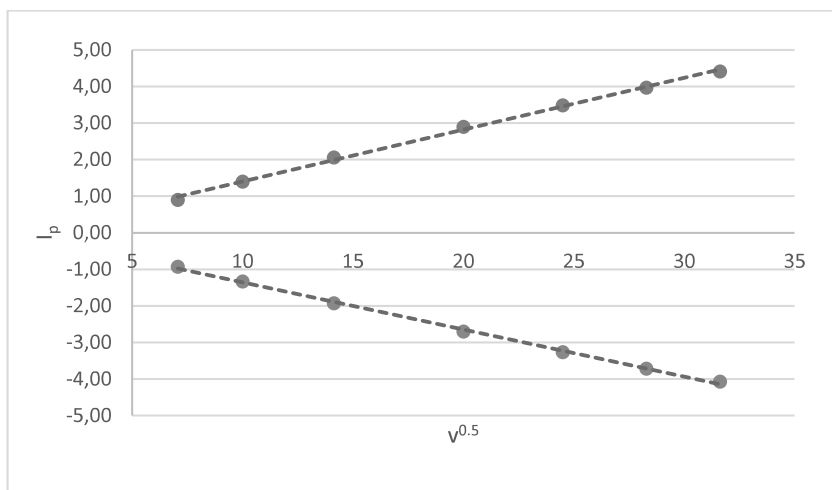


Figure S6-8. Linear dependence of the peak currents I_{pa} (top) and I_{pc} (bottom) versus square-root of v (linear fits in red) for the reversible redox processes at $E^0_{1/2} = -1.19$ V vs. Fc/Fc^+ .

Table S6-5. Electrochemical data for the reversible reduction at $E^0_{1/2} = -1.72$ V vs. Fc/Fc^+ .

v [$mV\ s^{-1}$]	50	100	200	400	600	800	1000
E_{pa} [V]	-1,68	-1,68	-1,68	-1,68	-1,68	-1,67	-1,67
E_{pc} [V]	-1,75	-1,75	-1,75	-1,76	-1,76	-1,76	-1,77
$E_{1/2}$ [V]	-1,71	-1,72	-1,72	-1,72	-1,72	-1,72	-1,72
ΔE [mV]	75,00	70,00	70,00	75,00	80,00	90,00	100,00
I_{pa} [10^{-6} A]	0,94	1,37	2,04	2,86	3,47	3,97	4,40
I_{pc} [10^{-6} A]	-0,94	-1,36	-1,96	-2,76	-3,27	-3,79	-4,14
I_{pa}/I_{pc}	0,99	1,01	1,04	1,04	1,06	1,05	1,06
$I_{pa}/v^{0.5}$	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,13	0,14

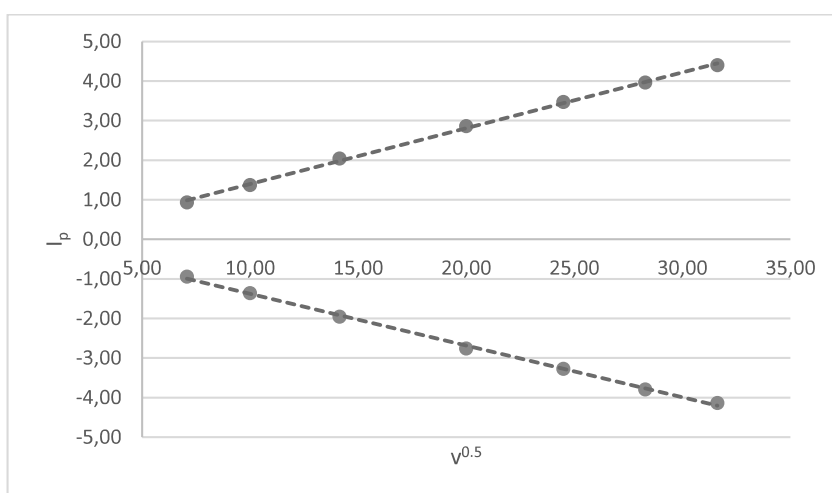


Figure S6-9. Linear dependence of the peak currents I_{pa} (top) and I_{pc} (bottom) versus square-root of v (linear fits in red) for the reversible redox processes at $E^0_{1/2} = -1.72$ V vs. Fc/Fc^+ .

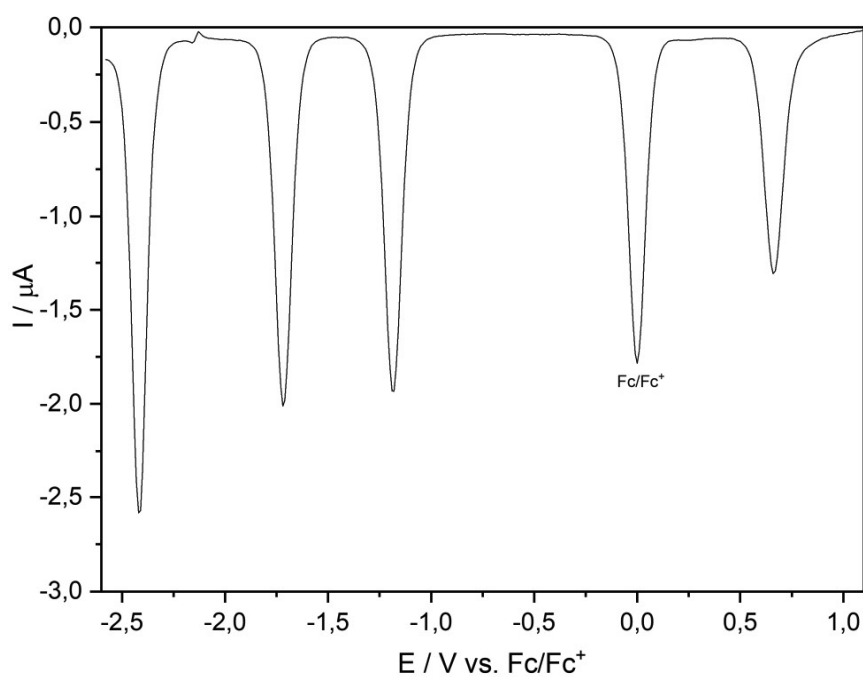


Figure S6-10. Square-wave voltammogram (Frequency: 10 Hz) of **2** in acetonitrile.

Analysis of **3**

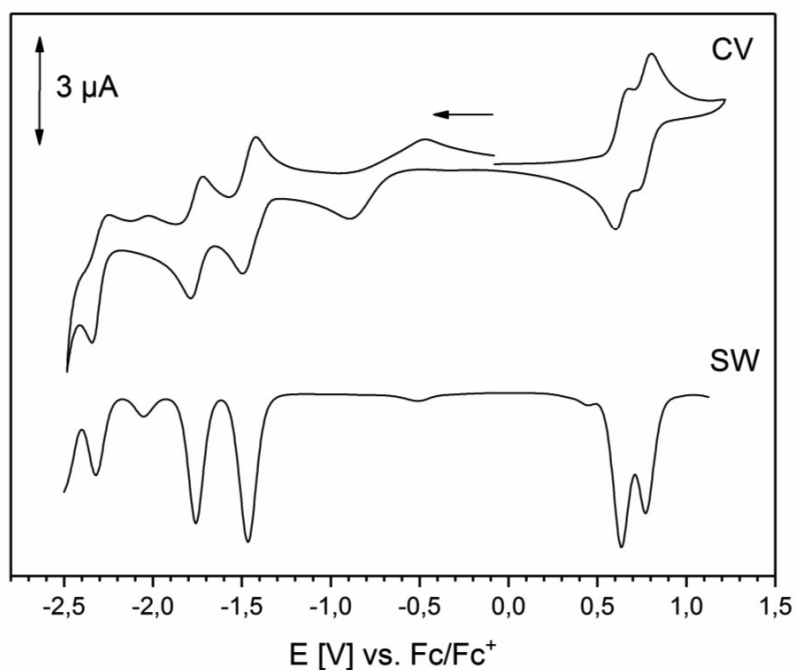


Figure S6-11. Cyclic voltammogram (scan rate: 100 mV/s) and square-wave voltammogram (Frequency: 25 Hz) of **3** in acetonitrile.

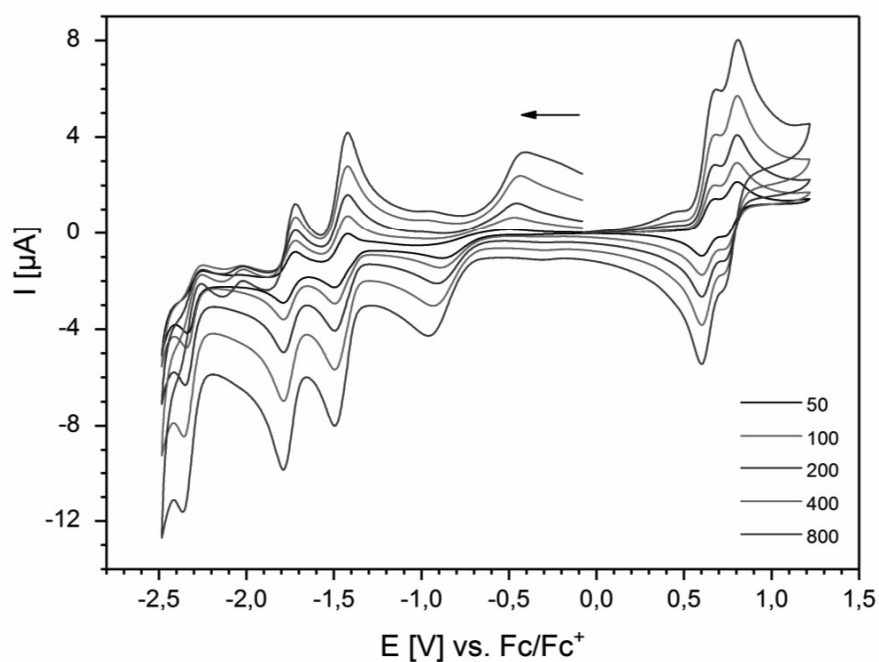


Figure S6-12. Cyclic voltammograms of **3** in acetonitrile vs. Fc/Fc⁺. Scan rates are given in mV/s.

Analysis of **4**

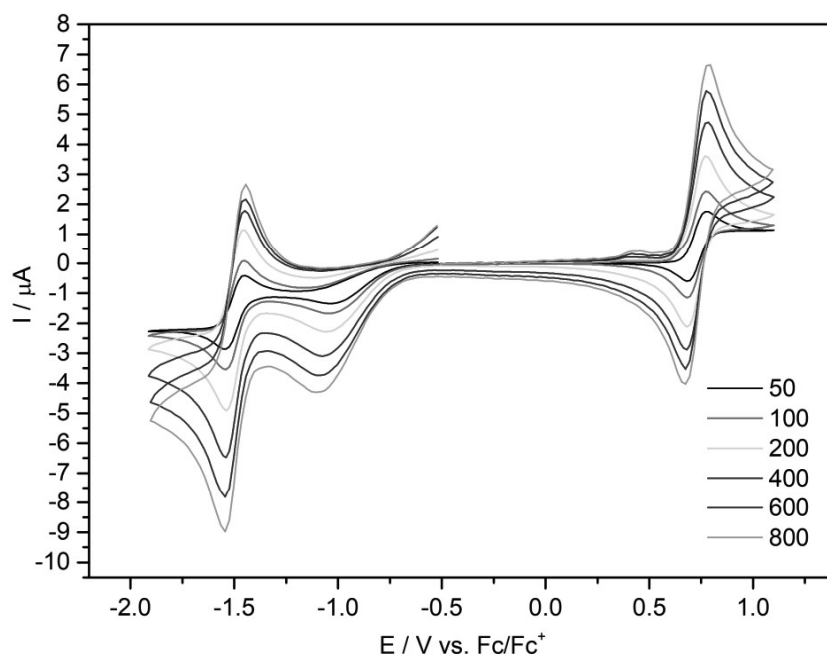
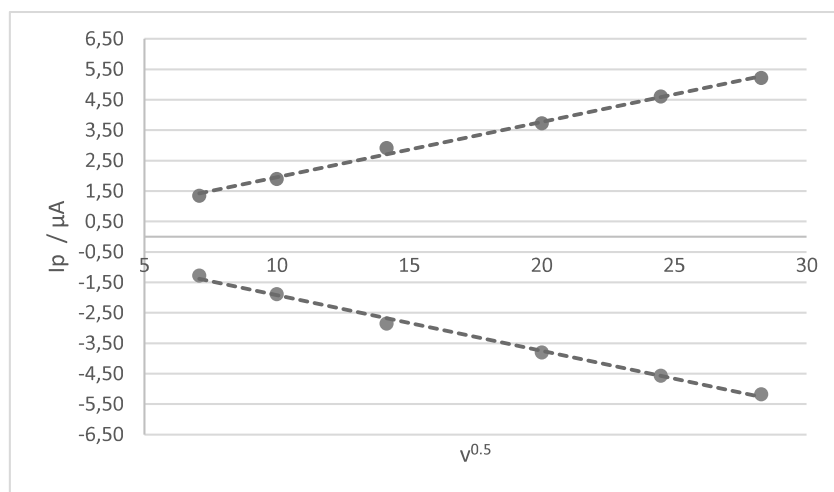


Figure S6-13. Cyclic voltammograms of **4** in acetonitrile vs. Fc/Fc⁺. Scan rates are given in mV/s.

Table S6-6. Electrochemical data for the reversible oxidation at $E_{1/2}^0 = +0.73$ V vs. Fc/Fc^+ .

ν [mV s^{-1}]	50	100	200	400	600	800
E_{pa} [V]	0,78	0,78	0,77	0,78	0,78	0,78
E_{pc} [V]	0,69	0,69	0,68	0,68	0,68	0,67
$E_{1/2}$ [V]	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73
ΔE [mV]	88,00	90,40	90,50	98,10	104,30	113,20
I_{pa} [10^{-6} A]	1,35	1,90	2,92	3,72	4,61	5,22
I_{pc} [10^{-6} A]	-1,28	-1,89	-2,86	-3,80	-4,57	-5,18
$I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$	1,05	1,01	1,02	0,98	1,01	1,01
$I_{\text{pa}}/\nu^{0.5}$	0,19	0,19	0,21	0,19	0,19	0,18

**Figure S6-14.** Linear dependence the peak currents I_{pa} (top) and I_{pc} (bottom) versus square-root of ν (linear fits in red) for the reversible redox processes at $E_{1/2}^0 = +0.73$ V vs. Fc/Fc^+ .**Table S6-7.** Electrochemical data for the quasi-reversible reduction at $E_{1/2}^0 = -1.50$ V vs. Fc/Fc^+ .

ν [mV s^{-1}]	50	100	200	400	600	800
E_{pa} [V]	-1,45	-1,45	-1,45	-1,45	-1,45	-1,45
E_{pc} [V]	-1,54	-1,54	-1,54	-1,54	-1,54	-1,54
$E_{1/2}$ [V]	-1,50	-1,50	-1,49	-1,49	-1,50	-1,49
ΔE [mV]	89,40	87,40	85,60	92,80	93,90	97,20
I_{pa} [10^{-6} A]	1,34	1,85	2,88	3,89	4,70	5,57
I_{pc} [10^{-6} A]	-1,34	-1,85	-2,70	-3,65	-4,30	-4,77
$I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$	1,00	1,00	1,07	1,06	1,09	1,17
$I_{\text{pa}}/\nu^{0.5}$	0,19	0,18	0,20	0,19	0,19	0,20

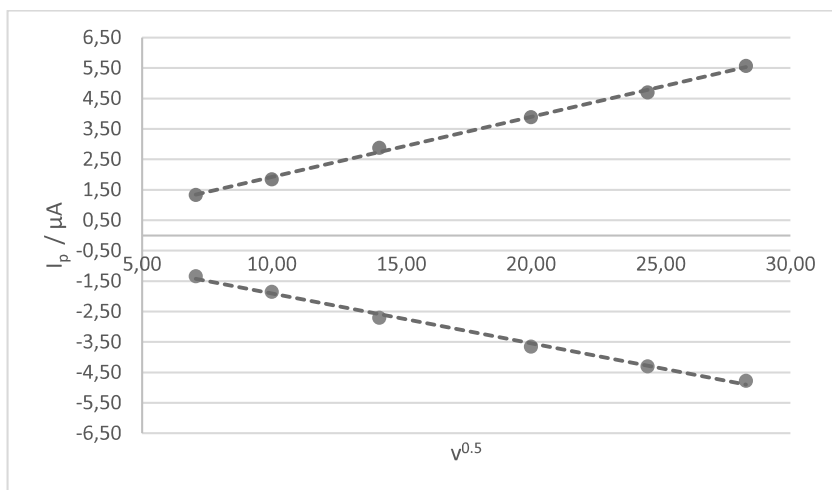


Figure S6-15. Linear dependence of the peak currents I_{pa} (top) and I_{pc} (bottom) versus square-root of v (linear fits in red) for the quasi-reversible redox processes at $E_{1/2}^0 = -1.50$ V vs. Fc/Fc^+ .

7. Spectro-Electrochemistry

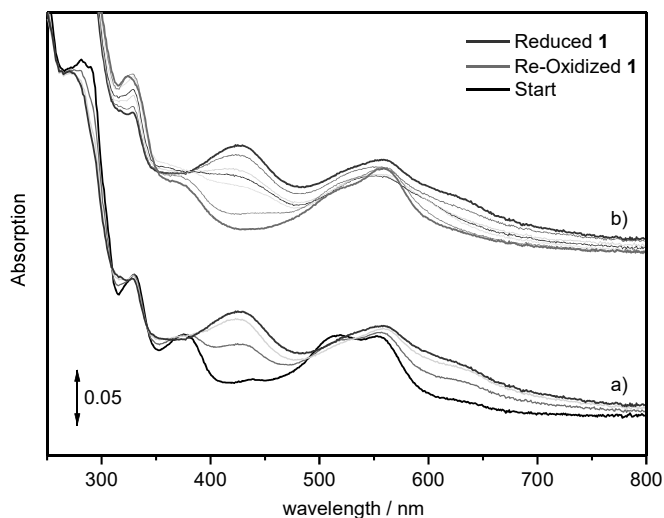


Figure S7-1. Changes in UV-Vis absorption during reduction of **1** at -2.5 V (a) (origin **1** in black) and after re-reduction at 1.3 V (b) (new species in red). Reduced **1** is shown in blue in all cases.

8. Solvatochromism

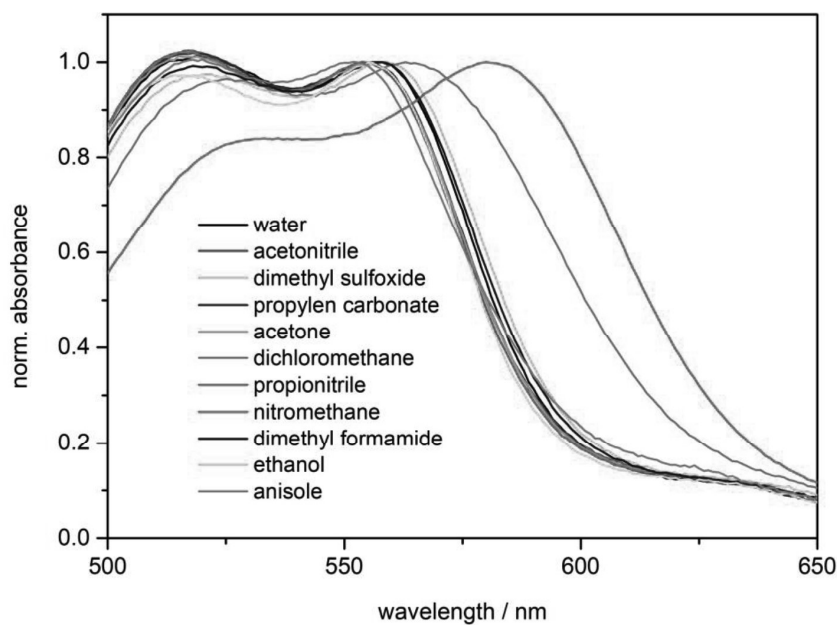


Figure S8-1. Vis-Absorption for **1** in different solvents. Absorption with lowest energy are normalized to 1.

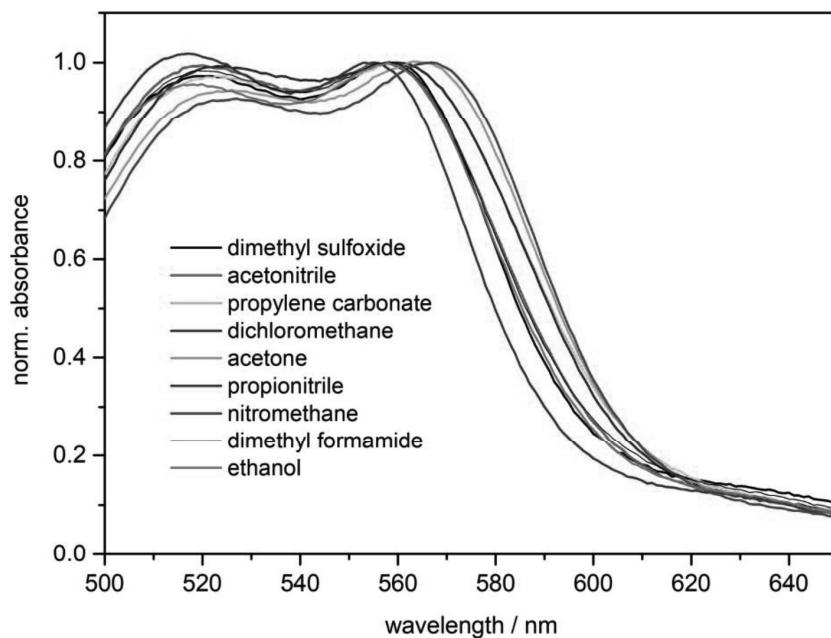


Figure S8-2. Vis-Absorption for **3** in different solvents. Absorption with lowest energy are normalized to 1.

9. TA-Spectroscopy

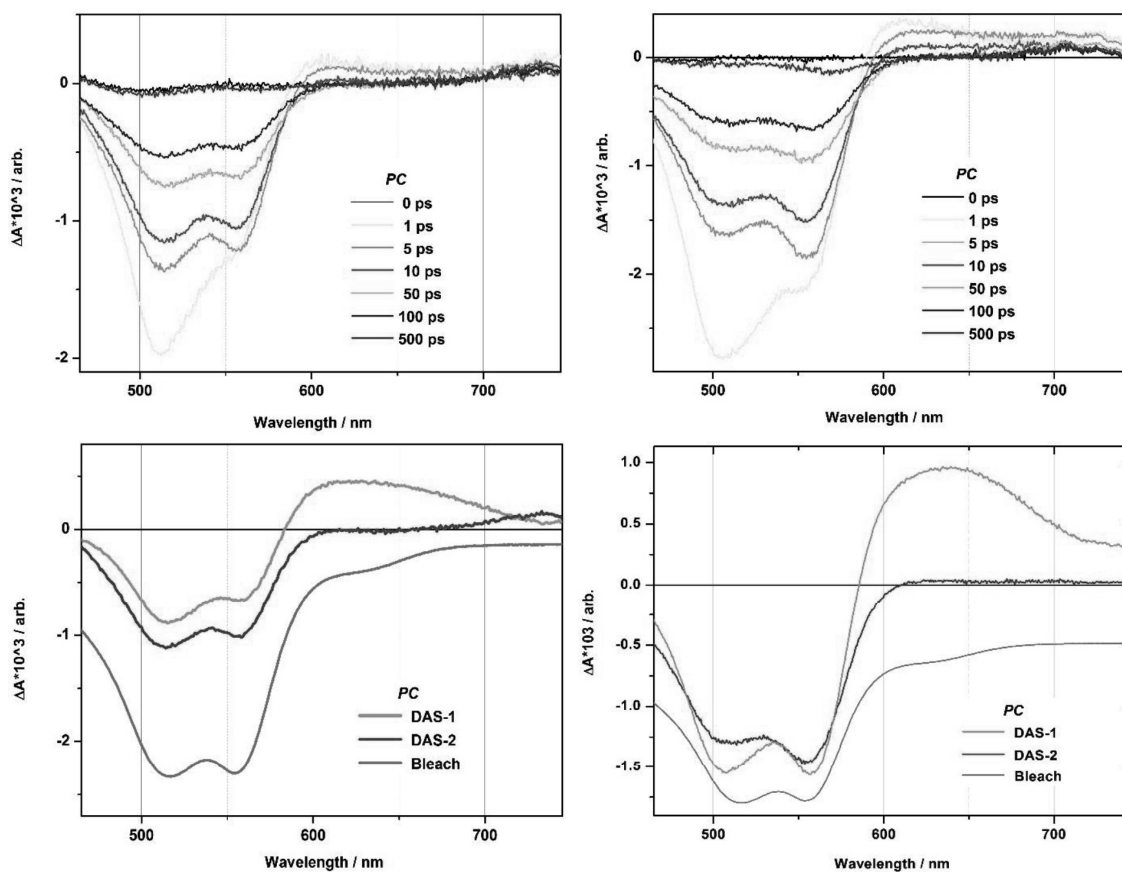


Figure S9-1. Left Top) Transient absorption spectra of **1** in propylene carbonate (PC) at the indicated selected delay times after optical excitation at 400 nm. Bottom) Decay associated spectra (DAS) of the two exponential components (orange and purple traces). The negative of the steady-state absorption (grey trace) is displayed and scaled for comparison with the bleach signal).

Right Top) Transient absorption spectra of **3** in propylene carbonate (PC) at the indicated selected delay times after optical excitation at 400 nm. Bottom) Decay associated spectra (DAS) of the two exponential components (orange and purple traces). The negative of the steady-state absorption (grey trace) is displayed and scaled for comparison with the bleach signal).

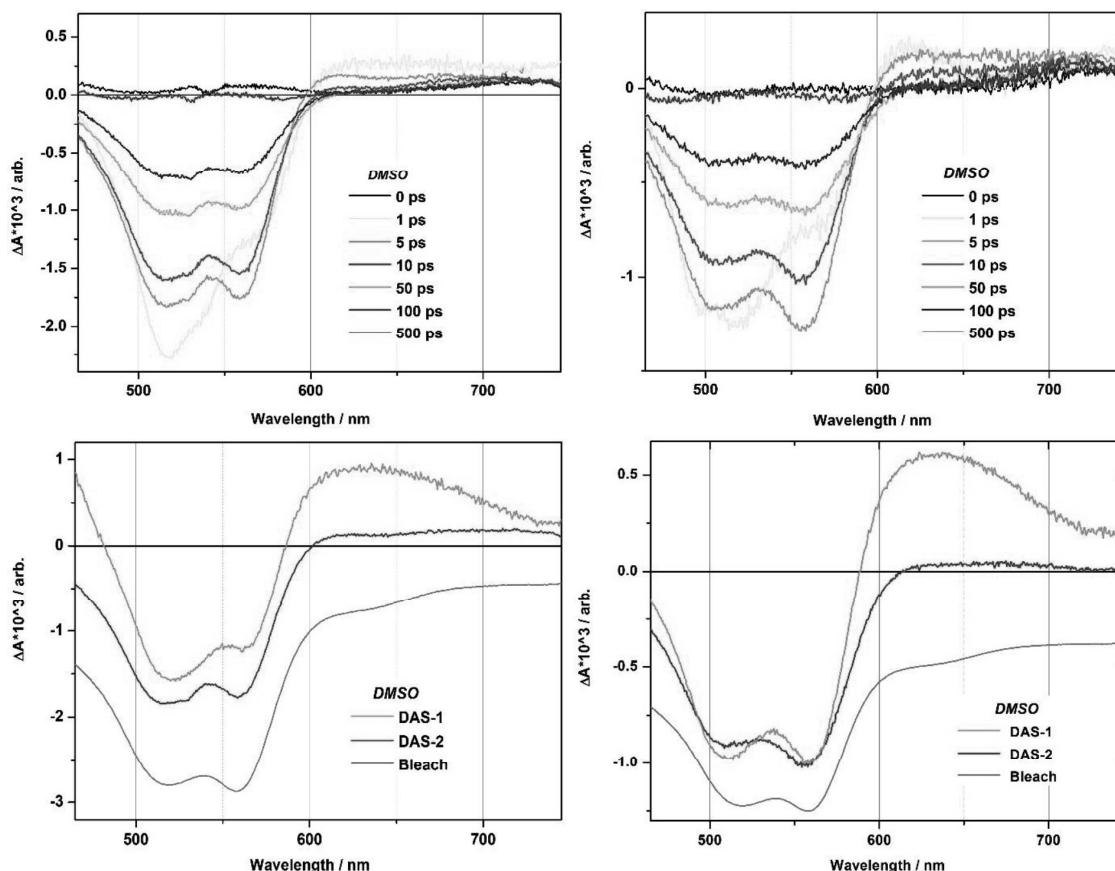


Figure S9-2. Left Top) Transient absorption spectra of **1** in DMSO at the indicated selected delay times after optical excitation at 400 nm. Bottom) Decay associated spectra (DAS) of the two exponential components (orange and purple traces). The negative of the steady-state absorption (grey trace) is displayed and scaled for comparison with the bleach signal).

Right Top) Transient absorption spectra of **3** in DMSO at the indicated selected delay times after optical excitation at 400 nm. Bottom) Decay associated spectra (DAS) of the two exponential components (orange and purple traces). The negative of the steady-state absorption (grey trace) is displayed and scaled for comparison with the bleach signal).

10. References

- [1] a) T. S. Ertel, H. Bertagnolli, S. Hückmann, U. Kolb, D. Peter, *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 690; b) B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **2005**, *12*, 537; c) M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **2001**, *8*, 322; d) M. Newville, P. Livins, Y. Yacoby, J. J. Rehr, E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 14126.
- [2] N. Binsted, S. S. Hasnain, *J. Synchrotron Rad.* **1996**, *3*, 185.
- [3] N. Binsted, J. F. W. Mosselmans, *EXCURV98 Manual*, Daresbury, UK.
- [4] a) N. Binsted, R. W. Strange, S. S. Hasnain, *Biochemistry* **1992**, *31*, 12117; b) M. Bauer, H. Bertagnolli, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13756.
- [5] D. C. Koningsberger, B. L. Mojet, G. E. van Dorssen, D. E. Ramaker, *Top. Catal.* **2000**, *10*, 143.
- [6] T. Yamamoto, *X-Ray Spectrom.* **2008**, *37*, 572.
- [7] P. Zimmer, L. Burkhardt, A. Friedrich, J. Steube, A. Neuba, R. Schepper, P. Müller, U. Flörke, M. Huber, S. Lochbrunner et al., *Inorganic chemistry* **2018**, *57*, 360.
- [8] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 1406.

5 Zusammenfassung

Übergreifendes Ziel dieser Dissertation war die systematische Untersuchung von eisenbasierten Photosensitizern, um ein grundlegendes Verständnis von Ligandeneinflüssen auf die physikochemischen und photophysikalischen Eigenschaften zu erlangen. In dieser Arbeit wurden Syntheserouten für homo- und heteroleptische Eisenkomplexe auf der Basis von NHC-Liganden etabliert, die die Darstellung von vielfältigen Komplexverbindungen auch im Gramm-Maßstab sowie in guten Ausbeuten erlauben. Dazu wurde abgeleitet von klassischem 2,2':6',2''-Terpyridin eine systematische Ligandenbibliothek erstellt, die die Variation der NHC-Donorzahl und der π -Akzeptoreigenschaften ermöglichte.

Zur Untersuchung der synthetisierten Komplexe in der photokatalytischen Wasserspaltung wurde eine Anlage für die präzise Volumenmessung des bei Photoreaktionen erzeugten Gases aufgebaut und weiterentwickelt. Ein erstmaliger Pilottest von homo- und heteroleptischen Eisenkomplexen in der photokatalytischen Protonenreduktion zeigte darauf basierend auf, dass NHC-basierte Eisenkomplexe prinzipiell als Photosensitizer in der photokatalytischen Protonenreduktion mit Platin-Nanopartikeln als Katalysator eingesetzt werden können. Dagegen zeigte der Komplex $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ keine Aktivität. Ferner korrelierte die katalytische Aktivität mit der Anzahl der NHC-Donoren, wohingegen eine optimierte integrale Absorption im Wellenlängenbereich der eingesetzten Lichtquelle eine untergeordnete Rolle spielte. Allerdings waren die TON im Vergleich zu Iridium-Standard-Photosensitizern extrem niedrig. Für die vorgestellten eisenbasierten Photosensitizer spricht aber deren hohe Stabilität, da mittels EXAFS-Analyse keine photolytische Zersetzung beobachtet wurde. Diese wird bei bidentaten Koordinationsumgebungen häufig beobachtet.

Um die katalytischen Ergebnisse photophysikalisch erklären zu können, wurde die Komplexreihe nachfolgend erweitert, sodass eine systematische Reihe von 2-4 NHC-Donoren verfügbar war. Der elektronische und geometrische Grundzustand dieser Komplexe wurde zunächst eingehend mit Diffraktometrie, CtC-XES, VtC-XES und HERFD-XANES untersucht. Hier zeigte sich eine Korrelation von geometrischen und elektronischen Eigenschaften mit der Anzahl der NHC-Donoren. Auf Basis von Spektroelektrochemie als Kombination von Bulk-Elektrolyse und Absorptionsmessungen konnten die DAS aus den TA-Messungen interpretiert werden. Erstmals wurde hier der direkte Einfluss der NHC-Donoren auf die photophysikalischen Eigenschaften sichtbar und damit die vorhergegangenen Katalyseexperimente erklärt: Mit steigender Anzahl an starken σ -Donoren verlängerten sich die MLCT-Lebenszeiten, wohingegen in gleicher Reihenfolge die Population der unerwünschten MC-Zustände deutlich verkürzt wurde. Dagegen lassen sich Polypyridylliganden in hervorragender Weise dazu verwenden, die Absorptionseigenschaften bzw. die Redoxpotentiale (im Grund- und angeregten Zustand) maßgeschneidert einzustellen.

Insbesondere auch durch Substituenten in 4'-Position des Terpyridins in heteroleptischen Komplexen mit 2,6-Bis[3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]pyridin war es ferner möglich, die elektronischen Eigenschaften (Absorptionsbanden, elektrochemische Eigenschaften) am Metallzentrum gezielt zu variieren. Hierbei ist hervorzuheben, dass sich die spektralen Signaturen beider Liganden in heteroleptischen Komplexen in Absorptionsmessungen und elektrochemischen Messungen durchaus unabhängig voneinander verhalten, sodass sich für die Darstellung von Eisenphotosensitizern mit einstellbaren optischen oder elektrochemischen Eigenschaften neue Möglichkeiten ergeben.

In einer weiteren Komplexreihe wurde dies ausgenutzt, um über einen 4-Pyridylrest in 4'-Position des Terpyridins die π -Akzeptoreigenschaften und die elektronische Delokalisation zu vergrößern. Durch nachfolgende Methylierung konnte die elektronenziehende Wirkung nochmals verbessert werden. Auch die Koordination eines Dimethylglyoxim-Cobalt(III)-Motivs wirkte als zusätzliche Lewis-Säure und zeigte einen ähnlichen, aber schwächeren Effekt. Damit wurde erstmals systematisch belegt, dass auch die Verstärkung der π -Akzeptoreigenschaften und damit die Absenkung der LUMO-Energien zu einer Optimierung der Photoeigenschaften führte. Entgegen dem energy-gap law wurden die MLCT-Lebenszeiten verlängert und die MC-Lebenszeiten ebenfalls verkürzt. In Summe konnten in dieser Arbeit damit zwei mögliche Strategien zur Optimierung der Photoeigenschaften von Eisenkomplexen verifiziert und auf eine systematische Basis gestellt werden. Dazu gehört eine steigende Anzahl an σ -Donoren sowie eine Verbesserung der π -Akzeptoreigenschaften. Darüber hinaus konnte mit dem dargestellten bimetallichen Komplex erstmals ein eisenbasiertes Modellsystem dargestellt und systematisch untersucht werden. Hier zeigte sich, dass beide Metallzentren nur schwach elektronisch koppeln und folglich getrennt voneinander optimiert werden können. Ferner wurde herausgearbeitet, dass durch eine Verstärkung der elektronenziehenden Wirkung am Cobaltfragment die Wahrscheinlichkeit einer Elektronenübertragung nach Photoanregung gesteigert werden kann, zumal am verbrückenden Pyridinring ein weiteres reversibles Reduktionszentrum gebildet wird.

Fortführende Arbeiten zielen nun auf theoretischen Rechnungen zur detaillierten Abbildung der angeregten Energielandschaft sowie die Untersuchung mit zeitaufgelösten Methoden der Röntgenspektroskopie. Hier kann beispielsweise die strukturelle bzw. die elektronische Änderung insbesondere des Spins am untersuchten Zentrum zeitaufgelöst verfolgt werden, sodass genauere Einblicke in die Relaxationswege gegeben und eine Elektronenübertragung nachgewiesen werden kann. Auch die Ausweitung der optischen TA-Messungen in den UV-Bereich verspricht detaillierte Einblicke in die Photodynamik dieser Systeme.

6 Experimentelles

6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Für Reaktionen unter Inertbedingungen wurde eine Argonatmosphäre (Argon 5.0) mit Standard - Schlenk-Technik durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen wurde zuvor mindestens dreimal im Ölpumpenvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) durch Abfächeln mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt und abwechselnd mit Argon befüllt. Feststoffe wurden entweder an Luft abgewogen und im Gegenstrom in die Apparatur gefüllt oder in einer Glovebox von MBraun direkt in ausgeheizte Glasgeräte eingewogen. Anschließend wurden ggf. Reste von Feuchtigkeit oder Luft durch Evakuieren im Ölpumpenvakuum für mindestens 30 min entfernt. Flüssigkeiten wurde dann mit Hilfe von Einwegspritzen abgemessen bzw. transferiert.

Reihenversuche wurde in Headspace-Vials durchgeführt. Diese wurden zunächst mit ei-



Abb. 70: Experimenteller Aufbau zur Durchführung der Katalyse-Reihenversuche

nem Gummiseptum verschlossen und über eine an den Vakuumverteiler angeschlossene Spritzennadel mehrfach im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und abwechselnd mit Argon geflutet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur im Vakuum wurden die Vials mit Argon gefüllt. Die Vials wurden geöffnet und die benötigten Feststoffe eingefüllt. Die Gummisep-

ten wurden gegen Aluminium - Bördelkappen mit auf der Medienseite teflonbeschichteten Silikonsepten getauscht und die Gefäße für 30 min evakuiert und anschließend mit Inertgas gefüllt. Nun konnten die Flüssigkeiten mit einer Spritze eingefüllt werden. Die Inertgaszufuhr wurde dann entfernt. Zuletzt konnten die Vials in einem speziell gefertigten Aluminiumblock auf einem Standard-Magnetrührer auf die gewünschte Reaktionstemperatur geheizt werden. Abbildung 70 zeigt den experimentellen Aufbau.

Lösungsmittel wurden dynamisch über Molsieb in einer Trocknungsanlage von MBraun getrocknet. THF wurde alternativ über Kalium destilliert, Ethanol über Natrium. Weitere Trocknungsprozeduren wurden der Literatur entnommen.²⁶¹ Die Lösungsmittel wurden durch Durchleiten von Argon für ca. 15 - 30 min entgast und unter inerten Bedingungen aufbewahrt. Alternativ erfolgte das Entgasen mittels freeze-pump-thaw. Dazu wurde das Medium in einem Rundkolben vorgelegt und nach Einfrieren mit flüssigem Stickstoff am Pumpenvakuum evakuiert, bis ein Druckminimum erreicht wurde. Anschließend wurde unter statischem Vakuum in einem lauwarmen Wasserbad aufgetaut. Unmittelbar danach wurde wieder eingefroren und erneut bis zum nächsten Druckminimum evakuiert. Die Prozedur wurde so lange wiederholt, bis beim Evakuieren kein Druckanstieg mehr festgestellt wurde (5-7 Zyklen). Das so entgaste Lösungsmittel wurde unmittelbar eingesetzt.

6.2 Instrumentelles

6.2.1 Säulenchromatographie

Die säulenchromatographischen Trennungen erfolgten automatisiert mit Hilfe eines MPLC-Systems CombiFlash® Rf+ von Teledyne Isco. Dazu wurde das zu trennende Gemisch gelöst, durch destillatives Entfernen des Lösemittels auf Flash-Kieselgel adsorbiert und zuletzt eine Kieselgel-Vorsäule gepackt. Zur Trennung des Gemisches kamen vorgefertigte Kieselgelsäulen zum Einsatz, die Teledyne in verschiedenen Kapazitäten verfügbar sind. Als Eluenten wurden standardmäßig Hexan/Ethylacetat sowie Dichlormethan/Methanol verwendet. Vorab wurde mit Hilfe von Dünnschicht-Chromatographie (DC-Platten von VWR, Kieselgel 60 F254) eine geeignete Zusammensetzung eines Lösemittel- Gemisches als Eluent ermittelt. Die Zusammensetzung des Eluenten wurde abhängig vom Trennproblem auch während der Trennung variiert. Das Eluat in diesem System wurde permanent während der Trennung mittels UV-Vis-Detektoren analysiert und diesbezüglich vollautomatisch in einzelne Fraktionen getrennt. Die einzelnen Fraktionen wurden dann mittels Dünnschicht-Chromatographie auf ausreichende Reinheit überprüft.

Die manuelle säulenchromatographische Trennung erfolgte mit Kieselgel 60 als stationäre Phase.

6.2.2 Analytik

6.2.2.1 NMR NMR-Messungen wurden mit Hilfe der Spektrometer Avance 300, Avance 500 oder Ascent 700 von Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen werden in [ppm] auf der ppm-Skala angegeben, die Kopplungskonstanten J in [Hz]. Als Referenz werden die chemischen Verschiebungen der Protonen der deuterierten Lösemittel verwendet.²⁶² Die Multiplizitäten werden abgekürzt: s (Singulett), d (Duplett), t (Triplett), dd (Duplett vom Duplett), dt (Duplett vom Triplett), hept (Septett), m (Multiplett).

6.2.2.2 IR IR-Messungen wurden mit Hilfe des FT-IR-Spektrometers Vektor 70 von Bruker vermessen. Dabei kamen entweder ein ATR-Probenkopf (Diamant-Kristall) oder KBR-Presslinge zum Einsatz. Die Lage der Schwingungsbanden wird in Wellenzahlen angegeben. Die Signalintensitäten werden wie folgt abgekürzt: vs (very strong), s (strong), m (middle), w (weak), br (broad). Alle gemessenen Spektren wurden mit den in OPUS enthaltenen Routinen Grundlinien-korrigiert.

6.2.2.3 Elementaranalyse Elementaranalysen (CHNS) wurden in der Analytik-Abteilung des Fachbereiches mit Hilfe des Gerätes vario Micro cube von Elementar Analysentechnik gemessen. Es wurde stets eine Doppelbestimmung durchgeführt, die erhaltenen Werte wurden gemittelt.

6.2.2.4 Fluoreszenz Fluoreszenz-Spektren wurden mit dem Spektrometer FP-8300 von Jasco aufgezeichnet. Als Küvetten kamen Quarz-Küvetten mit Septendeckel (Silikonseptum mit Teflonbeschichtung auf der medienberührenden Seite) von Hellma zum Einsatz (optische Weglänge 10 mm). Alle Proben wurden mit Lösemitteln mit Spektroskopie-Reinheit präpariert; mittels mehreren freeze-pump-thaw - Zyklen wurde die Proben anschließend entgast. Die Handhabung dieser Proben erfolgte unter strikter Inertatmosphäre. Die verwendeten Glasapparaturen sowie Küvetten wurden in einem eigenen KOH-Isopropanolbad vorgereinigt und mit der Reinigungslösung Hellmanex® III von Hellma Analytics nachbehandelt.

6.2.2.5 TCSPC Lumineszenz-Lebenszeiten wurde mit einem Horiba Ultima-01-DD (HORIBA Jobin Yvon GmbH) unter Anwendung der time-correlated single photon counting (TCSPC) Technik bestimmt. Die Probenvorbereitung erfolgte analog zu den Fluoreszenzmessungen. Während der Messung wurde die Probenkammer mit Stickstoff geflutet. Die Proben wurden bei 257 oder 302 nm (Horiba DeltaDiode-300 LED, 20 MHz, HORIBA Jobin Yvon GmbH) angeregt. Die Emission wurde am an diesem Gerät ermittelten Lumineszenz-Maximum aufgezeichnet. Der Schlitz wurde auf 32 nm eingestellt. Die Mes-

sungen erfolgten grundsätzlich im reverse-Modus unter Verwendung von 16384 Kanälen. Bei der hauptsächlich verwendeten Skala von 50 ns ergibt sich daraus beispielhaft eine Zeitauflösung von 3.1 ps pro Kanal. Die Datenanalyse erfolgte mit DAS6 6.8 von HORIBA Scientific. Die Güte der Fits wurde optisch und mit Hilfe von χ^2 bewertet.

6.2.2.6 UV-Vis UV-Vis-Proben wurden mit Hilfe des Zweistrahl-Spektrometers Lambda 45 von Perkin-Elmer vermessen. Die Proben wurden analog der im vorherigen Paragraph beschriebenen Methode präpariert, allerdings erfolgte die Probenvorbereitung an Luft. Durch zusätzliches Abwiegen des Lösemittels wurde die genaue Probenkonzentration ermittelt. Mit dem Gesetz von Lambert-Beer wurde dann der Extinktionskoeffizient bestimmt, der gegen die Wellenlänge oder -zahl aufgetragen wurde.

6.2.2.7 Elektrochemie Cyclovoltammetrie und Square-Wave-Voltammetrie wurde bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre in einer Leitsalzlösung (0.1 M $[(^tBu)_4N]PF_6$ in CH_3CN) gemessen. Die Probe wurde in einer typischen Konzentration von 0.001 mol/l eingesetzt. Als interner Standard wurde nach der Messung Ferrocen zugegeben. Alle Potentiale werden in Relation zum Redoxpaar Fc/Fc^+ angegeben. Grundsätzlich kamen zwei Geräte zum Einsatz:

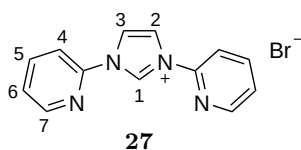
- PAR101 Potentiostat von Metrohm mit der Software NOVA Version 1.10.5 von Metrohm. Es handelt sich um eine Drei-Elektrodenanordnung: Pt-Arbeitselektrode (1 mm Durchmesser) oder Glassy Carbon-Arbeitselektrode (2mm Durchmesser), $Ag/0.01M AgNO_3$ Referenzelektrode und Platindraht-Gegenelektrode.
- CompactStat von Ivium Technologies mit der Software IviumSoft 2.698. Hier wurde die gleiche Elektroden-Anordnung verwendet.

6.2.2.8 Transiente Absorption Für experimentelle Details bezüglich der transienten Absorption siehe experimentelle Details in Kap. 4.7 und 4.8.

6.3 Synthesen

Das nachfolgende Kapitel fasst die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Synthesen samt der durchgeführten Charakterisierung zusammen, sofern sie nicht bereits in den Publikationen beschrieben worden sind.

6.3.1 Synthese der Liganden



6.3.1.1 1,3-Bis(2-pyridyl)imidazoliumbromid Die Synthese wurde abgewandelt auf Basis einer Vorschrift von Chen et al. unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt.²⁴³

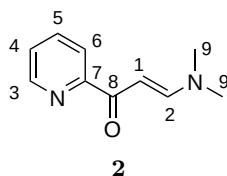
1-Methylimidazol (2.00 g, 24.28 mmol) und 2-Brompyridin (7.67 g, 48,56 mmol) wurden neat in einem Dreihalskolben (250 mL) gefüllt. Mit einem Heizpilz wurde die Mischung unter Rühren zum Sieden (190 °C) erhitzt. Über ein Quickfit wurde periodisch die Temperatur gemessen. Nach 6.5 Stunden wurde die Reaktion gestoppt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Rückstand mit Methanol / Aceton (80.0 mL / 20.0 mL) aufgenommen. Der Feststoff wurde abdekantiert und bis zur Gewichtskonstanz im Pumpenvakuum getrocknet. Die überstehende Lösung wurde eingedampft und erneut mit Methanol (20.0 mL) aufgenommen. Der Feststoff wurde durch Erhitzen in Lösung gebracht und anschließend durch Abkühlen mit flüssigem Stickstoff wieder ausgefällt. Diese zweite Fraktion wurde isoliert und ebenfalls im Vakuum getrocknet. Das Produkt **27** wurde als brauner Feststoff isoliert (61 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 12.61 (t, J = 1.5 Hz, 1H, 1-H), 9.33 (d, J = 8.3 Hz, 2H, 4-H), 8.59 – 8.53 (m, 2H, 7-H), 8.49 (d, J = 1.5 Hz, 2H, 2-H), 8.15 (ddd, J = 8.3, 7.6, 1.8 Hz, 2H, 5-H), 7.51 (ddd, J = 7.5, 4.8, 0.7 Hz, 2H, 6-H) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 148.80 (7-C), 145.85 (5-C), 140.98 (1-C), 125.63 (6-C), 119.00 (2-C), 116.38 (4-C) ppm.

CHN-Analyse: Theorie: C = 51.50 %, H = 3.66 %, N = 18.48 %; Messung: C = 51.72 %, H = 3.80 %, N = 18.52 %.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3433 (w), 3392 (w), 1597 (s), 1537(s), 1476 (s), 1447 (s), 1300 (s), 1280 (s), 1264 (s), 1242 (s), 1102 (m), 1094 (m), 994 (m), 960 (m), 805 (s), 788 (s), 772 (s), 745 (s), 623 (m), 614 (m).



6.3.1.2 (E)-3-(dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-one Die Synthese wurde abgewandelt auf Basis einer Vorschrift von Bejan et al.^{212,263}

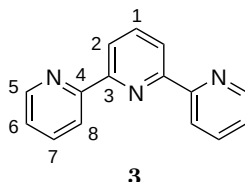
2-Acetylpyridin (4.90 g, 40.00 mmol) und N,N-Dimethylformamiddimethylacetal (4.77 g, 40.00 mmol) wurden für 6 h zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und die braunschwarze Suspension abfiltriert. Anschließend wurde der Feststoff mit Pentan (25.0 mL) und danach mit einer Mischung aus Pentan und Diethylether (2:1, 40.0 mL) gewaschen. Das gelbliche Produkt **2** wurde im Vakuum getrocknet (70 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.55 (ddd, J = 4.8, 1.8, 0.9 Hz, 1H, 3-H), 8.06 (dt, J = 7.9, 1.1 Hz, 1H, 6-H), 7.83 (d, J = 12.7, 1H, 2-H), 7.71 (td, J = 7.7, 1.8, 1H, 5-H), 7.28 (ddd, J = 7.5, 4.7, 1.3, 1H, 4-H), 6.38 (d, J = 12.7, 1H, 1-H), 3.08 (s, 3H, N-CH₃), 2.90 (s, 3H, N-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 186.82 (8-C), 156.24 (7-C), 154.65 (2-C), 148.22 (3-C), 136.63 (5-C), 125.32 (4-C), 121.95 (6-C), 91.21 (1-C), 45.03 (9-C), 37.40 (9-C).

CHN-Analyse: Theorie: C = 68.16 %, H = 6.86 %, N = 15.90 %; Messung: C = 68.01 %, H = 6.70 %, N = 15.80 %.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1634 (s), 1565 (m), 1405 (s), 1357 (s), 1284 (s), 1128 (s), 1062 (s), 1039 (s), 901 (m), 770 (s), 749 (s), 693 (s), 678 (s).



6.3.1.3 2,2':6',2''-Terpyridin Die Reaktion wurde nach einer Literaturvorschrift von Jameson et al. durchgeführt.²¹⁰

Die Reaktion wird unter einer Schutzgasatmosphäre in getrocknetem THF durchgeführt. Ammoniumacetat wird für 2 h im Vakuum getrocknet. Kaliumtertbutanolat (5.09 g, 45.40

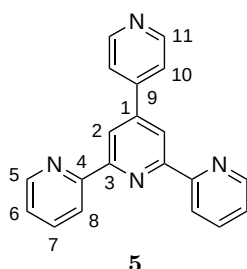
mmol) wurde in THF (110 mL) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde 2-Acetylpyridin (2.75 g, 22.70 mmol) gegeben. Die Lösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde β -(Dimethylamino)vinyl-2-pyridylketon (4.00 g, 22.70 mmol, **2**) zugegeben und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde mit Ammoniumacetat (17.5 g, 227.0 mmol) suspendiert in Eisessig (60.0 mL) versetzt. Innerhalb von etwa 2 Stunden wurde erst THF destillativ entfernt. Das restliche Lösemittel wurde dann am Rotationsverdampfer destillativ entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser (110 mL) versetzt und Natriumcarbonat zugefügt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden konnte. Es wurde mit DCM (3 x 60.0 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel destillativ entfernt. Das entstandene Öl wurde in Toluol (45.0 mL) aufgenommen und über Celite abfiltriert. Das Filtrat wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, kurze, schmale Säule). Zuletzt erfolgte eine Kristallisation aus Hexan. Das Produkt **3** wurde als farbloser Feststoff (38 %) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.70 (ddd, J = 4.8, 1.8, 0.9, 2H, 5-H), 8.62 (dt, J = 8.0, 1.1, 2H, 8-H), 8.46 (d, J = 7.8, 2H, 2-H), 7.95 (t, J = 7.8, 1H, 1-H), 7.84 (ddd, J = 8.0, 7.5, 1.8, 2H, 7-H), 7.32 (ddd, J = 7.5, 4.8, 1.2, 2H, 6-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): δ = 156.43 (4-C), 155.52 (3-C), 149.28 (5-C), 138.02 (1-C), 136.96 (7-C), 123.86 (6-C), 121.30 (8-C), 121.14 (2-C) ppm.

CHN-Analyse: Theorie: C = 77.23 %, H = 4.75 %, N = 18.01 %; Messung: C = 76.81 %, H = 4.98 %, N = 17.89 %.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3051 (s), 1581 (m), 1560 (s), 1468 (m), 1454 (m), 1420 (s), 1263 (m), 1100 (m), 1062 (m), 1037 (m), 998 (m), 758 (s), 655 (m), 641 (m), 621 (m).



6.3.1.4 4'-Pyridyl-2,2':6',2''-Terpyridin Die Reaktion wurde ähnlich einer Vorschrift von Wang et al. durchgeführt.²¹³

2-Acetylpyridin (8.97 mL, 80.00 mmol) wurde vorgelegt und in Ethanol (200 mL) gelöst. 4-Pyridincarboxaldehyd (3.76 mL, 40.00 mmol) wurde zugegeben. KOH (6.17 g, 110.0

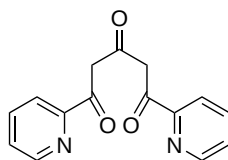
mmol) wurde in die Reaktionsmischung gegeben, gefolgt von wässriger Ammoniaklösung (25 %, 116 mL). Die Mischung wurde anschließend bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Die grüne Mischung wurde dann für weitere 24 h bei 0 °C aufbewahrt. Der dann ausgefallene weiße Feststoff wurde abfiltriert und solange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat klar war. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (**5**, 3.66 g, 11.80 mmol, 30 %) isoliert.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.78 – 8.75 (m, 4H, H-2, H-10), 8.73 (ddd, J = 4.8, 1.8, 0.9 Hz, 2H, H-5), 8.67 (dt, J = 8.0, 1.1 Hz, 2H, H-8), 7.88 (ddd, J = 8.0, 7.5, 1.8 Hz, 2H, H-7), 7.80 – 7.73 (m, 2H, H-11), 7.37 (ddd, J = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H, H-6) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 156.58 (C-3), 155.92 (C-4), 150.72 (C-10), 149.36 (C-5), 147.66 (C-9), 146.13 (C-1), 137.09 (C-7), 124.23 (C-6), 121.84 (C-11), 121.51 (C-8), 118.82 (C-2) ppm.

CHN-Analyse: Theorie: C = 77.40 %, H = 4.55 %, N = 18.05 %; Messung: C = 77.08 %, H = 4.75 %, N = 17.95 %.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1580 (s), 1563 (m), 1536 (m), 1469 (s), 1391 (s), 1265 (w), 1070 (w), 1041 (w), 998 (ww), 985 (w), 901 (m), 830 (m), 790 (vs), 750 (s), 735 (m), 655 (m), 616 (s).

**7**

6.3.1.5 1,5-Bis-(2'-Pyridyl)-1,3,5-tricarbonylpentan Die Reaktion wurde nach einer Literaturvorschrift von Schubert et al. durchgeführt.²¹⁵

Aceton (2.20 mL, 30.00 mmol) wurde in THF (30.0 mL) vorgelegt und langsam zu einer Lösung aus Natriumhydrid (1.80 g, 75.00 mmol) und Ethylpicolinat (**6**, 8.31 g, 55.00 mmol) in THF (100 mL) getropft. Es wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis eine heftige Reaktion (Gasentwicklung!) abgeklungen war. Es wurde für 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösemittel destillativ entfernt und die braune Paste in Wasser (250 mL) gelöst. Es wurde über Celite abfiltriert und mit Essigsäure neutralisiert. Es bildete sich ein gelber Feststoff, der abfiltriert und dann mit Chloroform (100 mL) extrahiert wurde. Das Lösemittel der organischen Phase wurde destillativ entfernt. Nach dem Lösen des Rohprodukts in einer minimalen Menge heißem Ethanol wurde bei 0°C kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde zuletzt mit

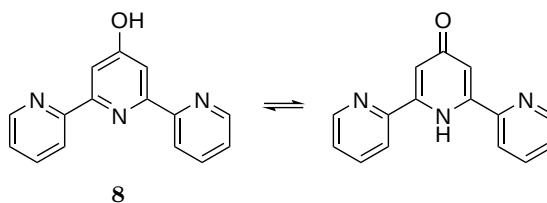
Pentan gewaschen, somit von eingeschlossenem Ethanol befreit und dann im Pumpenvakuum getrocknet. Das Produkt **7** wurde als gelber Feststoff erhalten (40 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.72 – 8.63 (m, 2H), 8.08 (ddt, J = 16.5, 7.9, 1.1 Hz, 0.82H), 8.00 (dt, J = 7.9, 1.1 Hz, 1.17H), 7.89 – 7.78 (m, 2H), 7.48 (ddd, J = 7.5, 4.7, 1.2 Hz, 0.39H), 7.43 – 7.34 (m, 1.57H), 6.96 (s, 0.14H), 6.79 (s, 1.18H), 4.51 (0.14 H), 4.43 (s, 0.75H) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): Das Produkt enthält eine Vielzahl von Tautomeren, siehe Spektrum im Anhang.

CHN-Analyse: Theorie: C = 67.16 %, H = 4.51 %, N = 10.44 %; Messung: C = 67.63 %, H = 4.83 %, N = 10.48 %.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1604 (s), 1575 (m), 1560 (vs), 1445 (s), 1373 (s), 1268 (s), 1234 (m), 1144 (vs), 1084 (s), 993 (m), 982 (s), 883 (w), 864 (m), 837 (s), 787 (vs), 736 (s), 673 (m), 647 (m).



6.3.1.6 4'-Hydroxy-2,2':6',2''-Terpyridin Die Reaktion ähnlich einer Vorschrift von Constable et al. bzw. Schubert et al. durchgeführt.^{215,217}

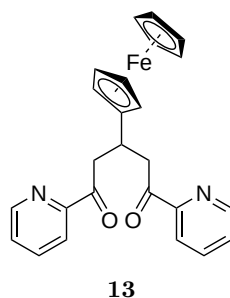
Eine Lösung aus **7** (1.18 g, 7.460 mmol) und Ammoniumacetat (2.60 g, 51.90 mmol) in Ethanol (60.0 mL) wurde für 6 h zum Sieden erhitzt. Die kondensieren Lösungsmitteldämpfe wurden mit einem Soxhlet-Extraktor (Molsieb 3 Å) von Wasser befreit. Die dunkelbraune Lösung wurde abgekühlt, wobei ein Feststoff aus der Reaktionsmischung ausfiel. Dieser wurde isoliert und mit Diethylether gewaschen. Anschließend erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung (DCM/Methanol). Das so isolierte Rohprodukt wurde zuletzt mit Pentan gewaschen, wobei **8** als leicht gelblicher Feststoff isoliert wurde (26 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 11.93 (s, 1H), 8.92 – 8.66 (m, 2H), 7.92 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.88 (td, J = 7.7, 1.7 Hz, 2H), 7.43 (ddd, J = 7.3, 4.8, 1.3 Hz, 2H), 7.07 (s, 2H) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): 149.62, 149.06, 144.31, 137.72, 125.15, 120.49, 113.99 ppm (keine weiteren Signale gefunden).

CHN-Analyse: Theorie (**8** + H₂O): C = 67.41%, H = 4.90%, N = 15.72%; Messung: C = 67.13 %, H = 4.91 %, N = 15.60%.

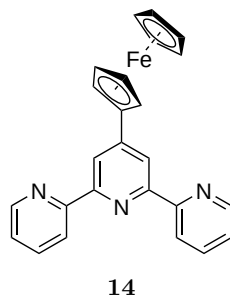
IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3290 (m), 3068 (w), 1687 (m), 1630 (w), 1582 (w), 1570 (s), 1510 (m), 1472 (m), 1429 (m), 1360 (m), 1293 (m), 1156 (m), 1082 (m), 1062 (w), 1005 (m), 994 (vs), 882 (s), 779 (vs), 715 (s), 697 (m).



6.3.1.7 3-Ferrocenyl-1,5-bis(2-pyridyl)pentan-1,5-dion Die Reaktion wurde nach einer Literaturvorschrift von Constable et al. durchgeführt.²²¹

12 (1.07 g, 5.000 mmol) und **1** (1.51 g, 12.50 mmol, 2.5 eq.) wurden zu einer Mischung aus Ethanol (75 mL) und wässriger NaOH-Lösung (15.0 mL, 2.00 mol/L). Die Lösung wurde für 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Der orange-rote Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser (100 mL) und Ethanol (50.0 mL) gewaschen und anschließend im Pumpenvakuum getrocknet. **13** wurde als orange-brauner Feststoff (76 %) erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.70 – 8.58 (m, 2H), 8.00 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.80 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.51 – 7.37 (m, 2H), 4.19 (s, 7H) 4.05 (s, 2H), 3.91 (s, 1H), 3.76 (dd, J = 16.7, 5.2 Hz, 2H), 3.51 (dd, J = 16.6, 7.9 Hz, 2H) ppm.



6.3.1.8 4'-Ferrocenyl-2,2':6',2''-terpyridin Die Reaktion wurde nach einer Literaturvorschrift von Constable et al. durchgeführt.²²¹

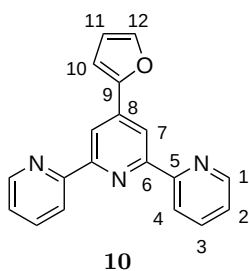
13 (600 mg, 1.370 mmol) und Ammoniumacetat (10.6 g, 137.0 mmol) wurden in Ethanol (20.0 mL) für 2 h zum Sieden erhitzt. Die dunkle Lösung wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, wobei ein oranger Feststoff auskristallisierte. Dieser wurde abfiltriert, zweimal mit Wasser und dann mit Ethanol gewaschen. Die vereinigten Waschphasen wurden mit dem Filtrat vereinigt und es wurde Wasser (15.0 mL) zugefügt. Der ausgefallene orange Feststoff wurde ebenfalls isoliert. Die vereinigten Produktphasen wurden im Pumpenvakuum getrocknet (**14**, 35 - 68 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.75 (d, J = 4.9 Hz, 2H), 8.66 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 8.54 (s, 2H), 8.01 – 7.79 (m, 2H), 7.34 (dd, J = 7.4, 4.9 Hz, 2H), 5.11 – 4.97 (m, 2H), 4.63 – 4.38 (m, 2H), 4.10 (s, 5H) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 156.69, 155.52, 150.90, 149.25, 136.94, 123.81, 121.50, 117.86, 81.80, 70.33, 70.15, 67.58 ppm.

CHN-Analyse: Theorie: C = 71.96 %, H = 4.59 %, N = 10.07 %; Messung: C = 71.58 %, H = 4.84 %, N = 9.94 %.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1582 (m), 1547 (m), 1465 (m), 1407 (s), 1102 (w), 787 (s), 738 (m), 670 (w).



6.3.1.9 4'-(2-Furyl)-2,2':6',2''-Terpyridin Die Reaktion wurde nach einer Literaturvorschrift von Husson et al. durchgeführt.²²⁰

2-Acetylpyridin (4.85 g, 4.49 mL, 40.00 mmol) wurde vorgelegt und in Ethanol (100 mL) gelöst. 2-Furancarboxaldehyd (1.92 g, 1.66 mL, 20.00 mmol) wurde zugegeben. KOH (3.08 g, 54.90 mmol) wurde in die Reaktionsmischung gegeben. Anschließend wurde wässrige Ammoniaklösung (25 %, 57.9 mL, 376.0 mmol) hinzugefügt. Die Mischung wurde für 24 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann mit HCl auf pH = 5 eingestellt, das Rohprodukt wurde anschließend abfiltriert und mit kaltem Ethanol (50 %) gewaschen. **10**

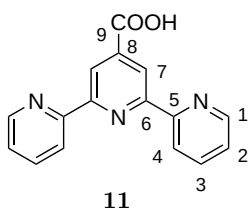
wurde nach Trocknen im Vakuum als farbloser Feststoff erhalten (47 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.74 (ddd, J = 4.7, 1.8, 0.9 Hz, 2H, 1-H), 8.72 (s, 2H, 7-H), 8.64 (dt, J = 7.9, 1.1 Hz, 2H, 4-H), 7.86 (td, J = 7.7, 1.8 Hz, 2H, 3-H), 7.59 (dd, J = 1.7, 0.7 Hz, 1H, 12-H), 7.34 (ddd, J = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H, 2-H), 7.11 (dd, J = 3.4, 0.8 Hz, 1H, 10-H), 6.56 (dd, J = 3.4, 1.8 Hz, 1H, 11-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): δ = 156.32 (5-C), 156.14 (6-C), 152.16 (9-C), 149.29 (1-C), 143.81 (12-C), 139.70 (8-C), 136.95 (3-C), 123.97 (2-C), 121.41 (4-C), 115.31 (7-C), 112.23 (11-C), 109.26 (10-C) ppm.

CHN-Analyse: Theorie: C = 76.24 %, H = 4.83 %, N = 14.04 %; Messung: C = 76.07 %, H = 4.38 %, N = 13.96 %.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1609 (m), 1588 (m), 1564 (m), 1477 (w), 1465 (m), 1411 (m), 1402 (m), 1256 (w), 1268 (w), 1118 (w), 1094 (w), 1041 (w), 1015 (m), 988 (m), 885 (m), 810 (vw), 786 (s), 778 (m), 728 (s), 674 (m), 658 (m), 621 (m).



6.3.1.10 4'-(Carboxy)-2,2':6'2''-Terpyridin Die Reaktion wurde nach einer Literaturvorschrift von Husson et al. durchgeführt.²²⁰

10 (2.00 g, 6.680 mmol) wurde vorgelegt und mit H_2O (110 mL) versetzt. Mit KOH wurde auf pH = 10 eingestellt. Es wurde KMnO_4 (4.22 g, 26.70 mmol) zugegeben und für 3 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung über Celite filtriert. Das Filtrat wurde mit HCl auf pH = 5 eingestellt, sodass ein farbloser Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral war. **11** wurde als farbloser Feststoff (47 %) erhalten.

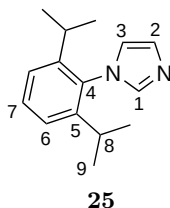
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO): δ = 8.86 (s, 2H, H-7), 8.76 (ddd, J = 4.7, 1.8, 0.9 Hz, 2H, H-1), 8.64 (dt, J = 8.0, 1.1 Hz, 2H, H-4), 8.03 (td, J = 7.7, 1.8 Hz, 2H, H-3), 7.53 (ddd, J = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H, H-2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, DMSO): δ = 166.06 (C-9), 156.04 (C-6), 154.28 (C-5), 149.48 (C-1), 140.77 (C-8), 137.54 (C-3), 124.77 (C-2), 120.86 (C-4), 119.61 (C-7) ppm.

CHN-Analyse: Theorie: C = 69.31 %, H = 4.00 %, N = 15.15 %; Messung: C = 67.22

%, H = 4.17 %, N = 14.63 %.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1699 (m), 1558 (m), 1587 (m), 1468 (m), 1442 (w), 1395 (s), 1278 (m), 1237 (s), 1216 (s), 1069 (m), 1011 (m), 920 (m), 795 (m), 761 (vs), 743 (s), 731 (s), 718 (s), 664 (m), 656 (m).



6.3.1.11 2,6-Diisopropylphenylimidazol Die Reaktion wurde nach einer Literaturvorschrift von Liu et al. durchgeführt.²⁴¹

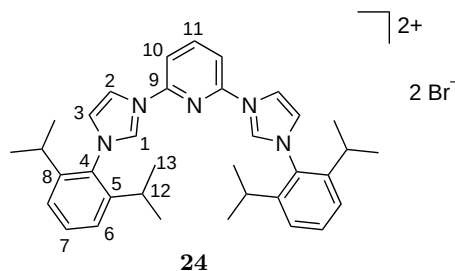
2,6-Diisopropylanilin (42.1 mL, 0.223 mol) und Glyoxal-Lösung (40 %, 25.6 mL, 0.223 mol) wurden in Methanol (100 mL) für 15 h gerührt. Die gelbe Mischung wurde dann mit Methanol (600 mL) verdünnt. Es wurde Ammoniumchlorid (23.9 g, 0.446 mol) und Formaldehyd-Lösung (37 %, 33.4 mL, 0.446 mol) zugegeben und die Mischung wurde für 1 h refluxiert. Zu der dann klaren braunen Lösung wurde Phosphorsäure (85 %, 28.0 mL) zugegeben. Die Mischung wurde für weitere 4-8 h refluxiert, bis mittels DC kein Edukt mehr nachweisbar war. Nach dem Abkühlen wurde das Lösemittel destillativ entfernt. Der Rückstand wurde auf Eis (600 g) und mit KOH (40 %) bis pH = 9 versetzt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 300 mL) extrahiert. Das Rohprodukt wurde mit Pentan/Ethylacetat = 3/1 säulenchromatographisch aufgereinigt.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.44 (t, J = 1.1 Hz, 1H, 1-H), 7.41 (t, J = 7.8 Hz, 1H, 7-H), 7.23 (d, J = 7.8 Hz, 2H, 6-H), 7.22 (t, J = 1.1 Hz, 1H, 3-H), 6.92 (t, J = 1.3 Hz, 1H, 2-H), 2.39 (hept, J = 6.8 Hz, 2H, 8-H), 1.11 (d, J = 6.9 Hz, 12H, 9-H) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 146.60 (5-C), 138.55 (1-C), 132.94 (4-C), 129.86 (7-C), 129.44 (3-C), 123.81 (6-C), 121.61 (2-C), 28.16 (8-C), 24.48 (9-C), 24.40 (9-C). ppm.

CHN-Analyse: Theorie: C = 78.90 %, H = 8.83 %, N = 12.27 %; Messung: C = 77.74 %, H = 8.64 %, N = 11.92 %.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2964 (s), 2869 (m), 1460 (s), 1383 (s), 1363 (s), 1324 (m), 1304 (m), 1169 (m), 1067 (m), 1000 (m), 974 (m), 908 (w), 843 (m), 812 (s), 769 (m), 669 (m).



6.3.1.12 2,6-Bis[3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium]pyridine (L1-H) Die Reaktion wurde basierend auf einer Literaturvorschrift von Danopoulos et al. durchgeführt.²⁴⁰

2,6-Dibrompyridin (1.25 g, 5.280 mmol) und 2,6-Diisopropylphenylimidazol (**25**, 2.65 g, 11.60 mmol) wurden neat in einem Bördelkappen-Vial vorgelegt. Das Vial wurde unter Vakuum in einem Aluminiumblock (siehe Kap. 6.1) bei 160 °C so lange unter Rühren erhitzt, bis ein schwarzer Feststoff entstanden war. Nach dem Abkühlen wurde dieser Rückstand in DCM aufgenommen und unter Rühren in eine große Menge Diethylether getropft. **24** fiel dabei als farbloser Feststoff aus, der nach Abfiltrieren im Pumpenvakuum getrocknet wurde. Das Produkt **24** wurde als farbloser Feststoff (1.04 g, 1.50 mmol, 68 %) isoliert.

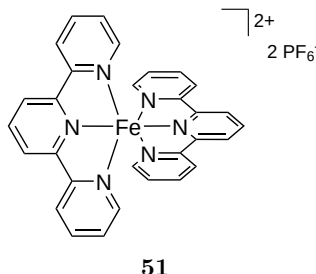
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 12.13 (t, J = 1.6 Hz, 2H, 1-H), 9.97 (t, J = 1.9 Hz, 2H, 2/3-H), 9.14 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 10-H), 8.26 (t, J = 8.2 Hz, 1H, 11-H), 7.51 (t, J = 7.9 Hz, 2H, 7-H), 7.33 – 7.31 (m, 2H, 6-H), 7.29 (d, J = 7.9 Hz, 2H, 2/3-H), 2.45 – 2.35 (m, 4H, 12-H), 1.26 (d, J = 6.8 Hz, 12H, 13-H), 1.14 (d, J = 6.8 Hz, 12H, 13-H) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 145.64 (9-C), 145.07 (11-C), 145.00 (5-C), 138.35 (1-C), 132.17 (7-C), 130.15 (), 125.65 (6-C), 124.78 (2/3-C), 122.29 (2/3-C), 117.51 (10-C), 28.99 (12-C), 24.37 (13-C), 24.30 (13-C) ppm.

CHN-Analyse (24 + 3 H₂O): Theorie: C = 56.23 %, H = 6.61 %, N = 9.37 %; Messung: C = 56.79 %, H = 6.39 %, N = 9.37 %.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963 (m), 2929 (w), 2869 (w), 1610 (m), 1527 (s), 1463 (s), 1328 (w), 1253 (m), 1223 (m), 1108 (w), 1061 (m), 997 (w), 805 (s), 759 (s), 671 (w).

6.3.2 Synthese der Komplexe



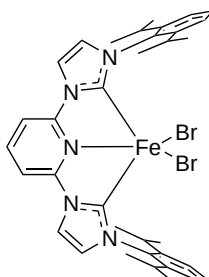
6.3.2.1 [Fe(terpy)₂][PF₆]₂ Zu FeBr₂ (**28**, 185.0 mg, 0.857 mmol) und Terpyridin (**3**) (400.0 mg, 1.710 mmol) wurde H₂O (20.0 mL) gegeben. Die Lösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Kaliumhexafluorophosphat (4 eq.) in Wasser (6.00 mL) wurde zugetropft und die Mischung wurde für weitere 30 min gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser (15.0 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde in Aceton gelöst und erneut filtriert. Das Lösemittel wurde zuletzt im Vakuum entfernt. Das Produkt **51** wurde als violetter Feststoff isoliert (87 %).

¹H-NMR (500 MHz, Acetonitril-d₃): δ = 8.90 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.68 (dd, J = 8.4, 7.8 Hz, 1H), 8.46 (dt, J = 8.0, 1.1 Hz, 2H), 7.90 – 7.83 (m, 2H), 7.06 (dt, J = 4.8, 1.0 Hz, 4H) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, Acetonitril-d₃): δ = 161.27, 158.81, 154.06, 139.74, 138.99, 128.33, 124.75, 124.67 ppm.

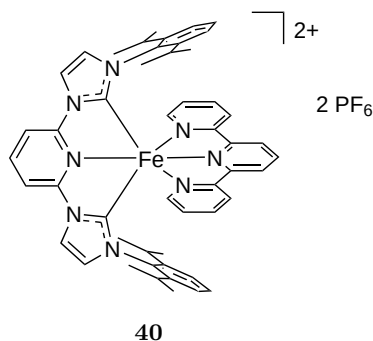
HRMS (ESI) m/z 261.0551 0.5 [M – 2PF₆]²⁺ (calcd for C₃₀H₂₂FeN₆ 522.1255).

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3116 (vw), 3093 (vw), 1604 (w), 1449 (m), 1396 (w), 826 (vs), 765 (s).



6.3.2.2 Fe[L1]Br₂ Die Synthese wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift von Danopoulos et al. durchgeführt.²⁵²

L1-H (**24**, 907.0 mg, 1.31 mmol) wurde in THF (30.0 mL) suspendiert und die Mischung wurde auf -80 °C abgekühlt. Eine Lösung von Fe(N(SiMe₃)₂)THF (**29**, 587.0 mg, 1.31 mmol) oder analog **30** (0.5 eq.) in THF (10.0 mL) wurde tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Die violette Suspension wurde gegebenenfalls filtriert und der Rückstand wurde in diesem Fall mit THF (5.00 mL) nachgewaschen. Die intensiv violett gefärbte Lösung wurde direkt ohne weitere Charakterisierung für Folgereaktionen eingesetzt.



6.3.2.3 [FeL1(terpy)][PF₆]₂, Allgemeine Arbeitsvorschrift A Zu einer Lösung von **34** (431.0 mg, 0.577 mmol) in THF (20.0 mL) wurde **3** (133.0 mg, 0.577 mmol) in THF (5.00 mL) getropft. Die Suspension wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde dann im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (20.0 mL) aufgenommen, für 30 min gerührt und abfiltriert. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser nachgewaschen. Anschließend wurde langsam KPF₆ (4 eq.) hinzugefügt. Die Suspension wurde nach 30 min Rühren abfiltriert. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat erneut farbig wurde (ca. 20.0 mL). Das Rohprodukt wurde im Vakuum getrocknet, mit DCM aufgenommen und durch Zugabe von Diethylether als violetter Feststoff kristallisiert (79 %).

¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-d₂): δ = 8.68 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 8.32 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 8.28 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.06 (dt, J = 8.0, 1.1 Hz, 2H), 7.89 (td, J = 7.7, 1.4 Hz, 2H), 7.70 – 7.64 (m, 2H), 7.58 (dd, J = 8.6, 7.3 Hz, 1H), 7.25 (ddd, J = 7.3, 5.6, 1.3 Hz, 2H), 7.19 – 7.12 (m, 4H), 6.96 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 6.83 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 0.76 (hept, J = 6.5 Hz, 4H), 0.63 (d, J = 6.6 Hz, 12H), 0.59 (d, J = 6.6 Hz, 12H) ppm.

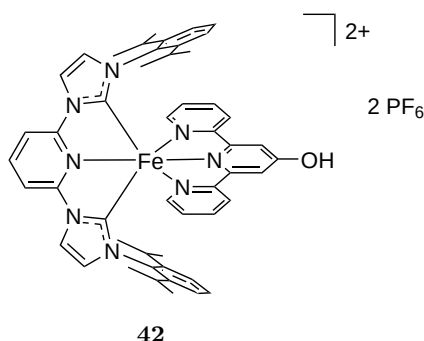
¹³C-NMR (125.7 MHz, Dichlormethan-d₂): δ = 197.74, 157.57, 156.82, 155.92, 152.42,

145.13, 143.32, 137.41, 134.95, 133.74, 131.37, 131.27, 127.75, 124.83, 124.17, 121.06, 117.95, 108.99, 27.91, 26.76, 23.59 ppm.

^{31}P -NMR (202.46 MHz, Dichlormethan- d_2): $\delta = 144.17$ ppm.

HRMS (ESI) m/z 410.1845 0.5 $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{2+}$ (calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{FeN}_8$ 820.3664).

IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2966 (vw), 2943 (vw), 1626 (vw), 1493 (w), 1465 (w), 1410 (w), 1389 (w), 1366 (w), 1286 (w), 1272 (w), 1121 (w), 835 (s), 802 (m), 754 (m), 706 (m).



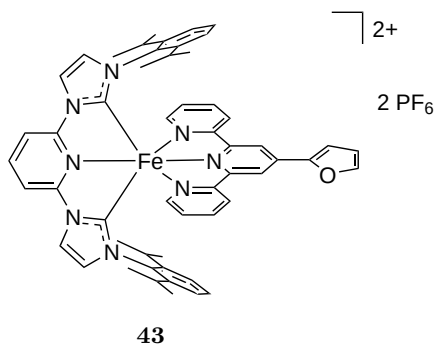
6.3.2.4 [FeL1(OH-terpy)][PF₆]₂ **42** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt. Bei der Synthese wurde auch der homoleptische Komplex $[\text{Fe}(\text{OH-terpy})_2] \cdot [\text{PF}_6]_2$ (**52**) gebildet. Die Abtrennung erfolgte durch Herauslösen von **42** aus der Produktmischung mit DCM. (**52**) ist dagegen nur gut in Aceton löslich. Das Produkt **42** wurde nach Kristallisation aus DCM/Diethylether als violetter Feststoff erhalten (35 %).

^1H -NMR (500 MHz, Dichlormethan- d_2): $\delta = 8.63$ (t, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.25 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H), 8.19 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.96 – 7.89 (m, 2H), 7.82 (td, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 2H), 7.34 (s, 2H), 7.27 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.16 (ddd, $J = 7.3, 5.6, 1.4$ Hz, 2H), 7.09 – 7.03 (m, 2H), 7.00 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H), 6.91 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H), 0.78 (h, $J = 6.4$ Hz, 4H), 0.64 (d, $J = 6.6$ Hz, 12H), 0.61 (d, $J = 6.6$ Hz, 12H) ppm.

^{13}C -NMR (125.7 MHz, Dichlormethan- d_2): $\delta = 199.00, 157.40, 157.18, 156.61, 152.46, 145.10, 142.44, 137.25, 133.92, 131.28, 131.21, 127.34, 124.76, 124.36, 117.53, 110.70, 108.48, 28.00, 26.85, 23.60$ ppm.

HRMS (ESI) m/z 418.1799 0.5 $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{2+}$ (calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{FeN}_8\text{O}$ 836.3598).

IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1621 (w), 1493 (w), 1475 (w), 1427 (w), 1410 (w), 1252 (w), 1284 (w), 1271 (w), 1386 (w), 1367 (w), 1218 (w), 832 (s), 787 (w), 757 (w), 738 (w), 703 (w).



6.3.2.5 [FeL1(Furyl-terpy)][PF₆]₂ **43** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt. Das Produkt wurde als violetter Feststoff erhalten (74 %).

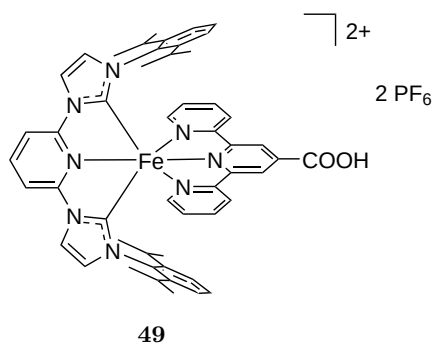
¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-d₂): δ = 8.68 (t, J = 8.3 Hz, 1H), 8.29 (d, J = 2.1 Hz, 2H), 8.25 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.13 (ddd, J = 8.0, 1.4, 0.8 Hz, 2H), 7.89 (td, J = 7.8, 1.4 Hz, 2H), 7.81 (s, 2H), 7.76 (dd, J = 1.8, 0.7 Hz, 1H), 7.28 (dd, J = 3.5, 0.7 Hz, 1H), 7.25 (ddd, J = 7.5, 5.6, 1.3 Hz, 2H), 7.14 (ddd, J = 5.6, 1.4, 0.7 Hz, 2H), 7.02 – 6.94 (m, 4H), 6.82 – 6.74 (m, 5H), 0.77 (h, J = 6.6 Hz, 4H), 0.64 (d, J = 6.6 Hz, 12H), 0.60 (d, J = 6.6 Hz, 12H).

¹³C-NMR (125.7 MHz, Dichlormethan-d₂): δ = 198.40, 157.48, 156.84, 155.98, 152.50, 150.23, 145.88, 145.32, 143.27, 137.46, 136.93, 133.90, 131.27, 130.88, 127.82, 124.87, 124.11, 117.94, 114.92, 113.81, 111.98, 109.00, 27.99, 26.85, 23.54.

³¹P-NMR (202 MHz, Dichlormethan-d₂): δ = -144.18 (hept).

HRMS (ESI) m/z 443.1903 0.5 [$M - 2PF_6$]²⁺ (calcd for C₅₄H₅₄FeON₈ 886.3770).

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1721 (w), 1583 (w), 1620 (m), 1486 (s), 1435 (w), 1406 (w), 1270 (m), 1250 (w), 1023 (w), 1118 (w), 1085 (w), 881 (w), 831 (vs), 788 (s), 732 (w), 705 (w).

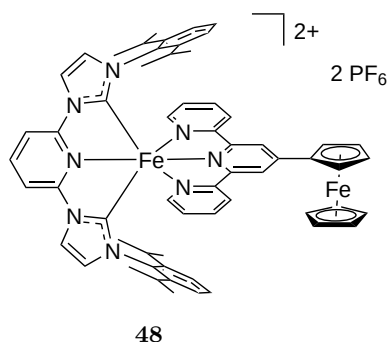


6.3.2.6 [FeL1(Carboxyl-terpy)][PF₆]₂ 49 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt. Das Produkt wurde als violetter Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD): δ = 8.72 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 8.64 (d, J = 2.1 Hz, 2H), 8.49 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.43 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.35 (s, 2H), 7.97 (td, J = 7.6, 1.6 Hz, 2H), 7.44 (d, J = 2.1 Hz, 2H), 7.29 (ddd, J = 7.2, 5.6, 1.2 Hz, 2H), 7.25 (dd, J = 5.7, 1.4 Hz, 2H), 7.13 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 6.85 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 0.79 (hept, J = 6.3 Hz, 4H), 0.68 (d, J = 6.5 Hz, 12H), 0.61 (d, J = 6.5 Hz, 12H).

¹³C-NMR (125.7 MHz, CD₃OD): δ = 198.78, 158.94, 158.09, 156.75, 152.71, 146.01, 143.94, 138.36, 134.89, 132.84, 131.52, 128.13, 126.54, 124.69, 121.54, 118.68, 109.59, 28.59, 26.70, 23.81 (keine weiteren Signale gefunden).

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2965 (w), 2929 (w), 2871 (w), 2360 (w), 2341 (w), 1626 (w), 1483 (), 1412 (), 1461 (), 1387 (), 1366 (m), 1270 (m), 833 (s), 780 (m), 758 (m), 739 (m), 703 (m).



6.3.2.7 [FeL1(Fc-terpy)][PF₆]₂ 48 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt. Das Produkt wurde als violetter Feststoff erhalten (75 %).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆): δ = 8.82 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 8.79 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 8.66 (dt, J = 8.0, 1.1 Hz, 2H), 8.58 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.27 (s, 2H), 8.08 (td, J = 7.7, 1.4 Hz, 2H), 7.53 – 7.46 (m, 4H), 7.32 (ddd, J = 7.2, 5.6, 1.3 Hz, 2H), 7.09 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 6.95 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 5.06 (t, J = 1.9 Hz, 2H), 4.67 (t, J = 1.9 Hz, 2H), 4.25 (s, 2H, 5H), 0.97 (hept, J = 6.5 Hz, 4H), 0.75 (d, J = 6.6 Hz, 12H), 0.63 (d, J = 6.7 Hz, 12H).

¹³C-NMR (125.7 MHz, Aceton-d₆): δ = 198.62, 157.94, 157.73, 156.88, 153.30, 150.63, 145.74, 142.82, 137.75, 134.99, 132.39, 131.35, 127.56, 125.68, 124.40, 119.12, 118.64, 109.19, 81.60, 71.95, 70.99, 70.98, 68.69, 28.13, 26.51, 23.93..

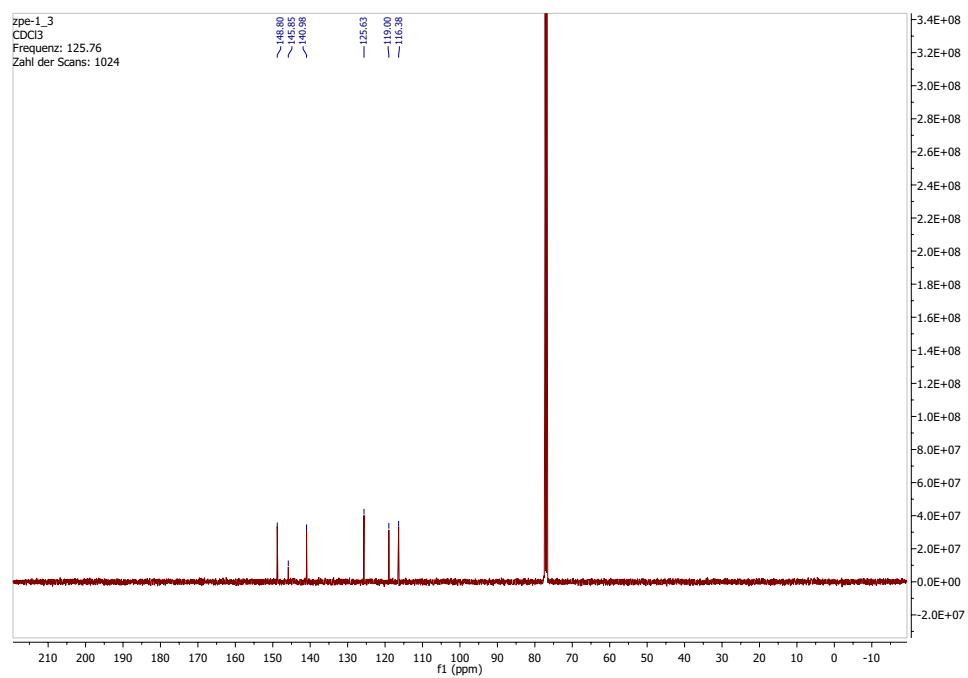
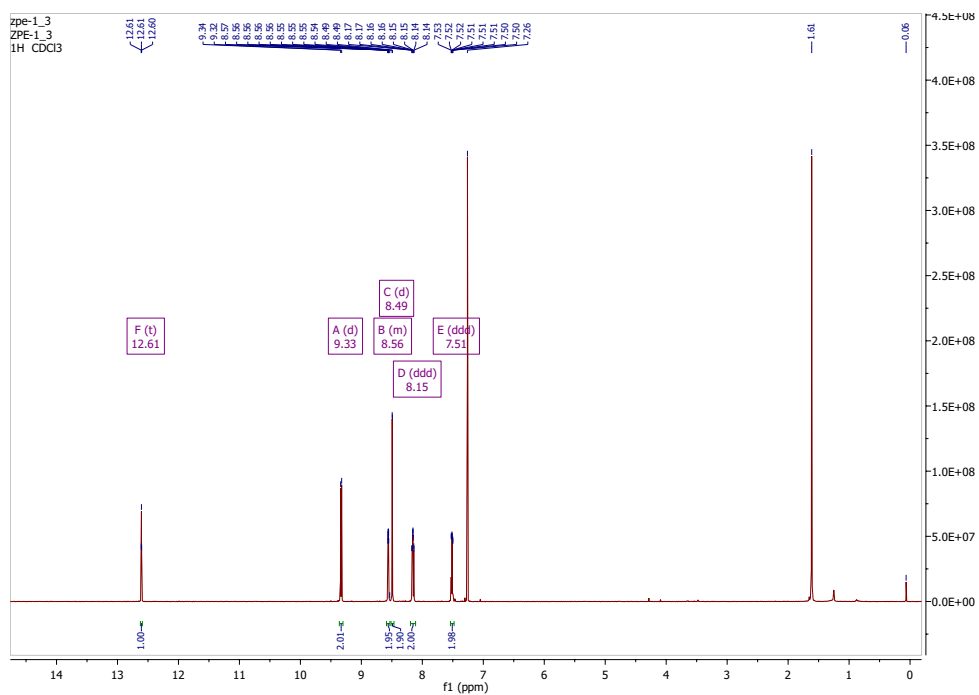
³¹P-NMR (202 MHz, Aceton-d₆): δ = -144.05 (hept).

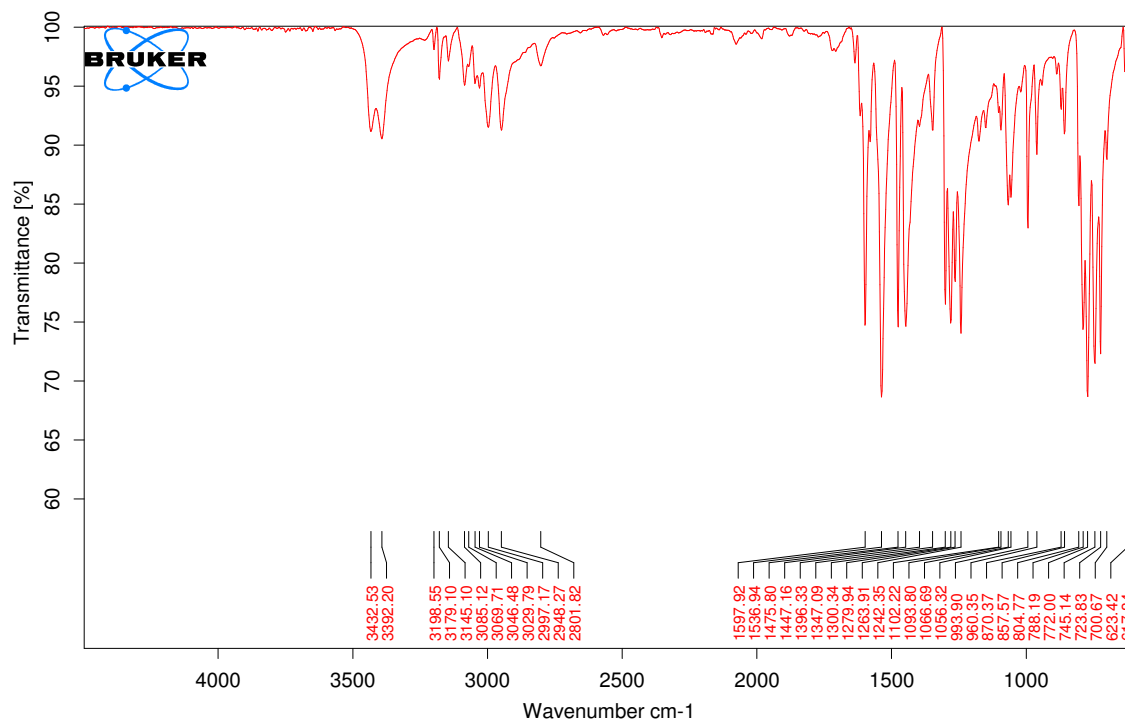
HRMS (ESI) m/z 502.1820 0.5 $[M - 2PF_6]^{2+}$ (calcd for $C_{60}H_{60}FeN_8$ 1004.3640).

IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1614 (m), 1483 (w), 1492 (s), 1436 (w), 1409 (w), 1367 (w), 1285 (w), 1269 (m), 1250 (w), 1103 (w), 834 (vs), 801 (w), 788 (w), 758 (s), 704 (m).

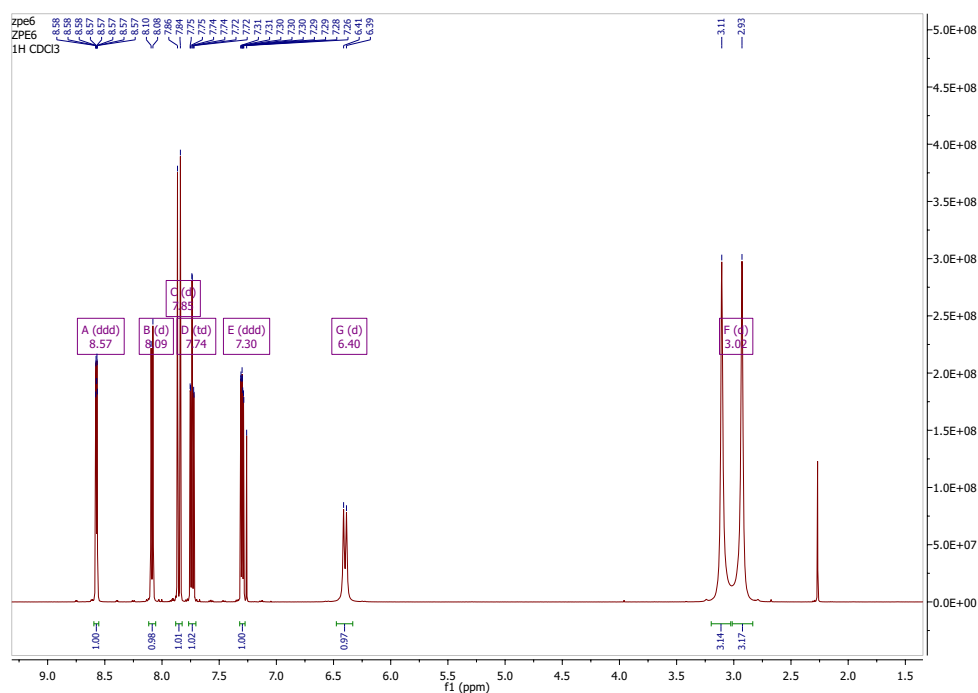
6.4 Spektren

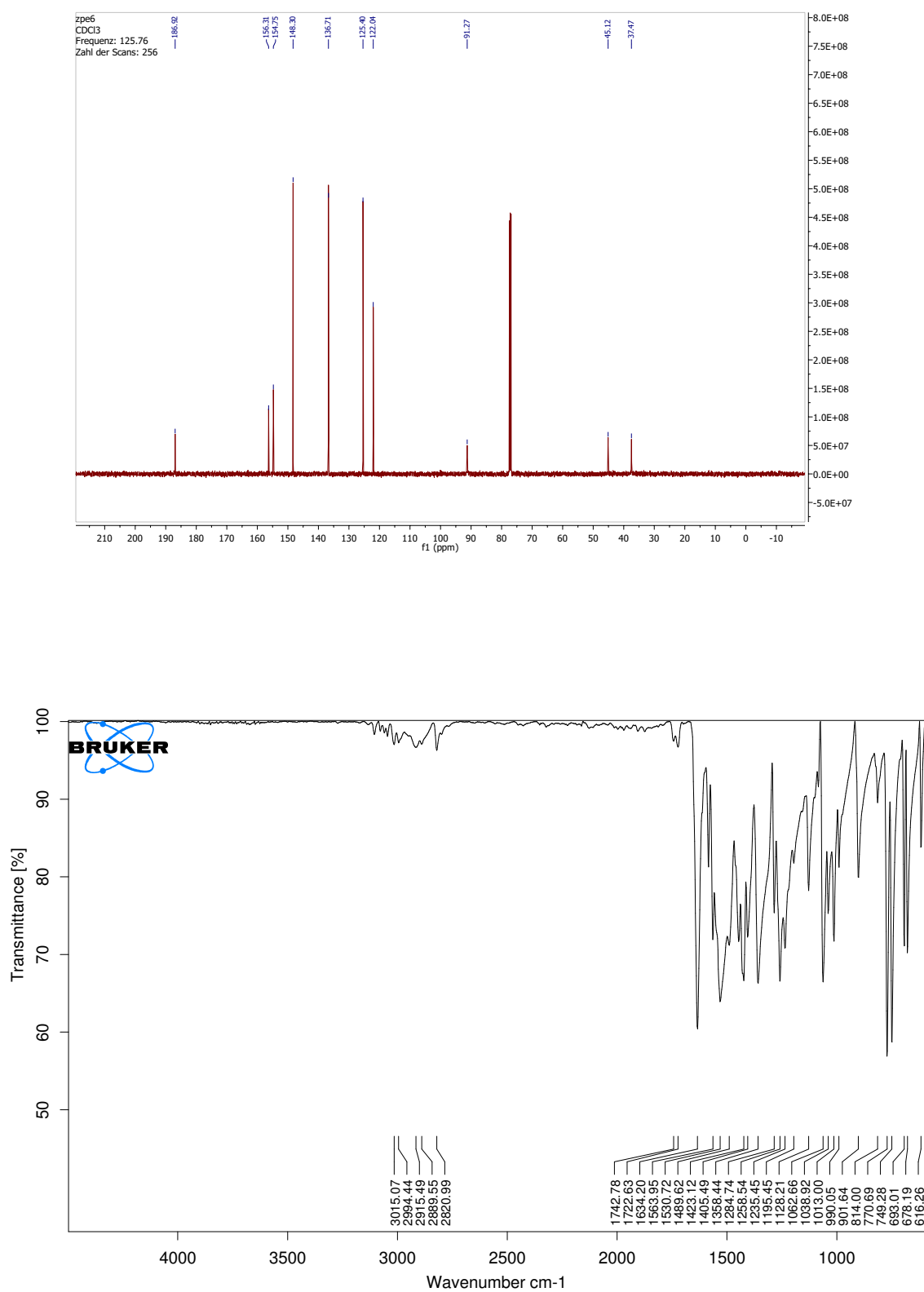
1,3-Bis(2-pyridyl)imidazoliumbromid (27)

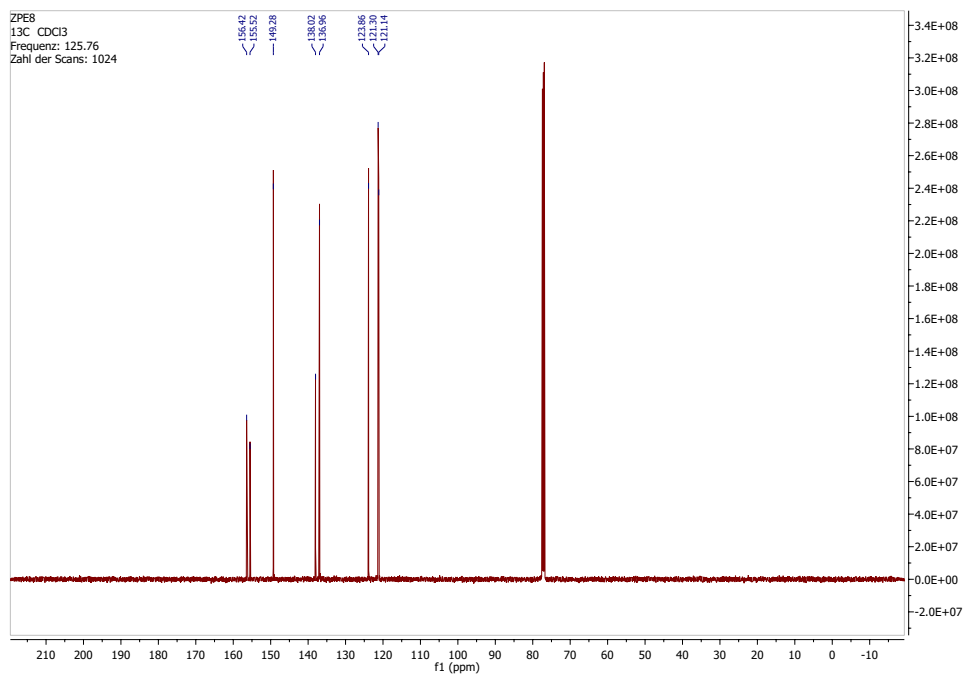
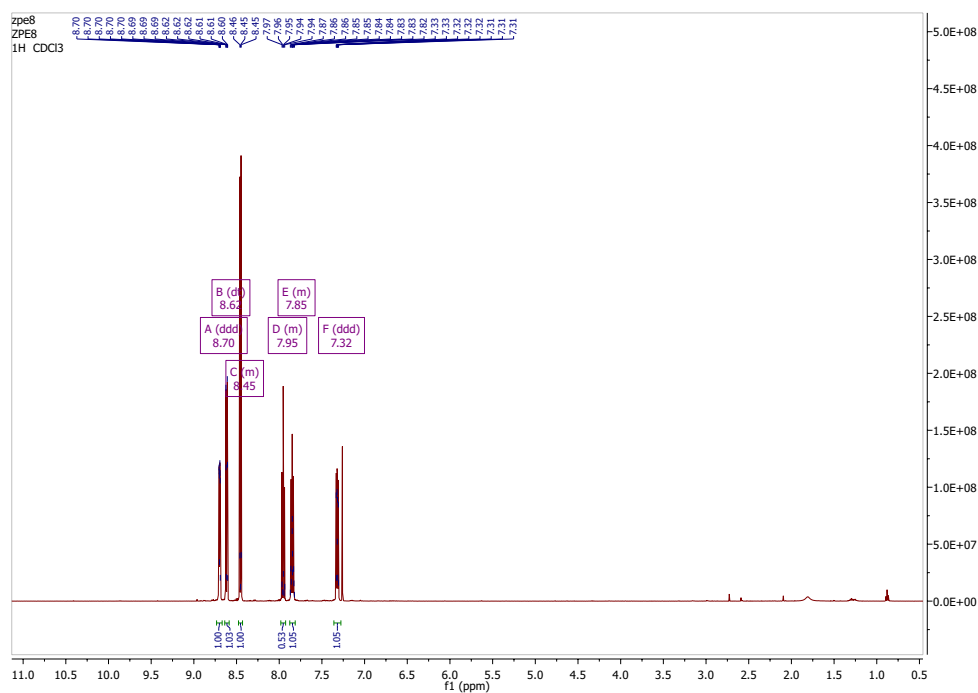


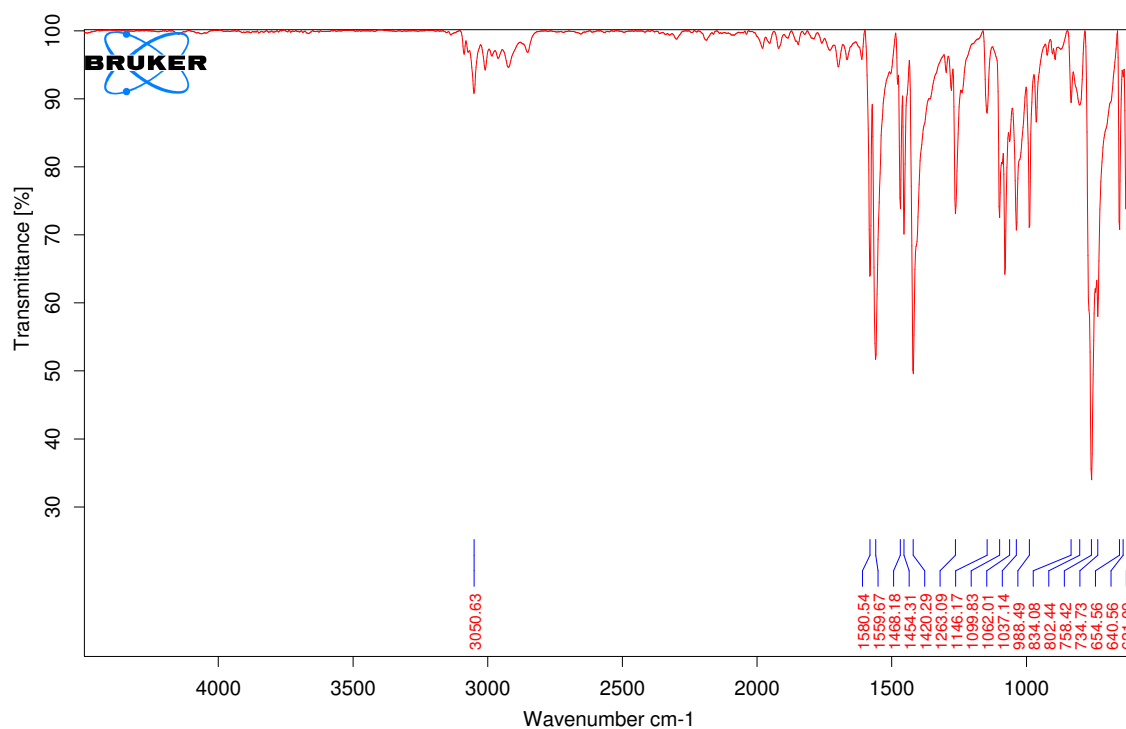


(E)-3-(dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-one (2)

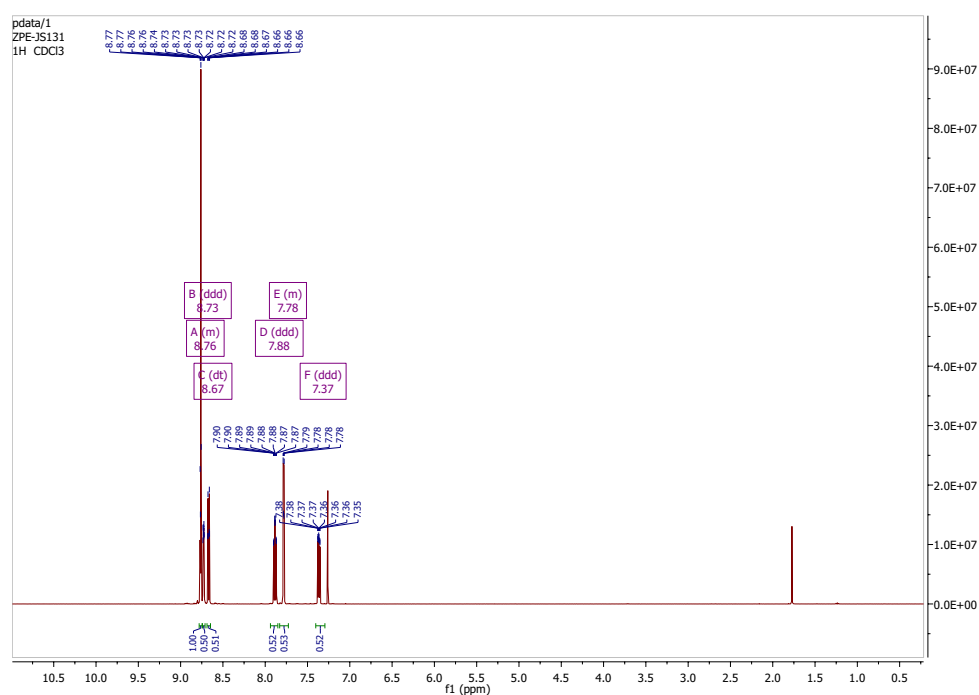


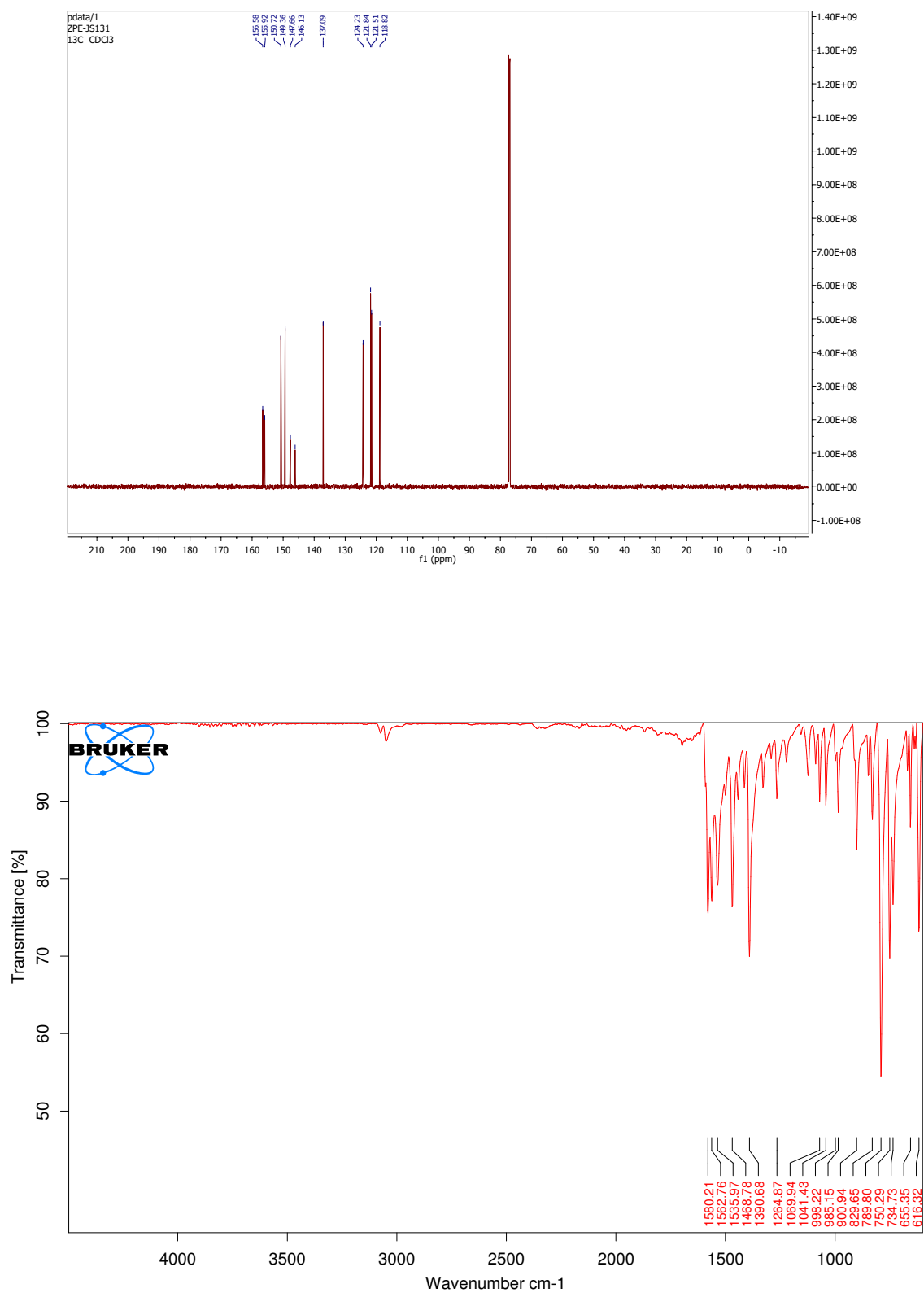


2,2':6',2''-Terpyridin (3)

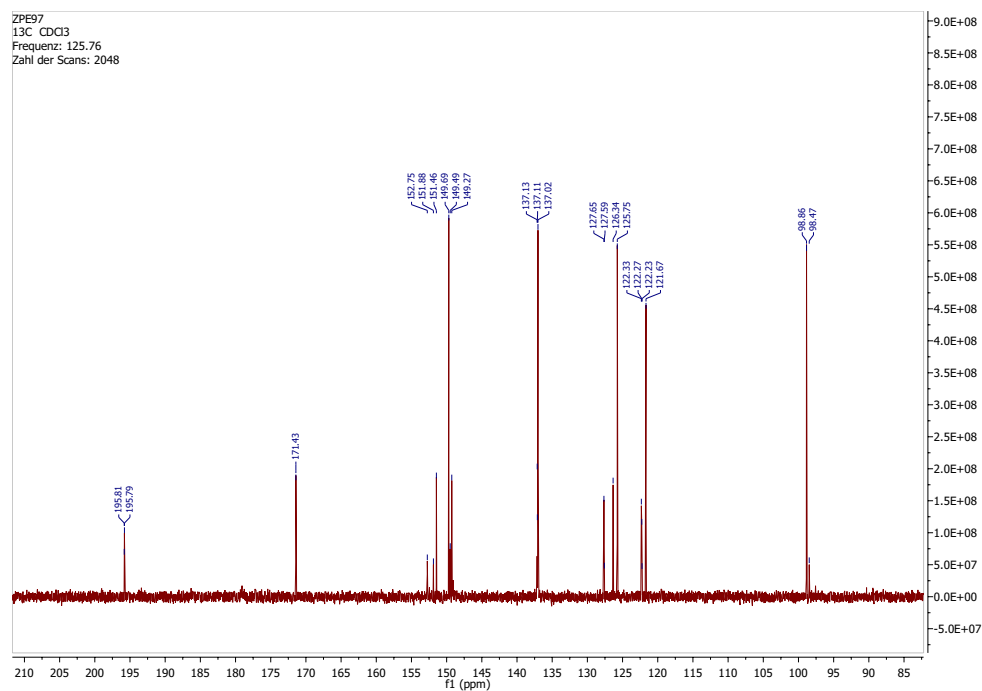
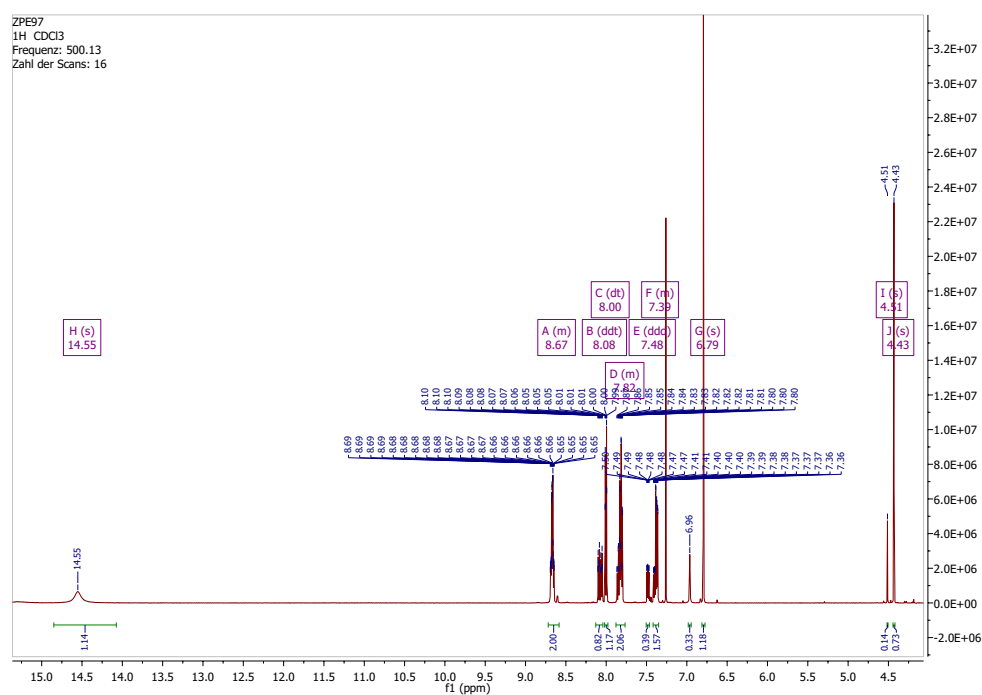


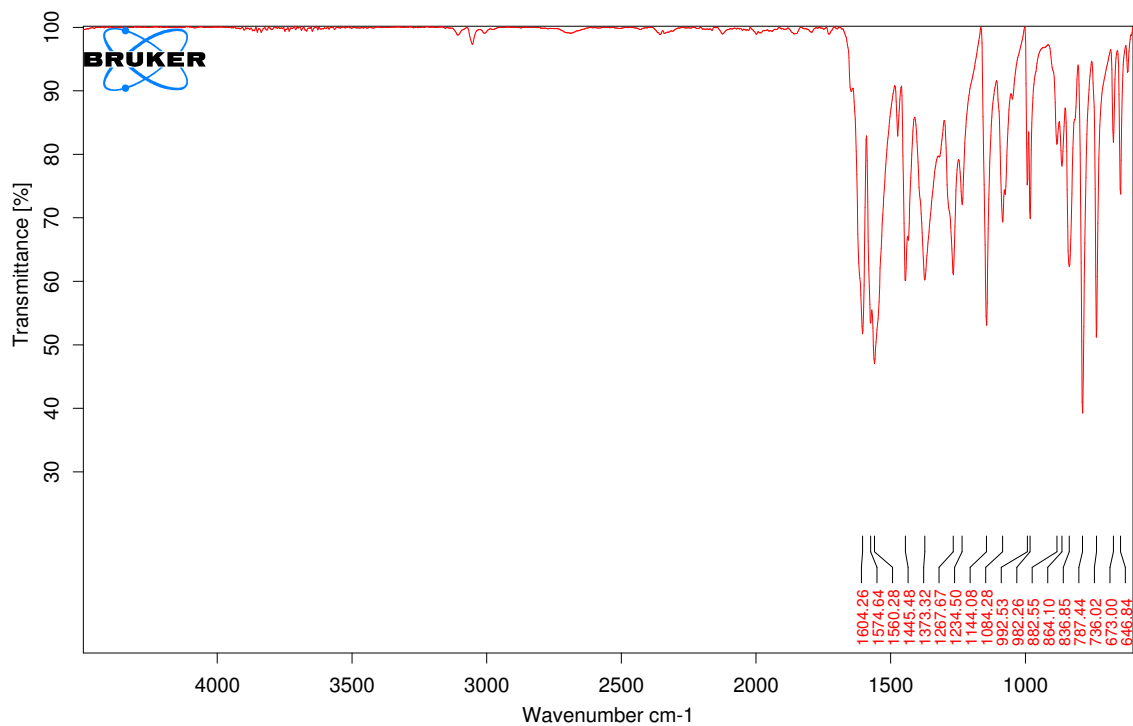
4'-Pyridyl-2,2':6',2''-Terpyridin (5)



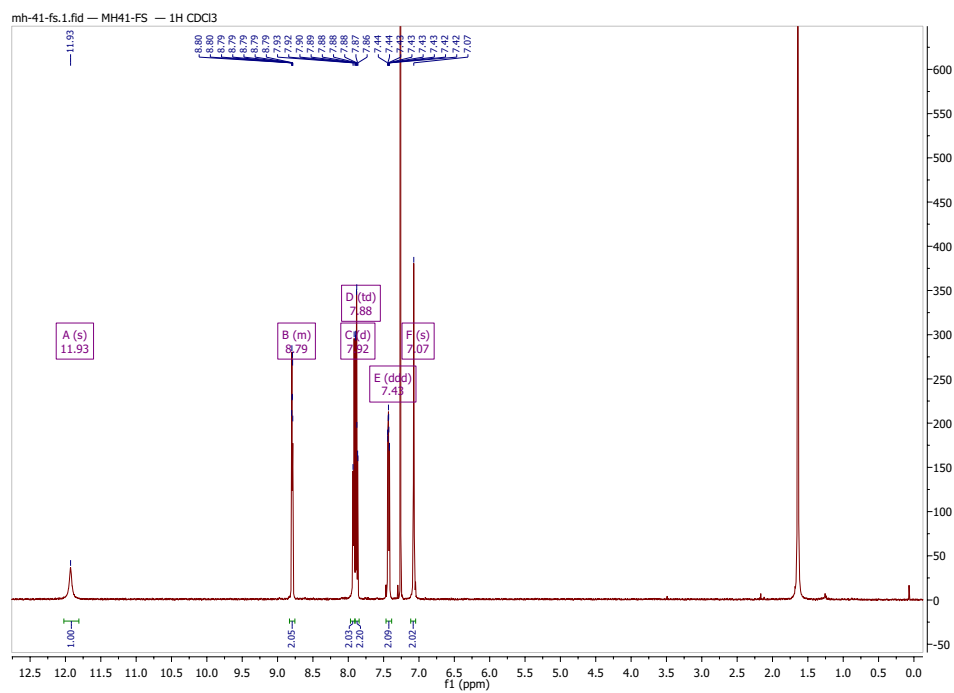


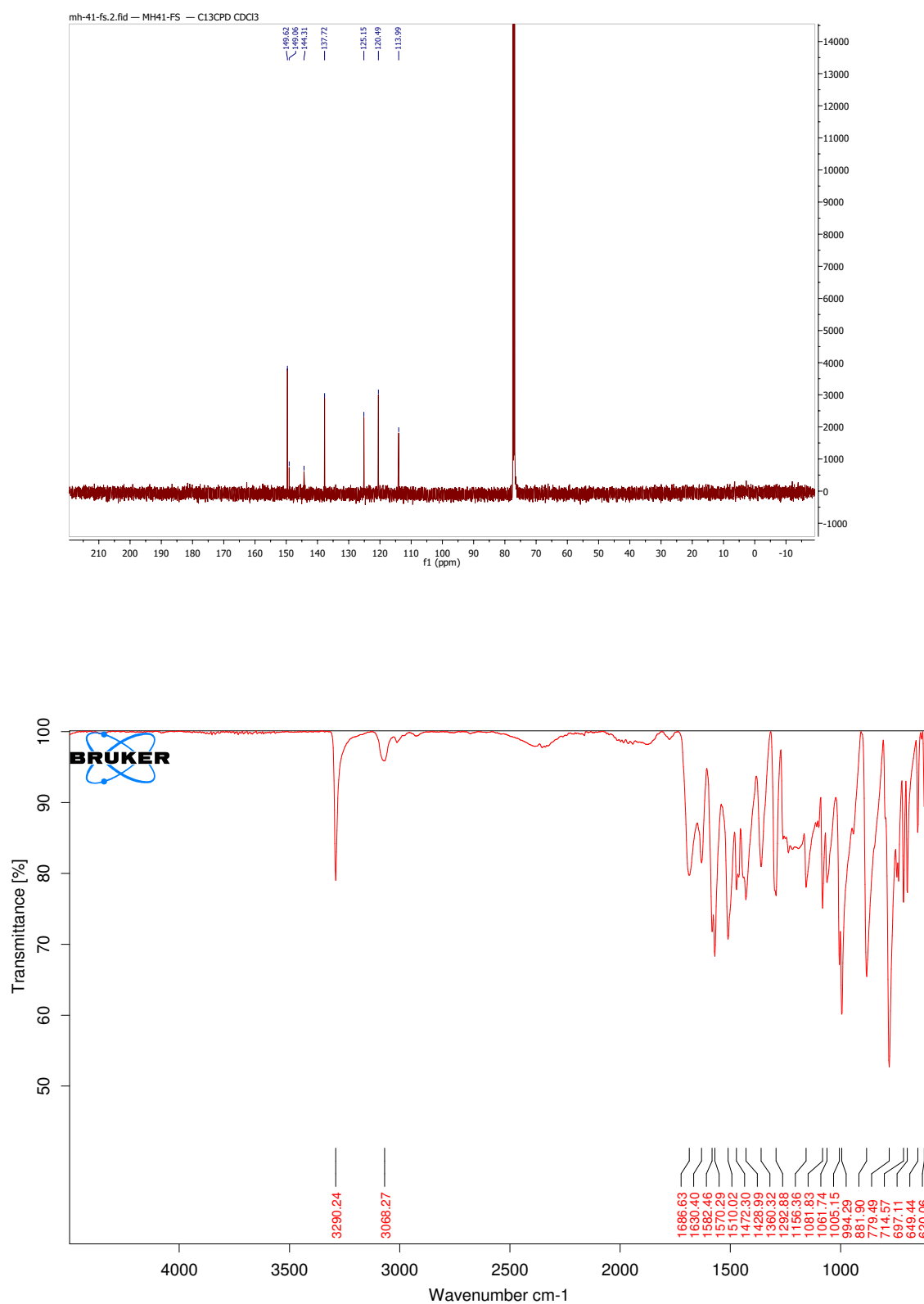
1,5-Bis-(2'-Pyridyl)-1,3,5-tricarbonylpentan (7)



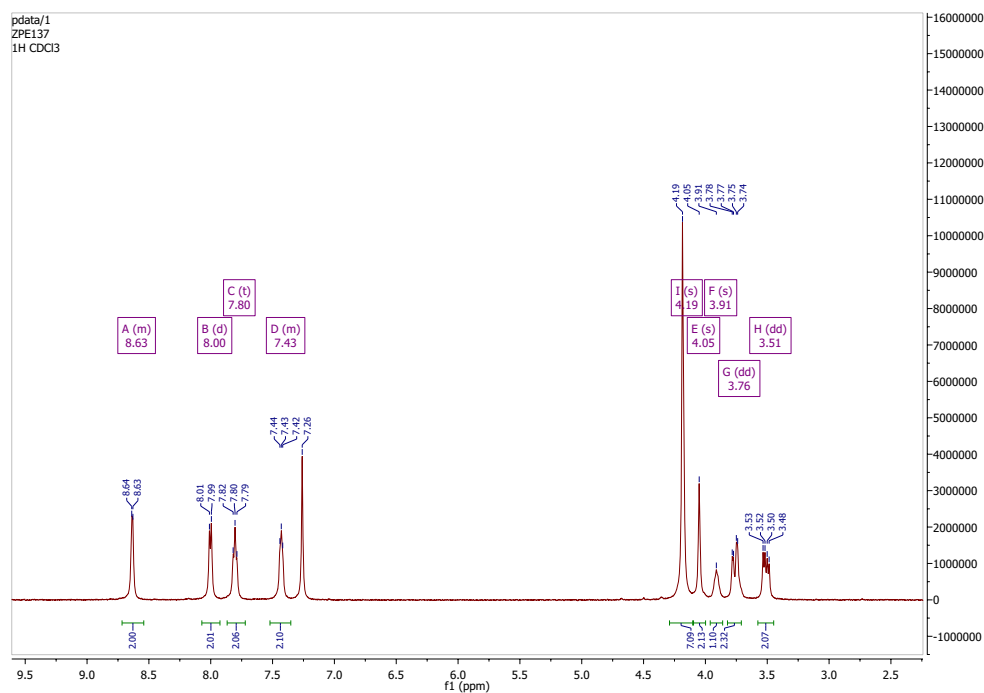


4'-Hydroxy-2,2':6',2''-Terpyridin (8)

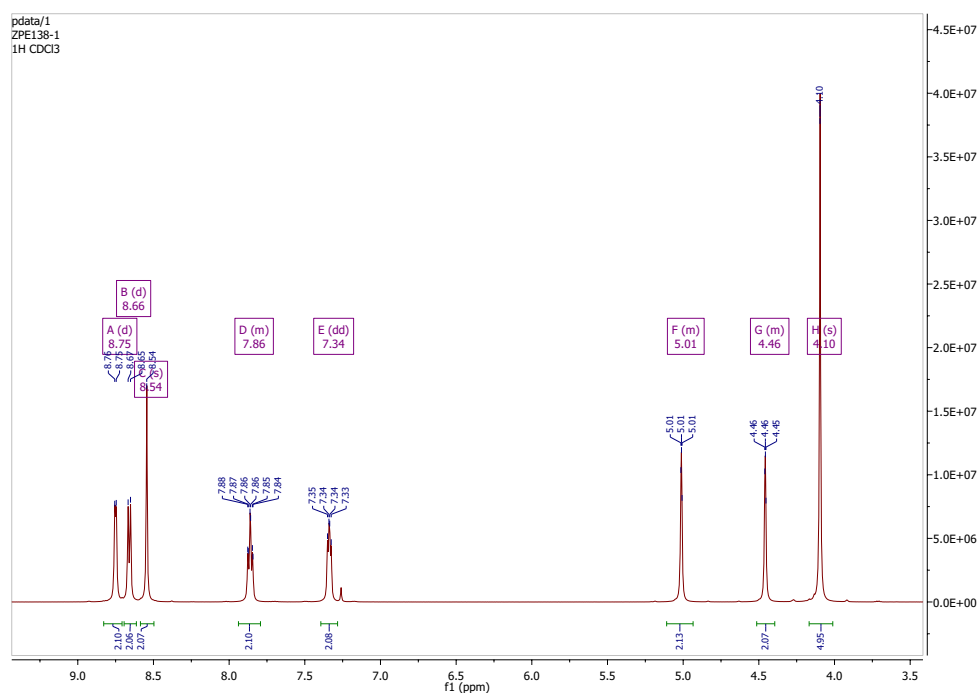


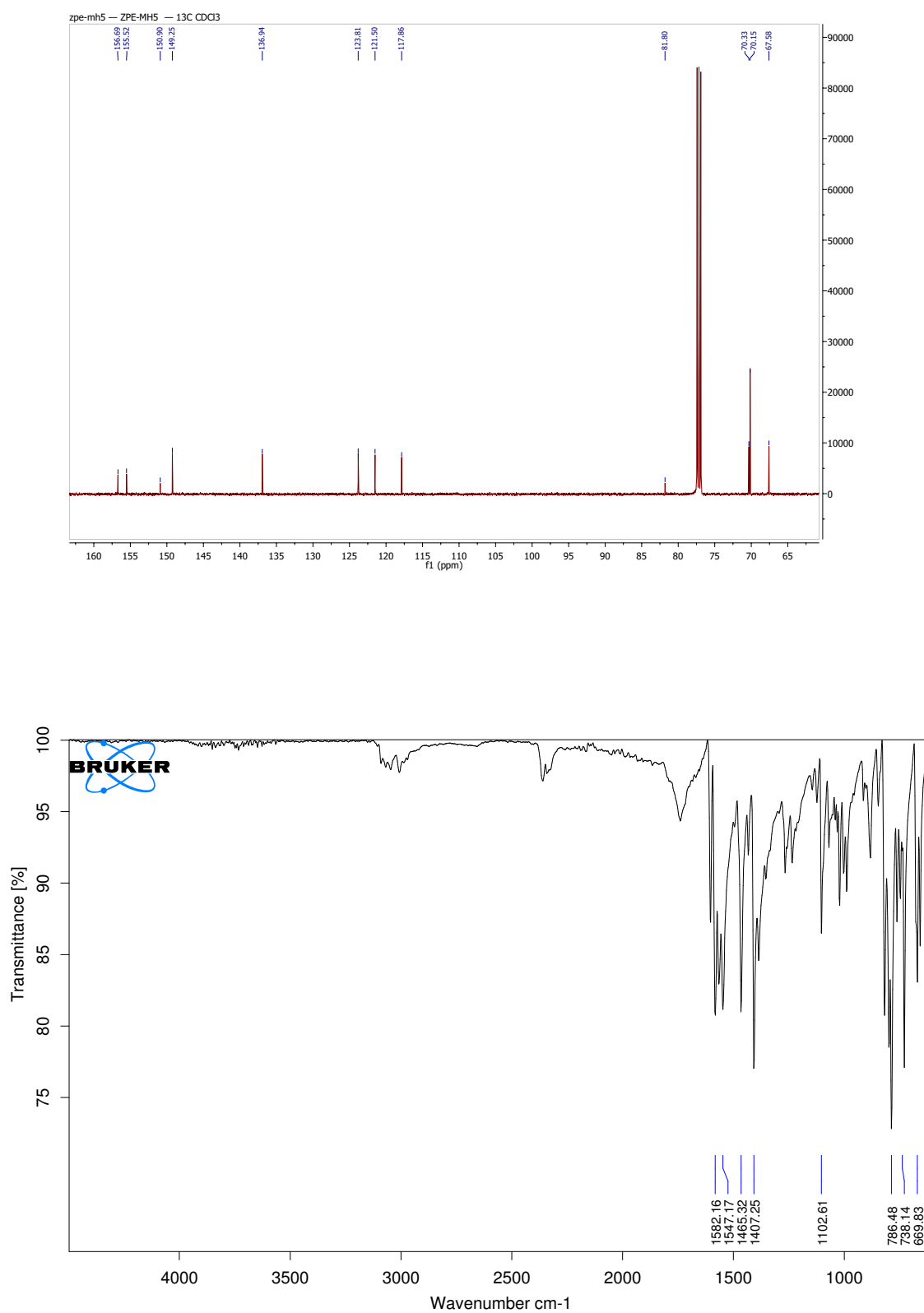


3-Ferrocenyl-1,5-bis(2-pyridyl)pentane-1,5-dion (13)

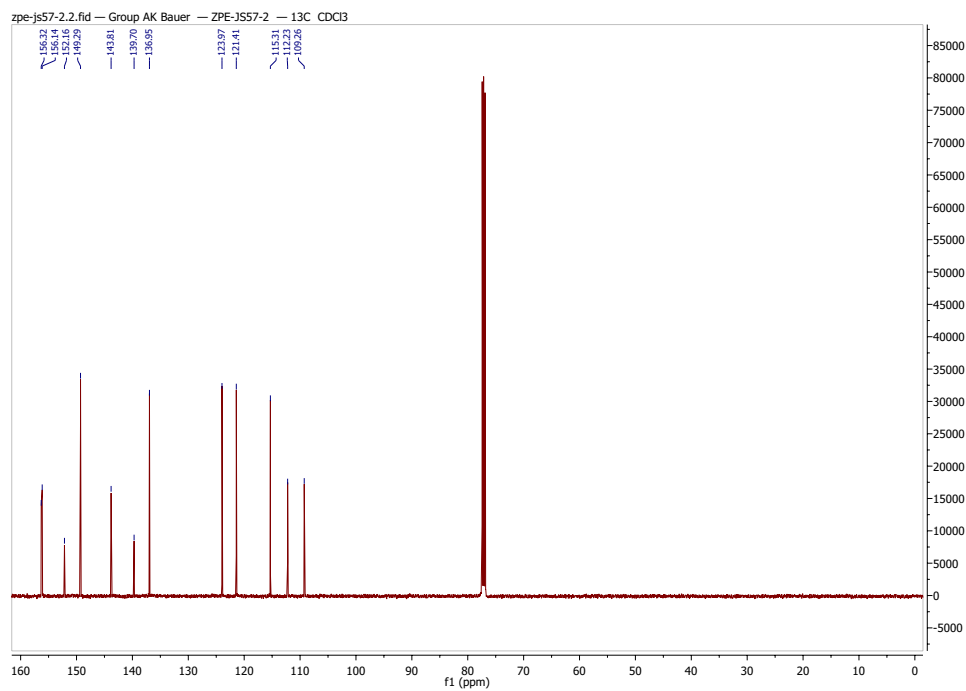
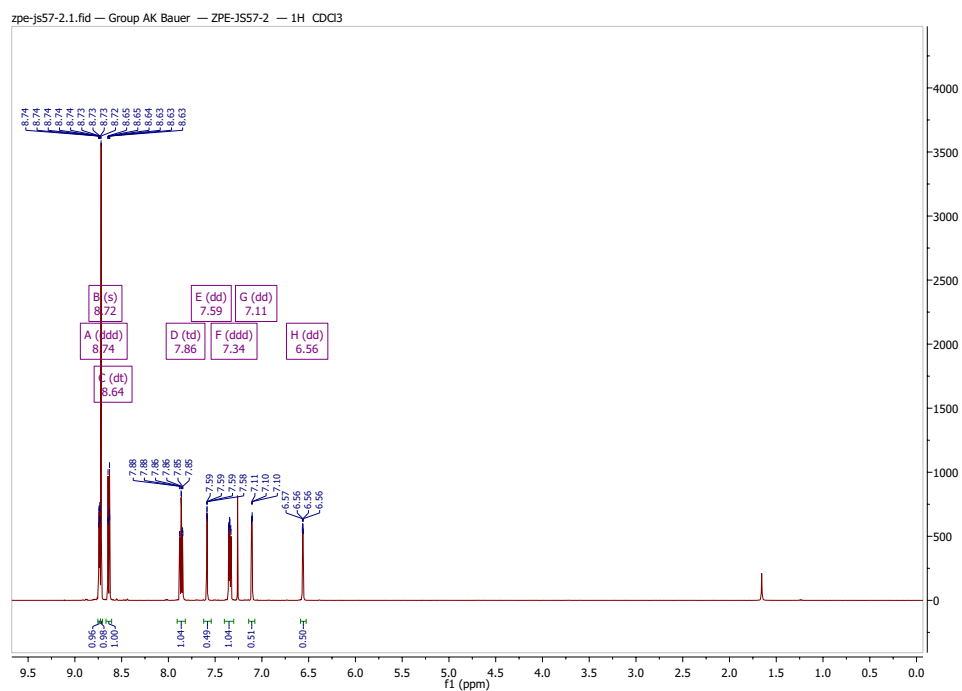


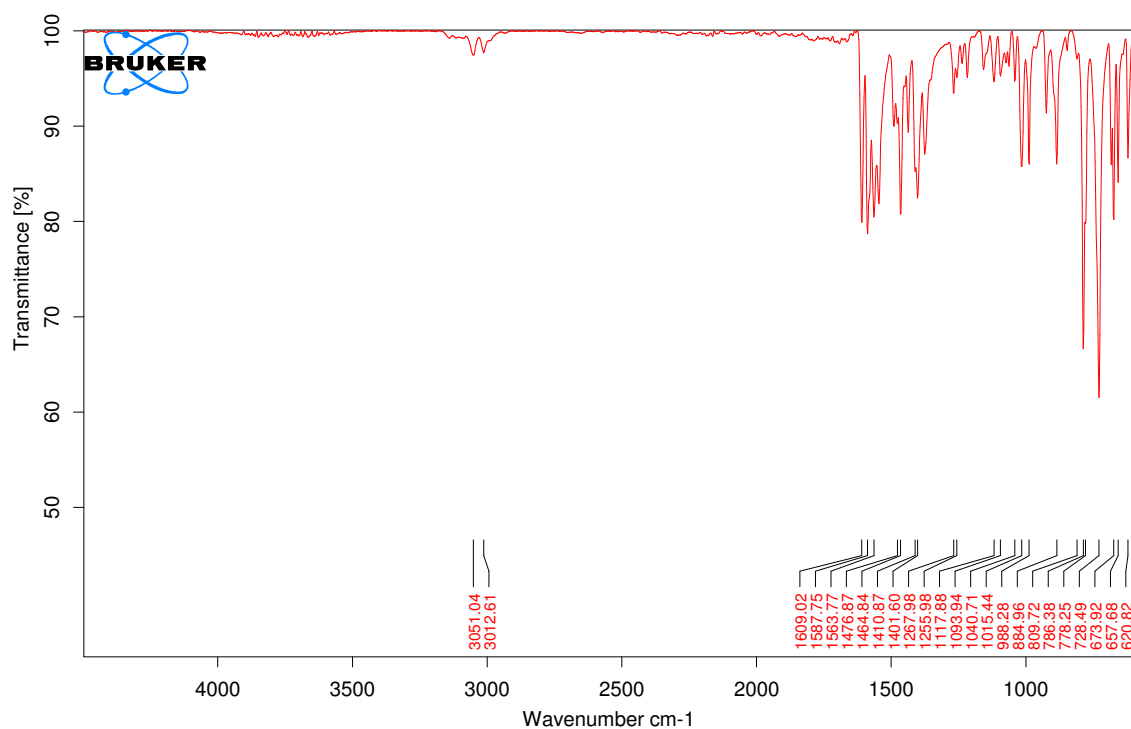
4'-Ferrocenyl-2,2':6',2''-terpyridin (14)



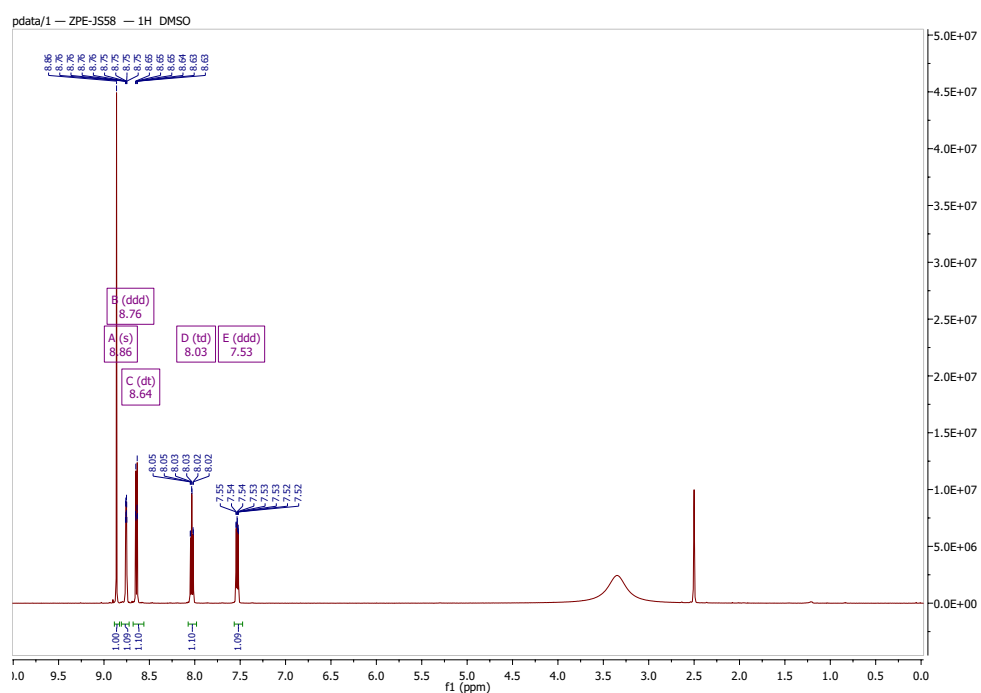


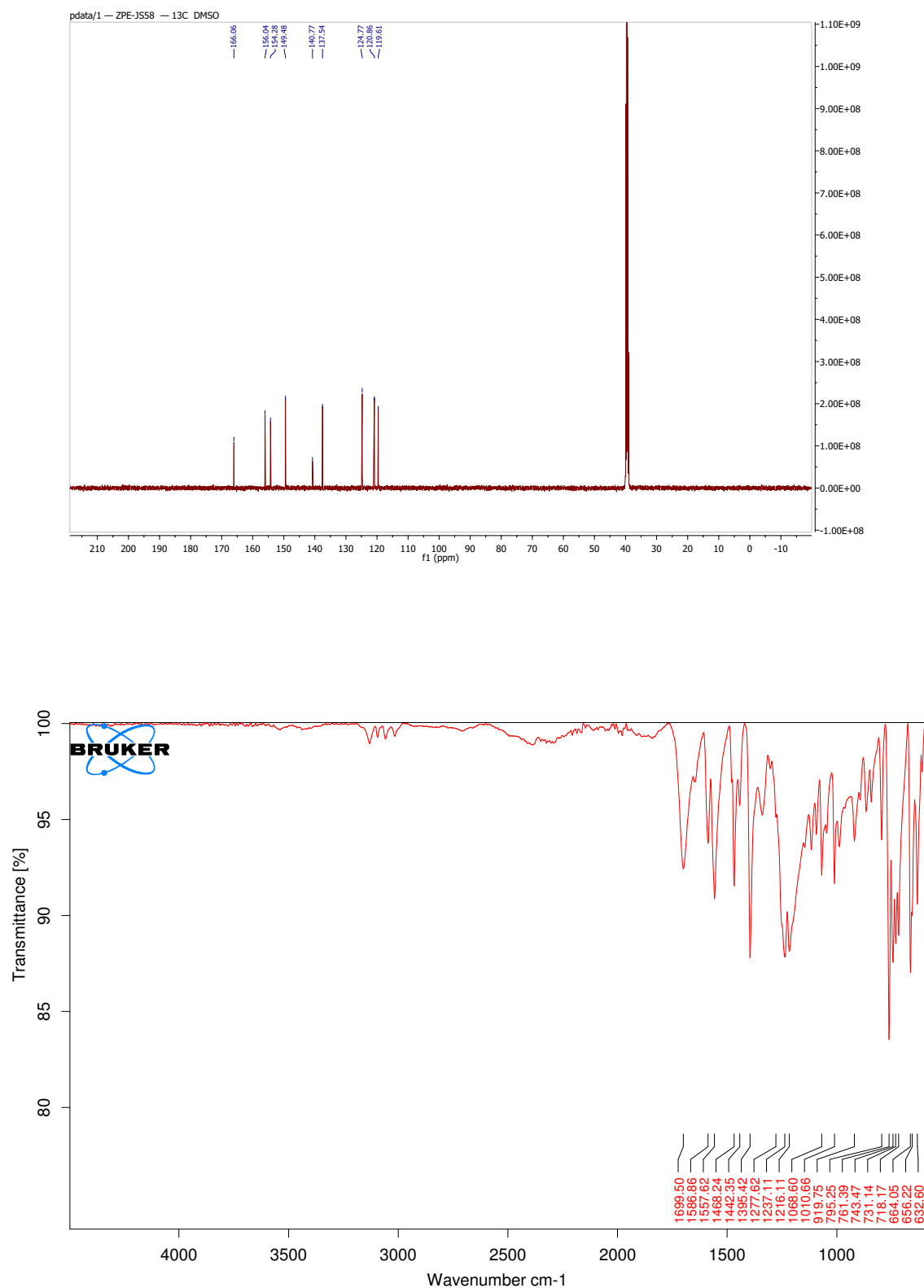
4'-Furyl-2,2':6',2''-terpyridin (10)



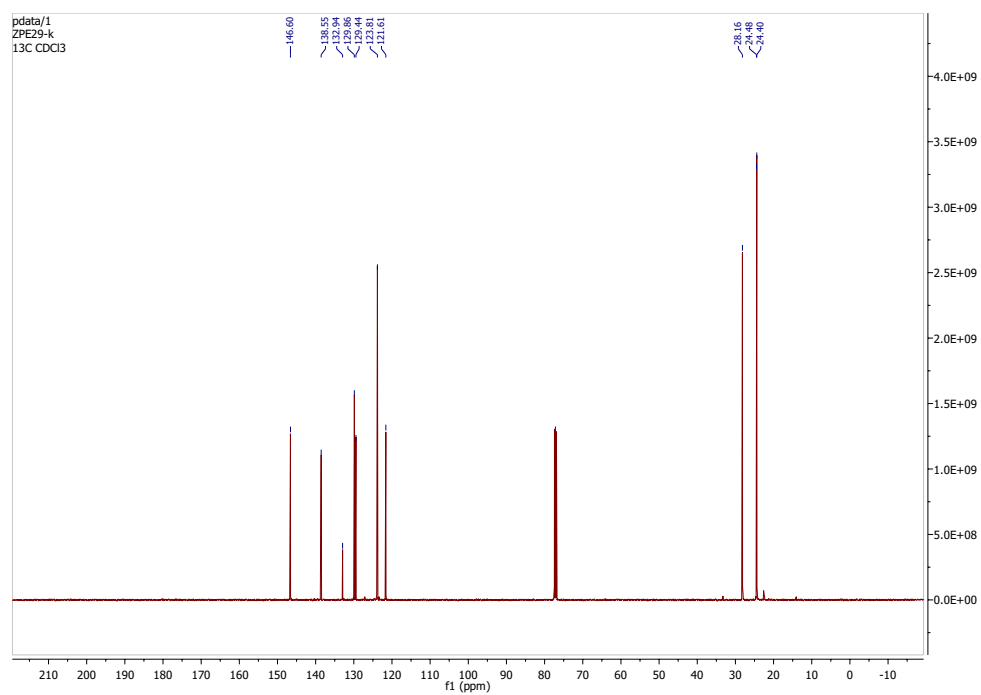
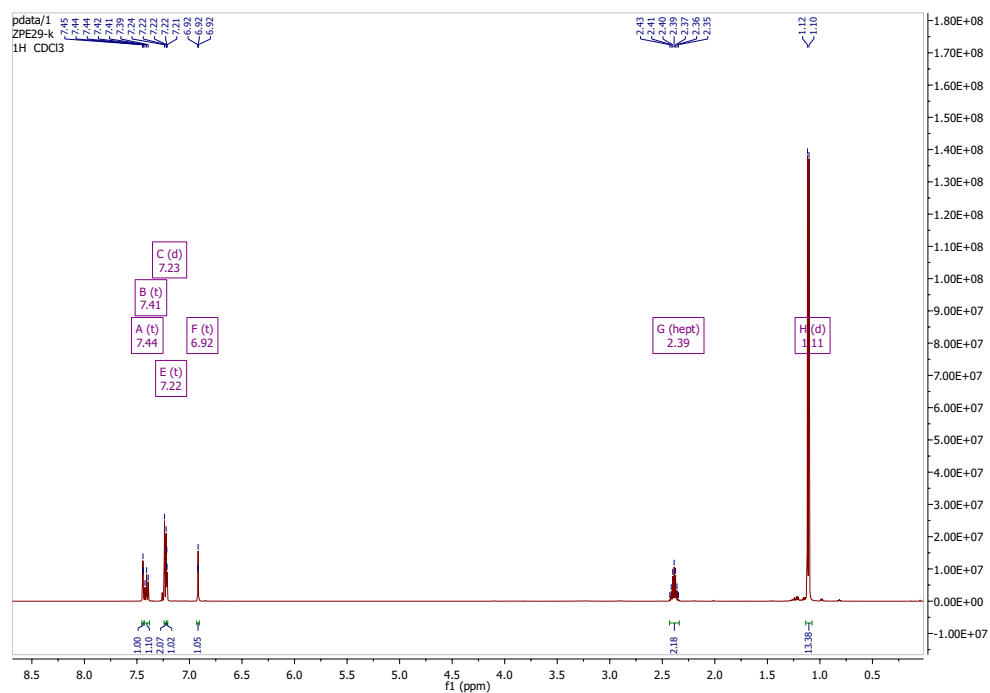


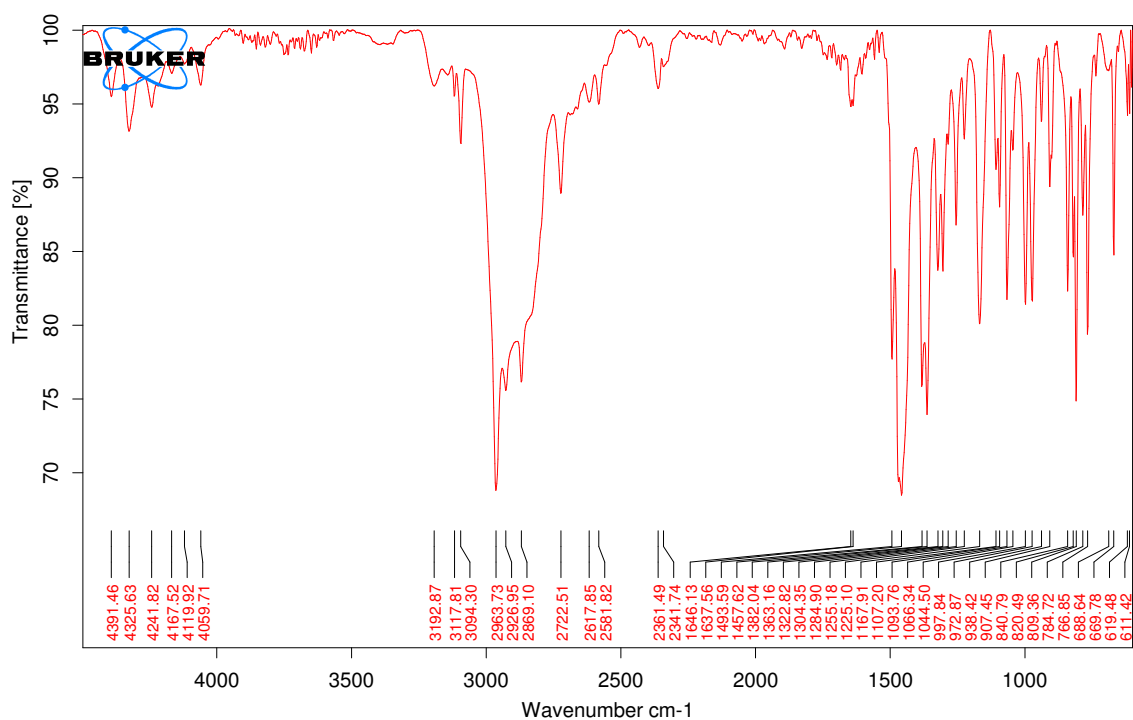
4'-Carboxy-2,2':6',2''-terpyridin (11)



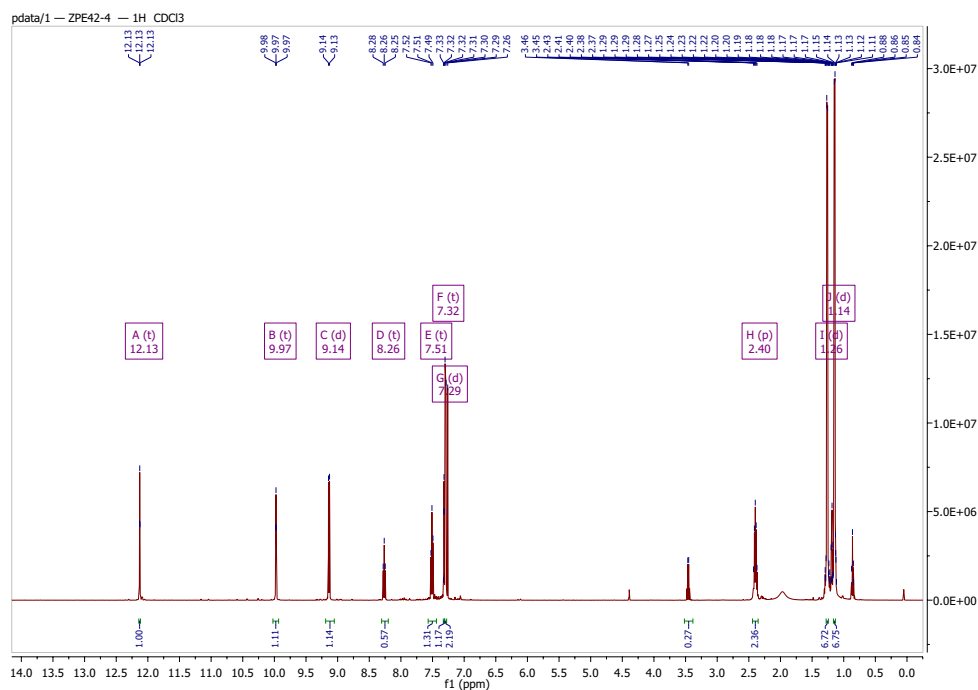


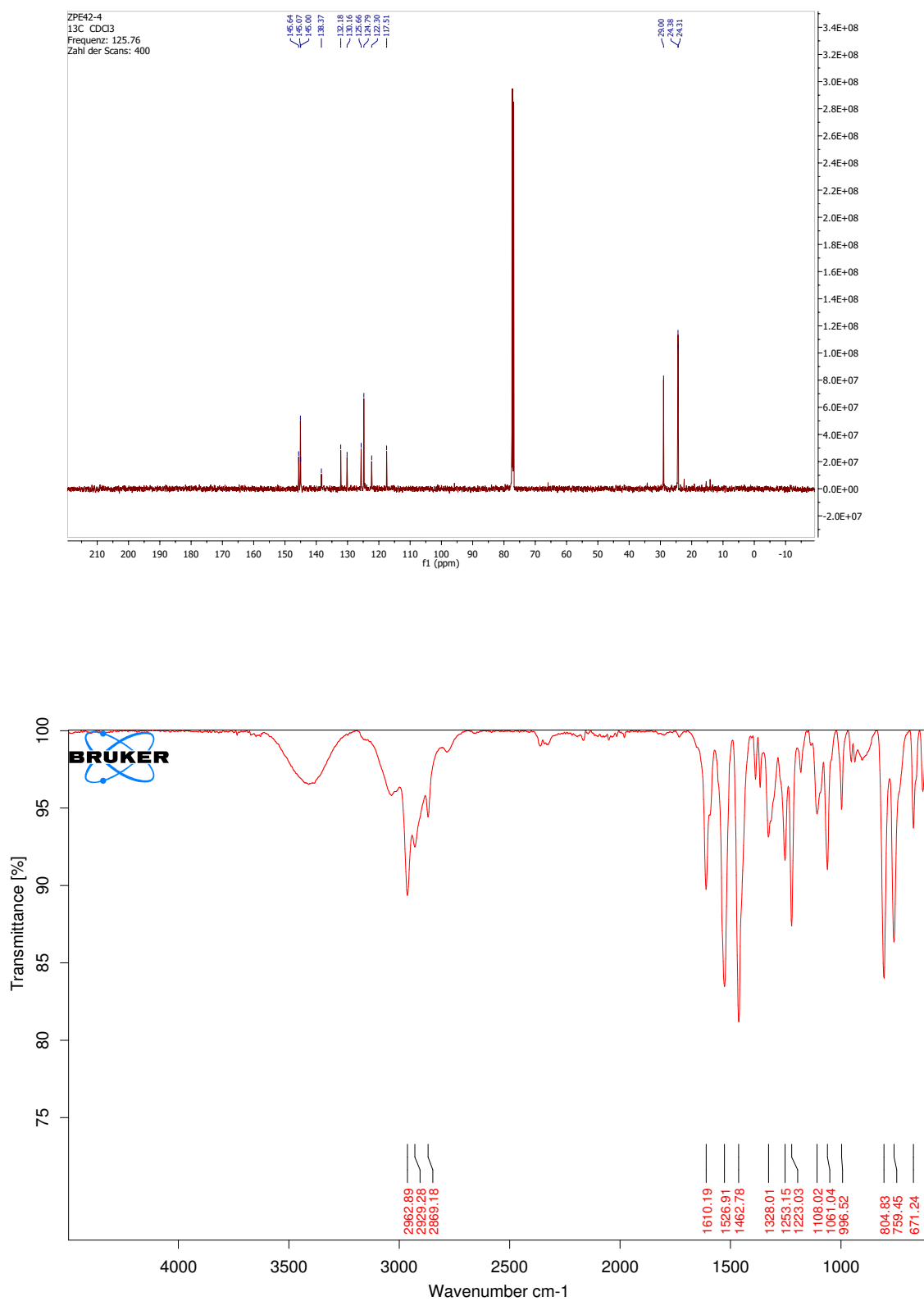
2,6-Diisopropylphenylimidazol (25)

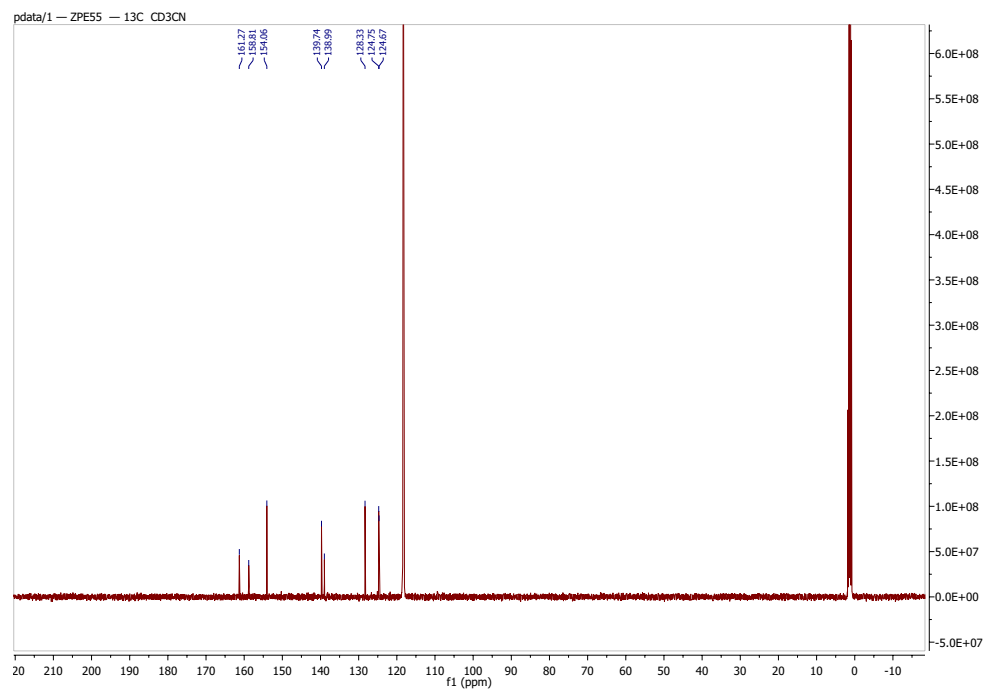
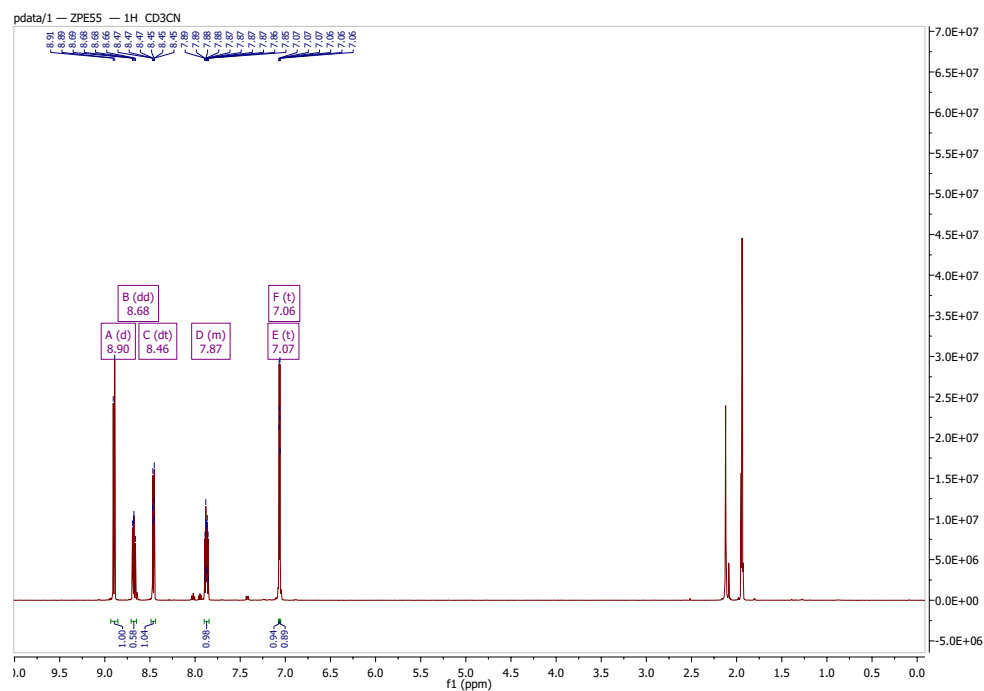


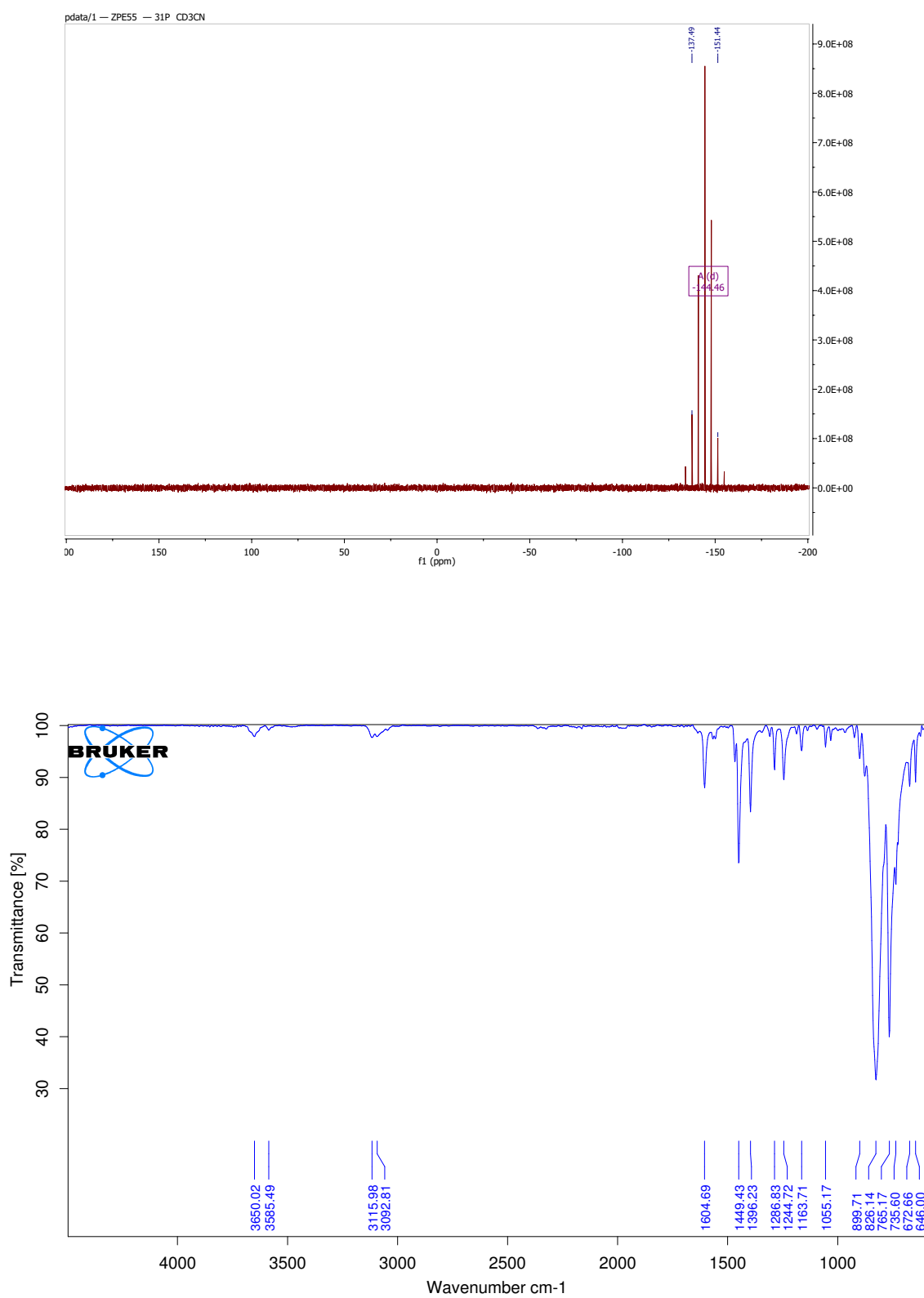


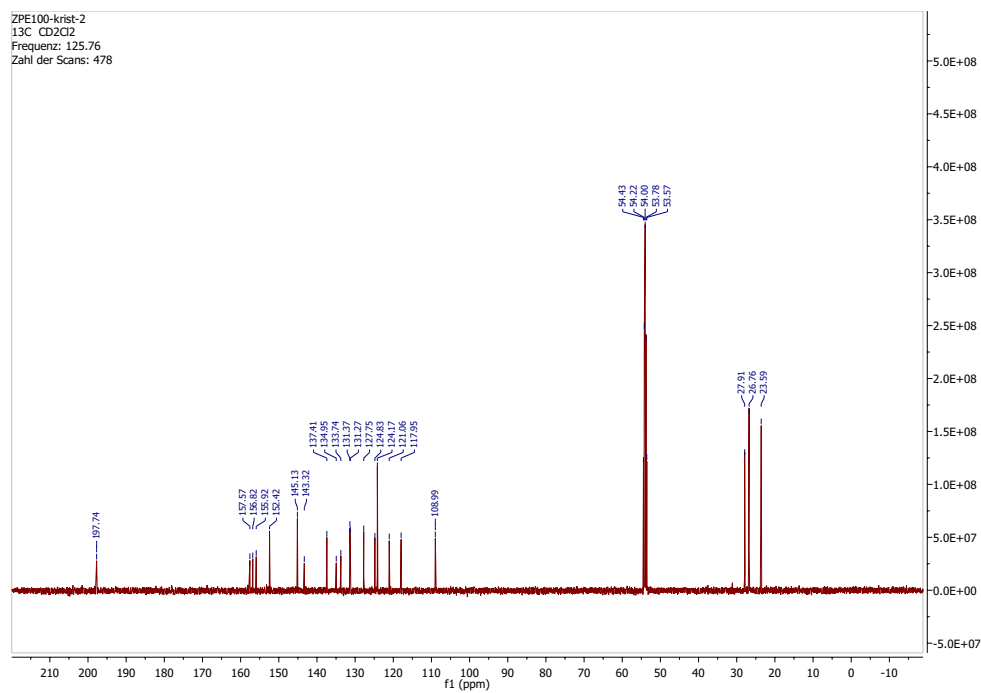
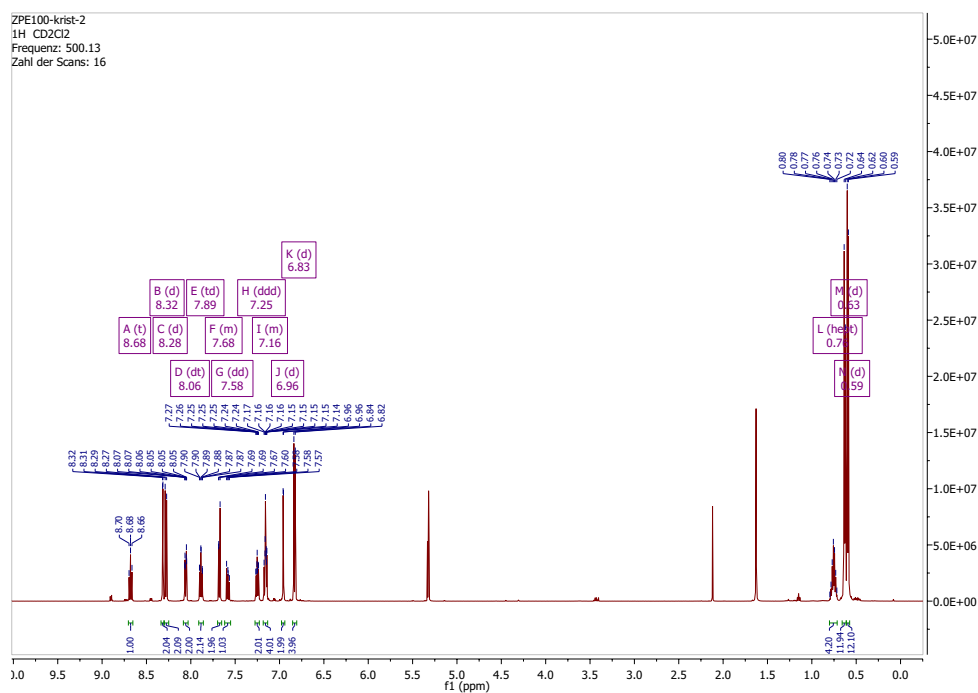
2,6-Bis[3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium]pyridine (24)

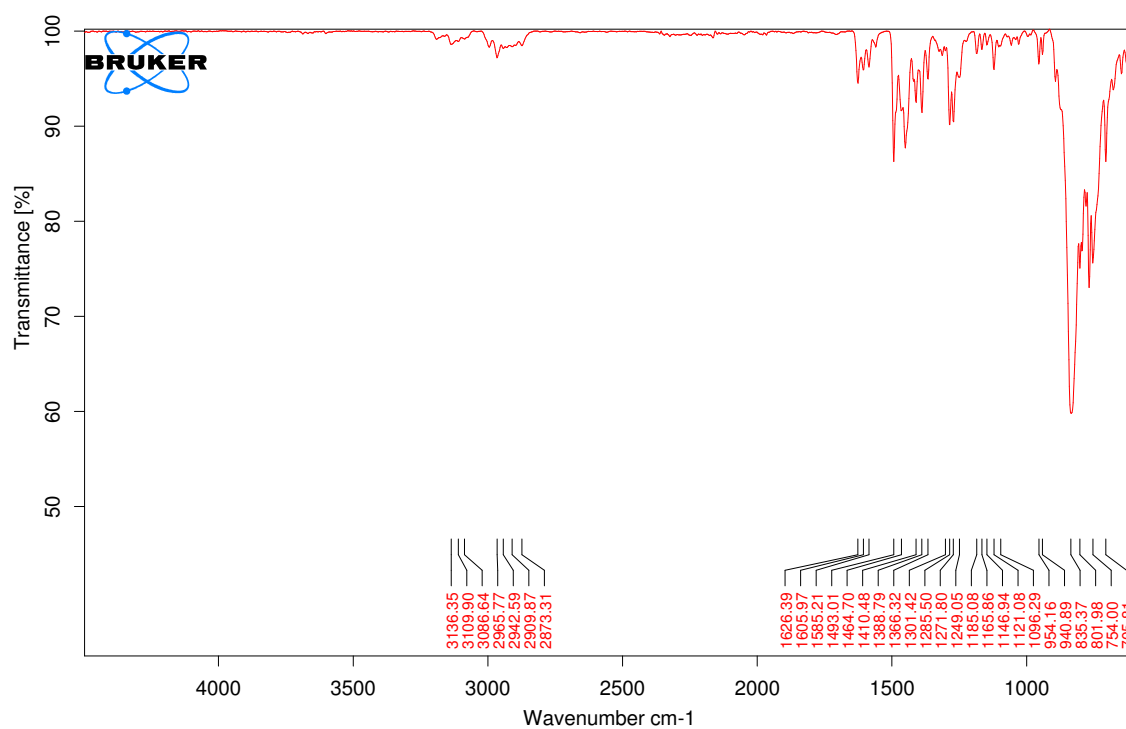
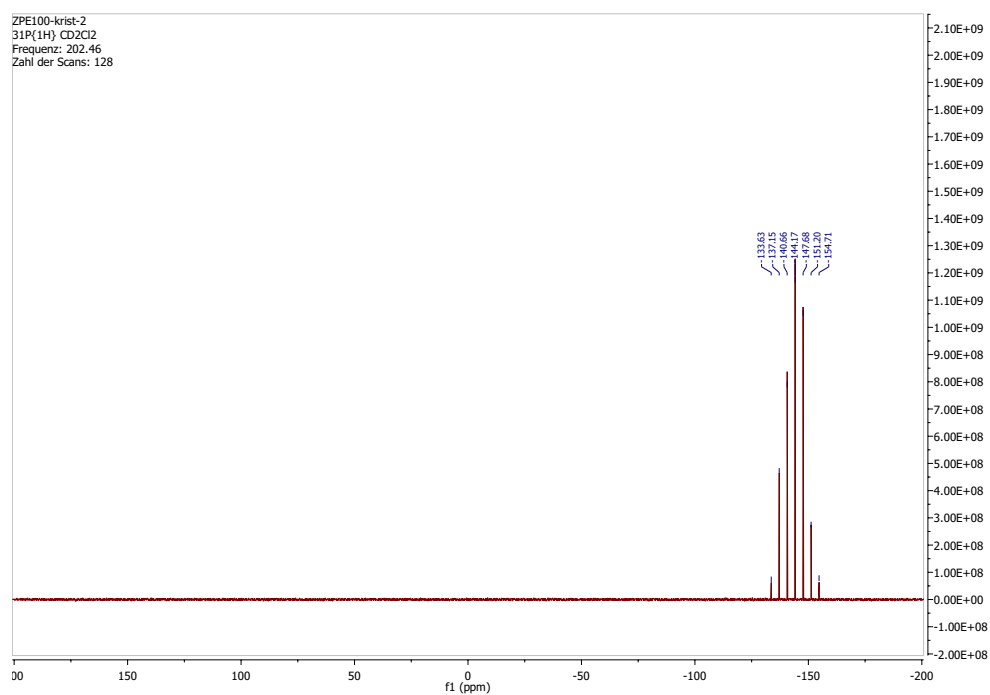


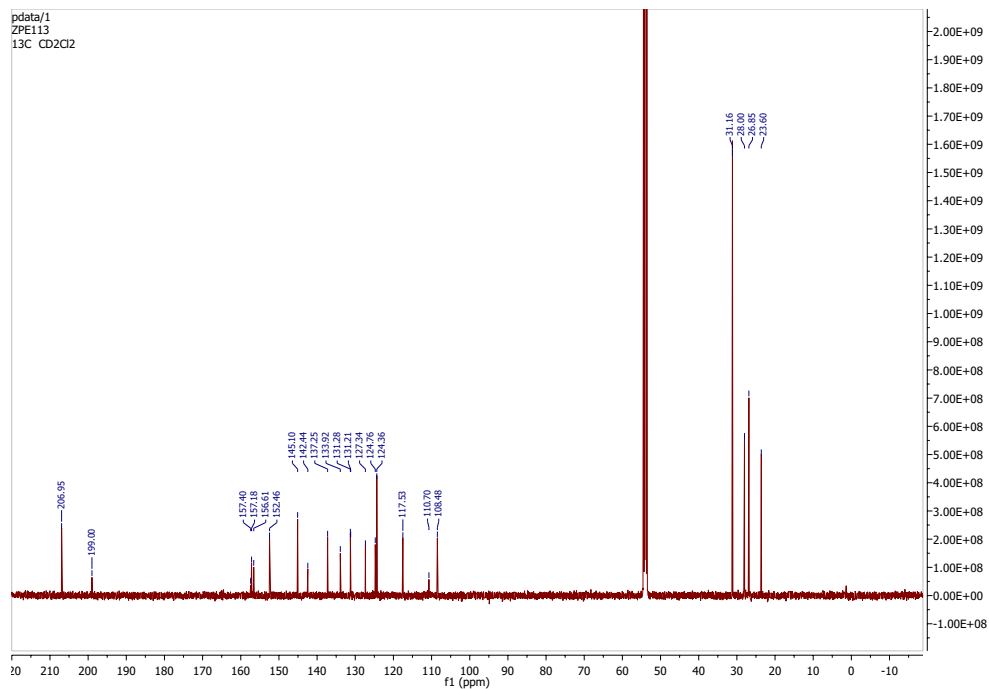


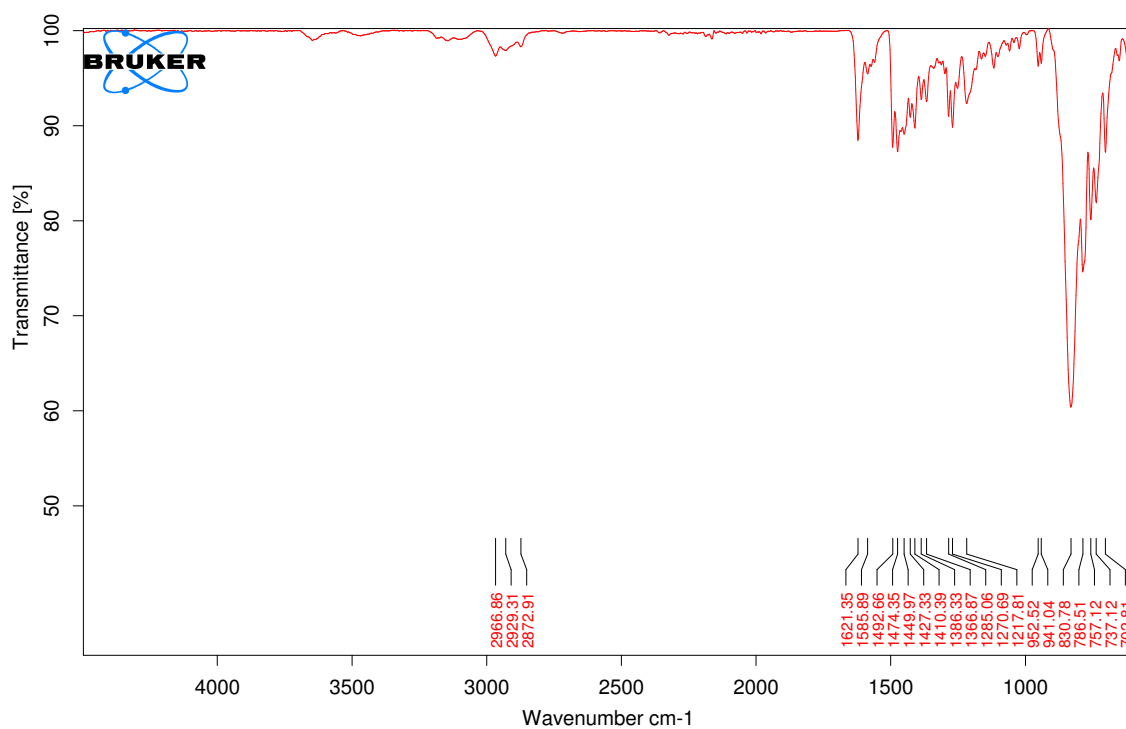
$$[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{PF}_6]_2 \quad (53)$$




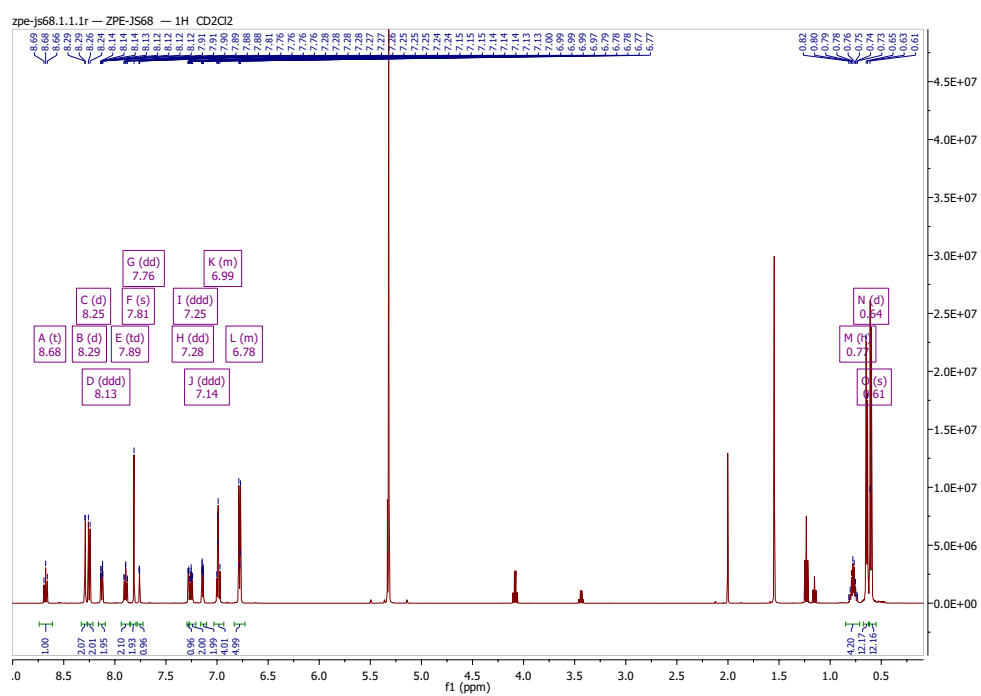
$$[\text{FeL}_1(\text{terpy})][\text{PF}_6]_2 \quad (40)$$


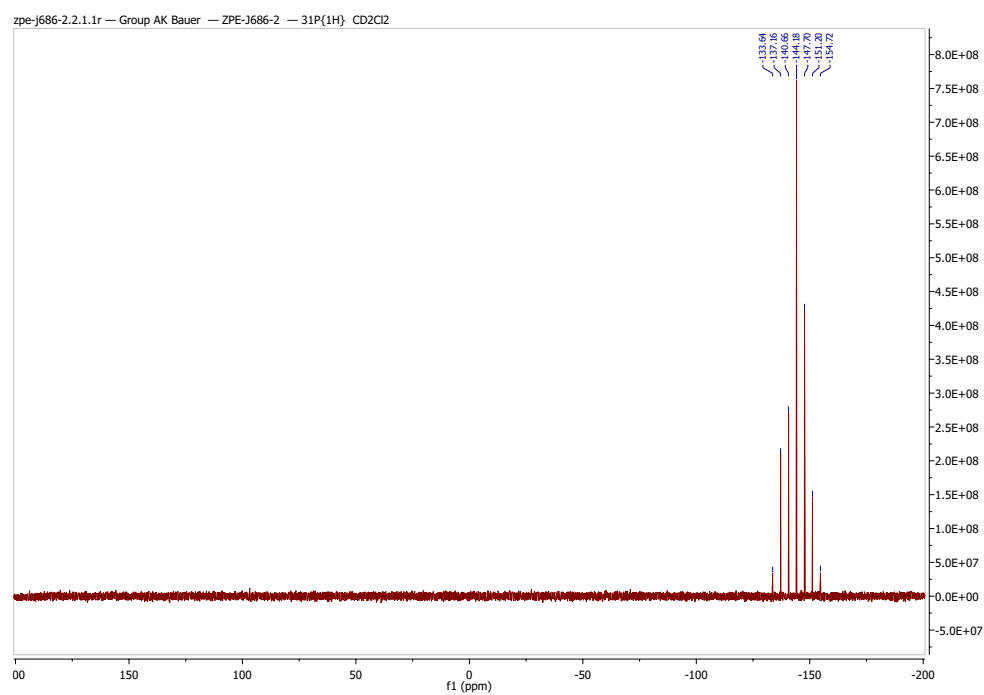
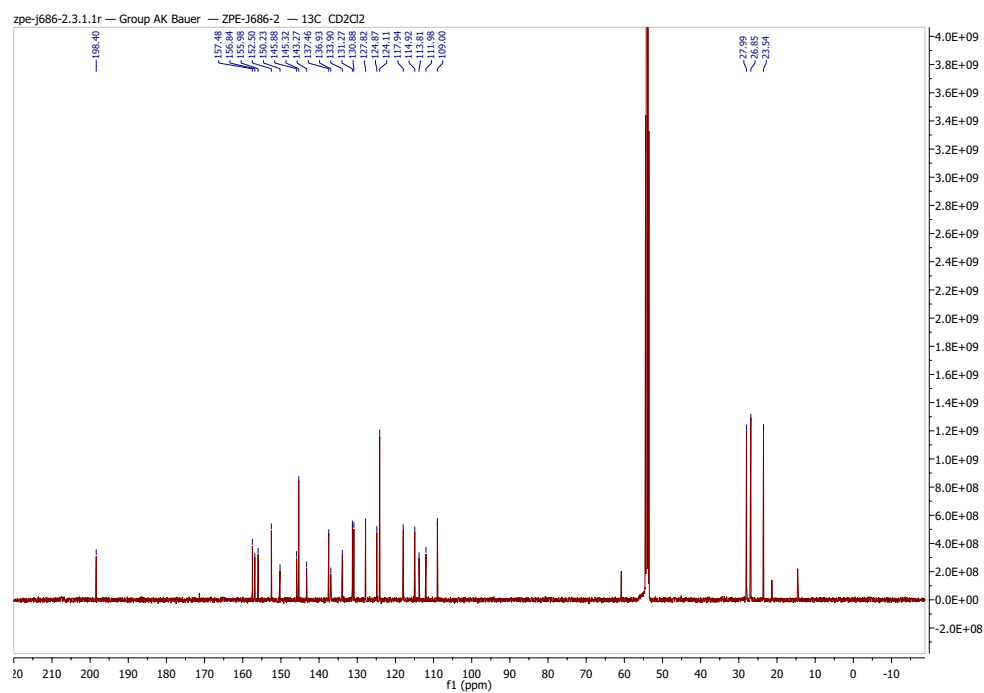


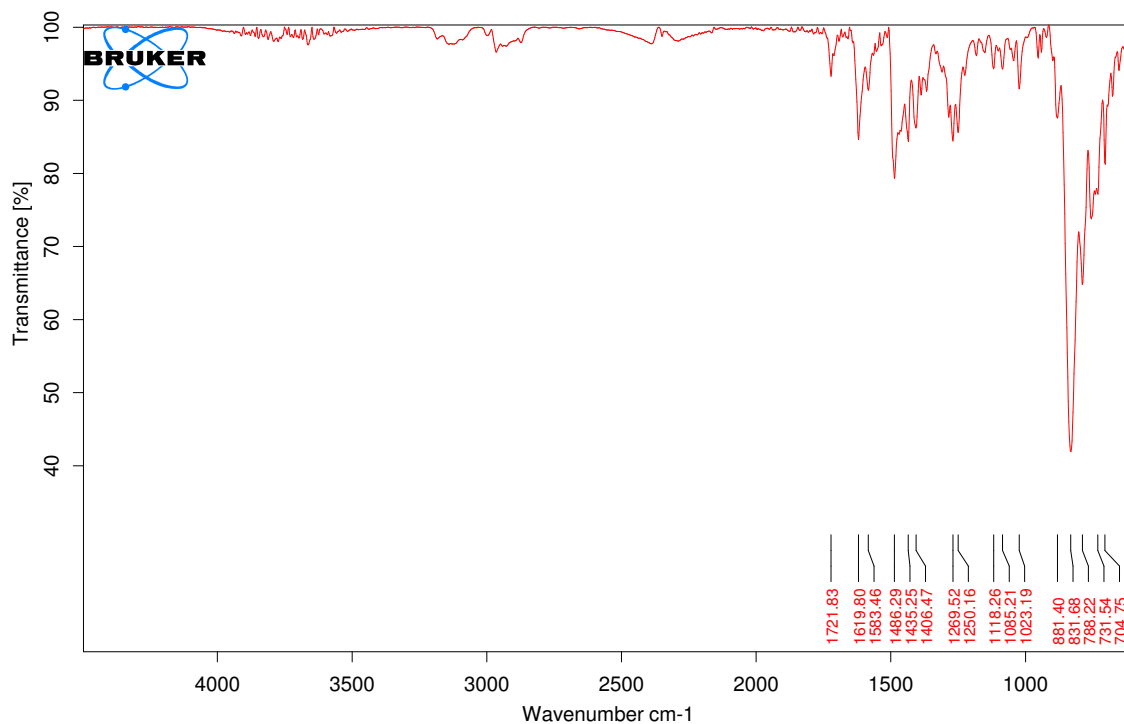
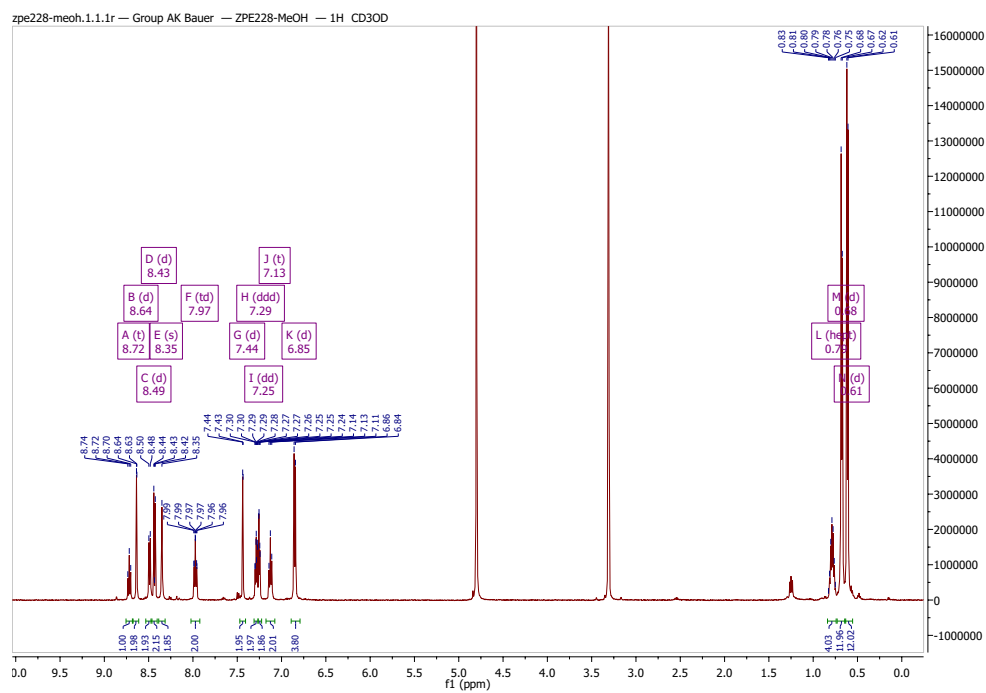


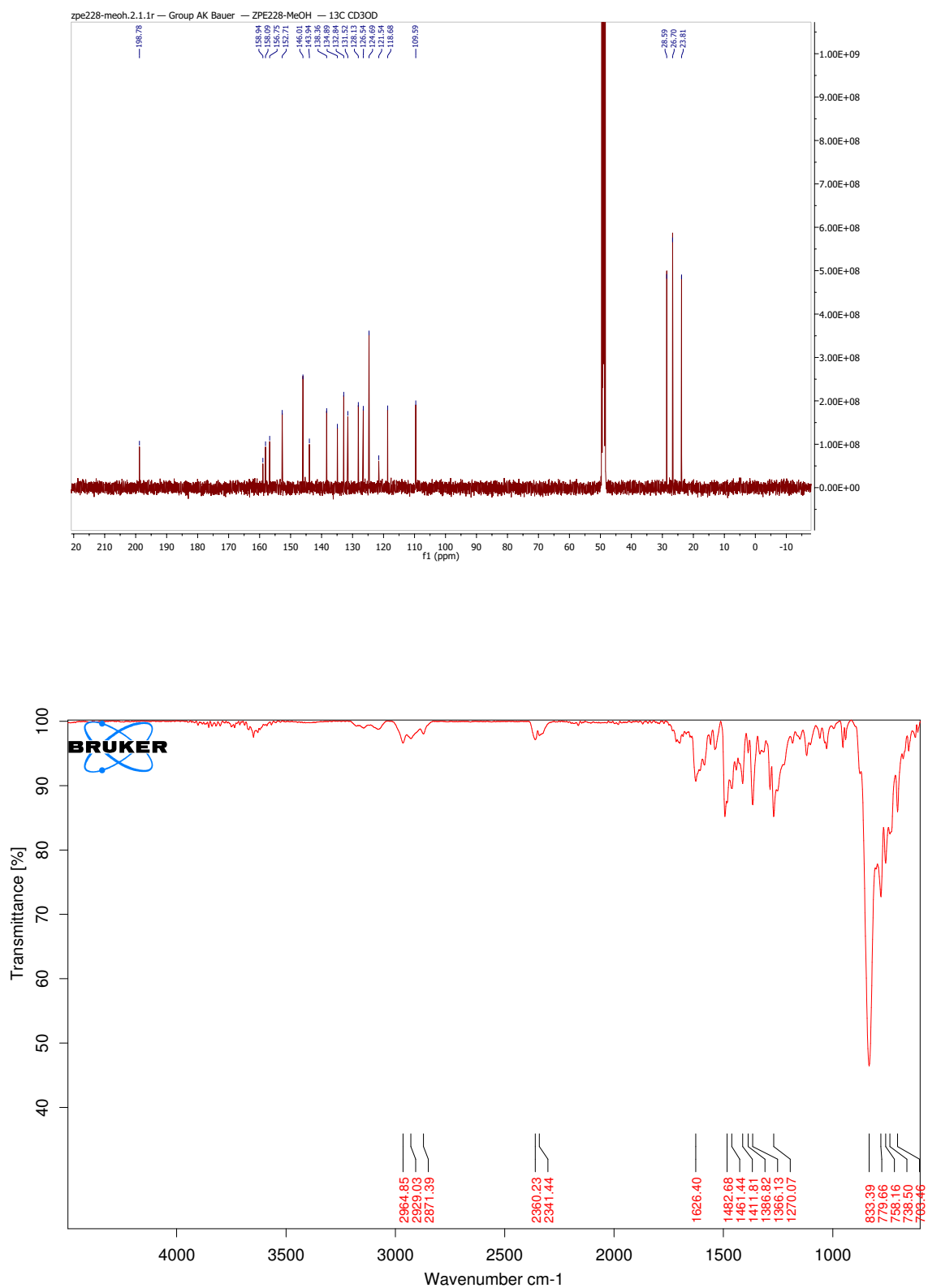


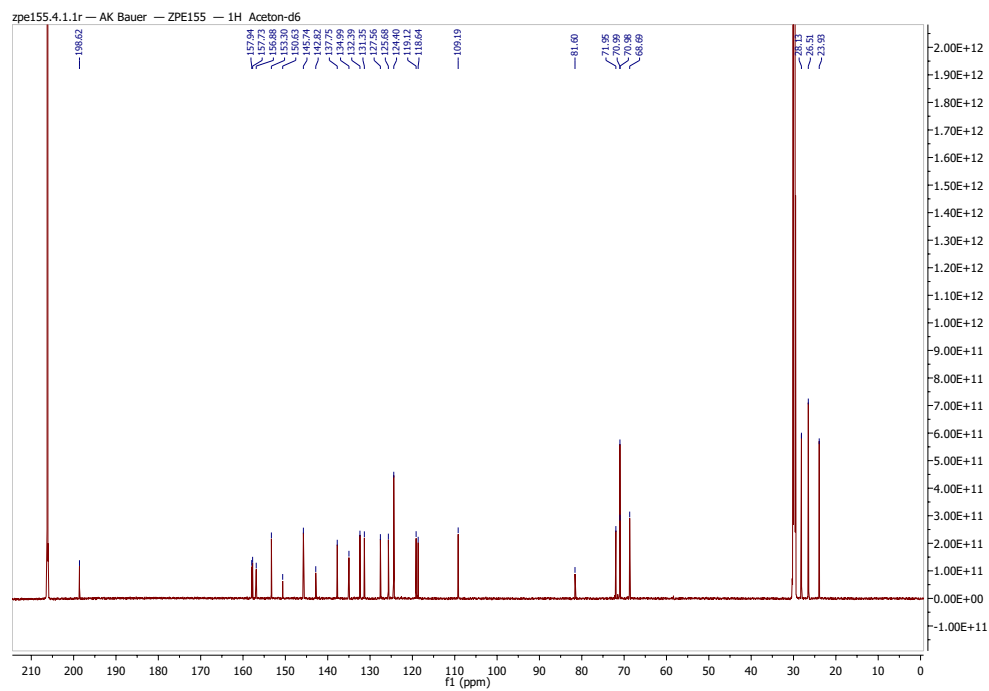
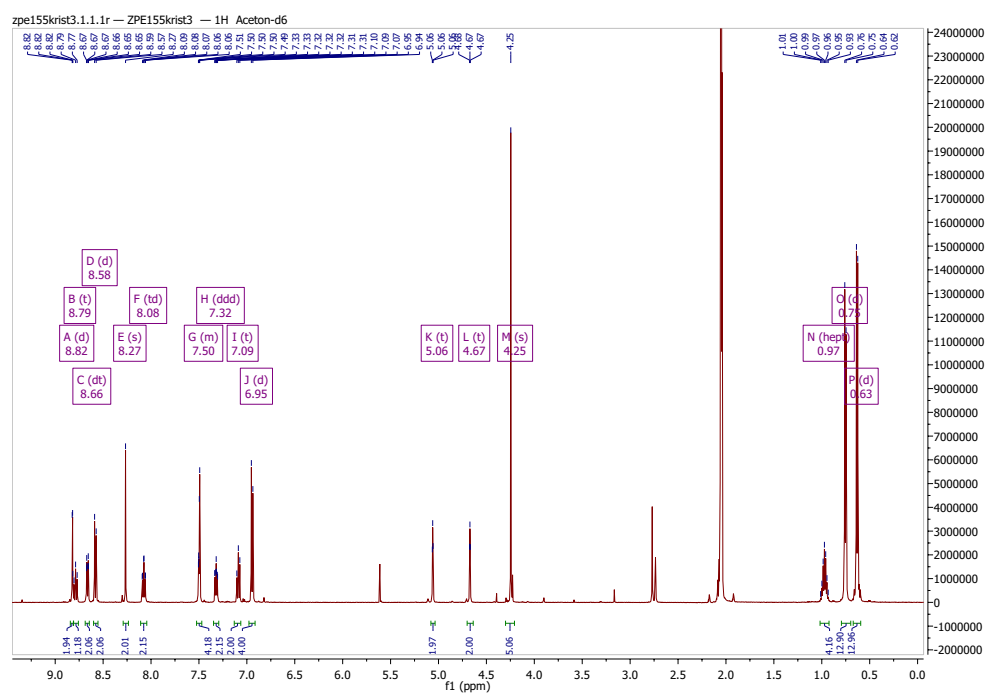
$\text{FeL}_1(\text{Furyl-terpy})[\text{PF}_6]_2$ (43)

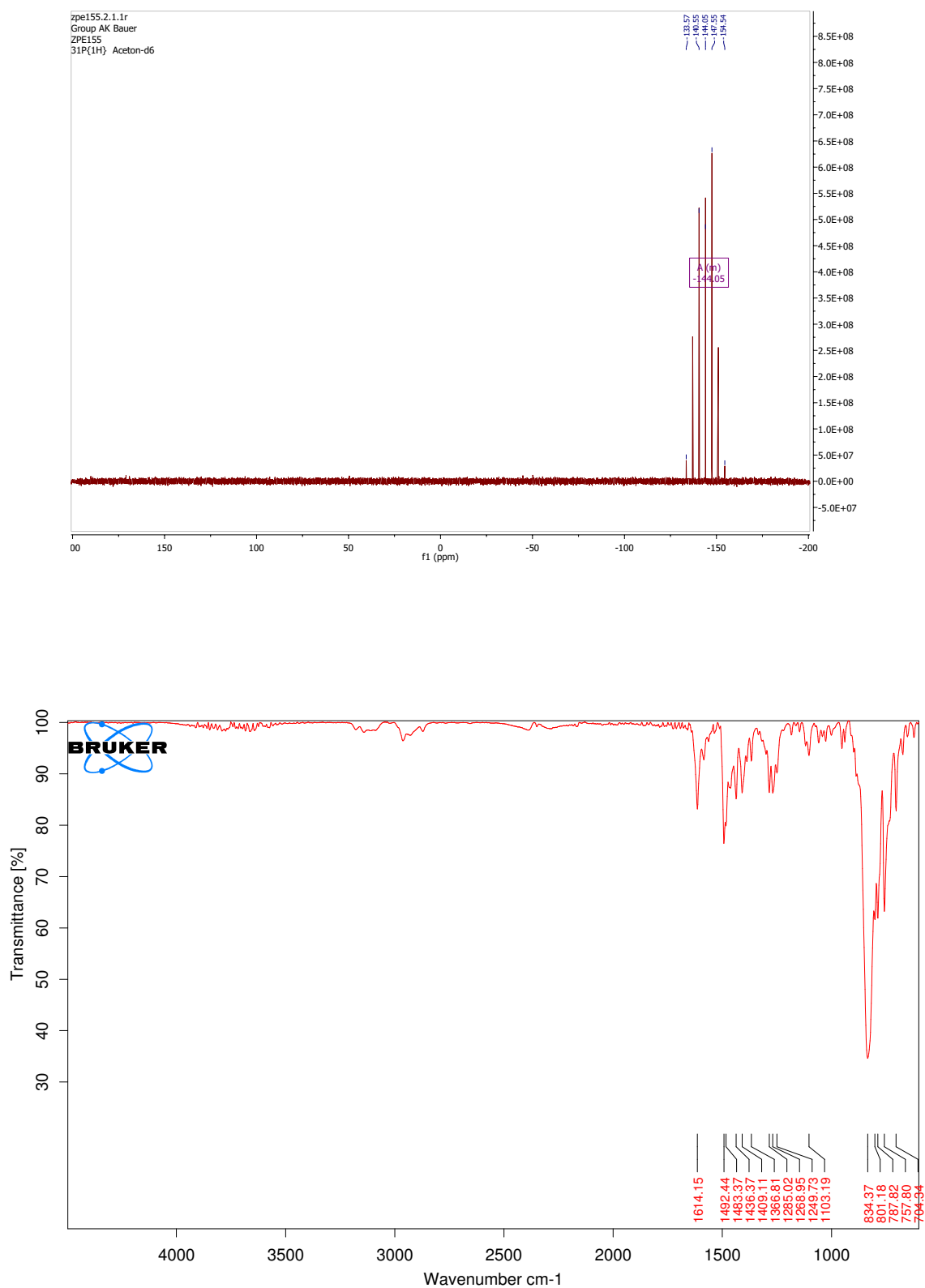





$$\text{FeL}_1(\text{Carboxyl-terpy})][\text{PF}_6]_2 \quad (49)$$




$\text{FeL}_1(\text{Fc-terpy})][\text{PF}_6]_2$ (48)




6.5 Kristalldaten

3-Ferrocenyl-1,5-bis(2-pyridyl)pentane-1,5-dion (13)

Identification code	z2665	
Empirical formula	C ₂₅ H ₂₂ Fe N ₂ O ₂	
Formula weight	438.30	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2(1)2(1)2(1)	
Unit cell dimensions	a = 5.888(4) Å	α = 90°.
	b = 7.789(5) Å	β = 90°.
	c = 42.34(3) Å	γ = 90°.
Volume	1942(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.499 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.803 mm ⁻¹	
F(000)	912	
Crystal size	0.47 x 0.10 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	1.92 to 27.87°.	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -10 ≤ k ≤ 9, -55 ≤ l ≤ 55	
Reflections collected	17676	
Independent reflections	4632 [R(int) = 0.1553]	
Completeness to theta = 27.87°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9841 and 0.7042	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4632 / 0 / 272	
Goodness-of-fit on F ²	0.995	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0817, wR2 = 0.1559	
R indices (all data)	R1 = 0.1401, wR2 = 0.1841	
Absolute structure parameter	0.00(4)	
Extinction coefficient	0.0105(15)	
Largest diff. peak and hole	0.712 and -1.394 e.Å ⁻³	

1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-[(2,2'-bipyridin)-6-yl]imidazoliumhexafluorophosphat (22)

Identification code	z2631	
Empirical formula	C ₂₅ H ₂₇ F ₆ N ₄ P	
Formula weight	528.48	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.002(5) Å	α = 88.669(16)°.
	b = 9.368(6) Å	β = 86.393(17)°.
	c = 16.184(9) Å	γ = 65.530(15)°.
Volume	1239.8(13) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.416 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.178 mm ⁻¹	
F(000)	548	
Crystal size	0.22 x 0.15 x 0.11 mm ³	
Theta range for data collection	1.26 to 27.88°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	11871	
Independent reflections	5890 [R(int) = 0.1123]	
Completeness to theta = 27.88°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9807 and 0.9619	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5890 / 0 / 329	
Goodness-of-fit on F ²	0.820	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0648, wR2 = 0.0956	
R indices (all data)	R1 = 0.2007, wR2 = 0.1426	
Largest diff. peak and hole	0.277 and -0.263 e.Å ⁻³	

2,6-Bis[3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium]pyridindibromid (24)

Identification code	z2518	
Empirical formula	C _{46.55} H _{70.10} Br ₂ Cl _{7.10} N ₅ O ₂	
Formula weight	1143.29	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 13.590(4) Å	α = 90°.
	b = 17.253(5) Å	β = 105.212(6)°.
	c = 24.733(7) Å	γ = 90°.
Volume	5596(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.357 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.827 mm ⁻¹	
F(000)	2364	
Crystal size	0.37 x 0.22 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	1.46 to 27.88°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 16, -22 ≤ k ≤ 22, -32 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	52089	
Independent reflections	13335 [R(int) = 0.1227]	
Completeness to theta = 27.88°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7114 and 0.5513	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13335 / 2 / 536	
Goodness-of-fit on F ²	0.908	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0735, wR2 = 0.1543	
R indices (all data)	R1 = 0.1608, wR2 = 0.1814	
Largest diff. peak and hole	1.236 and -0.509 e.Å ⁻³	

2,6-Bis[3-(isopropyl)imidazolium]pyridindibromid (26)

Identification code	z2465	
Empirical formula	C ₁₇ H ₂₇ Br ₂ N ₅ O ₂	
Formula weight	493.26	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.9211(12) Å	α = 78.008(2)°.
	b = 10.5297(12) Å	β = 81.317(2)°.
	c = 10.9119(13) Å	γ = 68.278(2)°.
Volume	1032.4(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.587 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.947 mm ⁻¹	
F(000)	500	
Crystal size	0.47 x 0.20 x 0.16 mm ³	
Theta range for data collection	1.91 to 27.88°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -10 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	9795	
Independent reflections	4886 [R(int) = 0.0195]	
Completeness to theta = 27.88°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.5708 and 0.2584	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4886 / 6 / 255	
Goodness-of-fit on F ²	1.047	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0249, wR2 = 0.0617	
R indices (all data)	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0639	
Largest diff. peak and hole	0.516 and -0.274 e.Å ⁻³	

1,3-Bis(2-pyridyl)imidazoliumbromid (27)

Identification code	z2456	
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₁ Br N ₄	
Formula weight	303.17	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 8.1490(11) Å	α = 73.851(2)°.
	b = 8.8734(12) Å	β = 65.908(2)°.
	c = 9.4319(13) Å	γ = 73.342(2)°.
Volume	586.27(14) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.717 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.492 mm ⁻¹	
F(000)	304	
Crystal size	0.48 x 0.32 x 0.25 mm ³	
Theta range for data collection	2.41 to 27.87°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	5578	
Independent reflections	2786 [R(int) = 0.0155]	
Completeness to theta = 27.87°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.4756 and 0.2850	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2786 / 0 / 163	
Goodness-of-fit on F ²	1.133	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0200, wR2 = 0.0531	
R indices (all data)	R1 = 0.0208, wR2 = 0.0534	
Largest diff. peak and hole	0.454 and -0.291 e.Å ⁻³	

[FeL1(OH-terpy)][PF₆]₂ (42)

Identification code	z2620	
Empirical formula	C ₅₁ H ₅₄ Cl ₂ F ₁₂ Fe N ₈ O P ₂	
Formula weight	1211.71	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.6392(19) Å	α = 92.156(4)°.
	b = 12.544(2) Å	β = 97.431(4)°.
	c = 19.664(3) Å	γ = 113.782(3)°.
Volume	2592.3(7) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.552 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.547 mm ⁻¹	
F(000)	1244	
Crystal size	0.49 x 0.42 x 0.18 mm ³	
Theta range for data collection	1.78 to 27.88°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	24287	
Independent reflections	12308 [R(int) = 0.0740]	
Completeness to theta = 27.88°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9079 and 0.7753	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12308 / 28 / 713	
Goodness-of-fit on F ²	0.929	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0660, wR2 = 0.1260	
R indices (all data)	R1 = 0.1138, wR2 = 0.1433	
Largest diff. peak and hole	0.739 and -0.581 e.Å ⁻³	

[FeL1(furyl-terpy)][PF₆]₂ (43)

Identification code	z2749s	
Empirical formula	C ₅₅ H ₅₆ Cl ₂ F ₁₂ Fe N ₈ O ₂	
Formula weight	1261.77	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P na2(1)	
Unit cell dimensions	a = 29.881(4) Å	α = 90°.
	b = 11.2262(14) Å	β = 90°.
	c = 18.016(2) Å	γ = 90°.
Volume	6043.5(13) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.387 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.473 mm ⁻¹	
F(000)	2592	
Crystal size	0.47 x 0.44 x 0.38 mm ³	
Theta range for data collection	1.36 to 27.88°.	
Index ranges	-36 ≤ h ≤ 39, -14 ≤ k ≤ 14, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	55508	
Independent reflections	14375 [R(int) = 0.1057]	
Completeness to theta = 27.88°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8408 and 0.8084	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	14375 / 1 / 731	
Goodness-of-fit on F ²	0.996	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0905, wR2 = 0.1990	
R indices (all data)	R1 = 0.1402, wR2 = 0.2260	
Absolute structure parameter	0.12(3)	
Largest diff. peak and hole	0.827 and -0.435 e.Å ⁻³	

Literatur

- [1] Jakob Steube, Bachelorarbeit, Universität Paderborn, Paderborn, **2015**.
- [2] E. Amouyal, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1995**, *38*, 249–276.
- [3] U. Lucia, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *30*, 164–169.
- [4] D. Das, *International Journal of Hydrogen Energy* **2001**, *26*, 13–28.
- [5] M. Bertau, *Industrielle anorganische Chemie: Anorganische Grundprodukte 4th ed.*, WILEY-VCH, Weinheim, **2013**.
- [6] Industrielle anorganische Chemie. Anorganische Grundprodukte by Bertau, Martin, 2013. Reproduced with permission of John Wiley and Son in the format Thesis/Dissertation via Copyright Clearance Center (ID 4200160548154).
- [7] C. Acar, I. Dincer, G. F. Naterer, *International Journal of Energy Research* **2016**, *40*, 1449–1473.
- [8] UNDP, *World energy assessment: Energy and the challenge of sustainability*, New York, NY, **2000**.
- [9] Y. Pellegrin, F. Odobel, *Comptes Rendus Chimie* **2017**, *20*, 283–295.
- [10] J. D. Blakemore, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Chemical reviews* **2015**, *115*, 12974–13005.
- [11] M. Wang, Y. Na, M. Gorlov, L. Sun, *Dalton Transactions* **2009**, 6458.
- [12] K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, *Helvetica Chimica Acta* **1978**, *61*, 2720–2730.
- [13] D. Miller, G. McLendon, *Inorganic Chemistry* **1981**, *20*, 950–953.
- [14] M. Kirch, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helvetica Chimica Acta* **1979**, *62*, 1345–1384.
- [15] C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Chemical Society Reviews* **1981**, *10*, 49.
- [16] M. Suzuki, N. D. Morris, T. E. Mallouk, *Chemical Communications* **2002**, 1534–1535.
- [17] H. Ozawa, K. Sakai, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 2227–2242.
- [18] C. Lentz, O. Schott, T. Auvray, G. Hanan, B. Elias, *Inorganic Chemistry* **2017**.
- [19] D. S. Miller, A. J. Bard, G. McLendon, J. Ferguson, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 5336–5341.
- [20] L. L. Tinker, N. D. McDaniel, P. N. Curtin, C. K. Smith, M. J. Ireland, S. Bernhard, *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 8726–8732.
- [21] D. Kim, D. R. Whang, S. Y. Park, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 8698–8701.
- [22] M. Kobayashi, S. Masaoka, K. Sakai, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 7431–7434.
- [23] G. Ajayakumar, M. Kobayashi, S. Masaoka, K. Sakai, *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 3955–3966.

- [24] 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, *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 7678–7688.
- [25] S. Tschierlei, M. Karnahl, M. Presselt, B. Dietzek, J. Guthmüller, L. González, M. Schmitt, S. Rau, J. Popp, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 3981–3984.
- [26] S. Hansen, M.-M. Pohl, M. Klahn, A. Spannenberg, T. Beweries, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 92–101.
- [27] S.-P. Luo, E. Mejía, A. Friedrich, A. Pazidis, H. Junge, A.-E. Surkus, R. Jackstell, S. Denurra, S. Gladiali, S. Lochbrunner, M. Beller, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 419–423.
- [28] F. Gärtner, B. Sundararaju, A.-E. Surkus, A. Boddien, B. Loges, H. Junge, P. H. Dixneuf, M. Beller, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 9962–9965.
- [29] F. Gärtner, A. Boddien, E. Barsch, K. Fumino, S. Losse, H. Junge, D. Hollmann, A. Brückner, R. Ludwig, M. Beller, *Chemistry - A European Journal* **2011**, *17*, 6425–6436.
- [30] 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.
- [31] H.-h. Cui, M.-q. Hu, H.-m. Wen, G.-l. Chai, C.-b. Ma, H. Chen, C.-n. Chen, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2012**, *41*, 13899–13907.
- [32] S. Ott, M. Kritikos, B. Åkermark, L. Sun, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 3285–3288.
- [33] Y. Na, M. Wang, J. Pan, P. Zhang, B. Åkermark, L. Sun, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 2805–2810.
- [34] R. Lomoth, S. Ott, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2009**, 9952–9959.
- [35] D. Streich, Y. Astuti, M. Orlandi, L. Schwartz, R. Lomoth, L. Hammarström, S. Ott, *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 60–63.
- [36] S. Troppmann, E. Brandes, H. Motschmann, F. Li, M. Wang, L. Sun, B. König, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, *2016*, 554–560.
- [37] Y. Na, P. Wei, L. Zhou, *Chemistry - A European Journal* **2016**, *22*, 10365–10368.
- [38] J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson, S. Bernhard, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 7502–7510.
- [39] Z.-T. Yu, Y.-J. Yuan, J.-G. Cai, Z.-G. Zou, *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19*, 1303–1310.
- [40] J. Torres, M. C. Carrión, J. Leal, F. A. Jalón, J. V. Cuevas, A. M. Rodríguez, G. Castañeda, B. R. Manzano, *Inorganic Chemistry* **2018**, *57*, 970–984.
- [41] S. Jasimuddin, T. Yamada, K. Fukuju, J. Otsuki, K. Sakai, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 8466.

-
- [42] C. V. Krishnan, N. Sutin, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 2141–2142.
- [43] N. Kaeffer, M. Chavarot-Kerlidou, V. Artero, *Accounts of chemical research* **2015**, *48*, 1286–1295.
- [44] P. Du, J. Schneider, G. Luo, W. W. Brennessel, R. Eisenberg, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 4952–4962.
- [45] C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft, W. Lin, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 13445–13454.
- [46] B. Probst, M. Guttentag, A. Rodenberg, P. Hamm, R. Alberto, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 3404–3412.
- [47] T. Lazarides, M. Delor, I. V. Sazanovich, T. M. McCormick, I. Georgakaki, G. Charalambidis, J. A. Weinstein, A. G. Coutsolelos, *Chemical Communications* **2013**, *50*, 521.
- [48] A. Fihri, V. Artero, M. Razavet, C. Baffert, W. Leibl, M. Fontecave, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 574–577.
- [49] A. Fihri, V. Artero, A. Pereira, M. Fontecave, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2008**, 5567–5569.
- [50] D. M. Cropek, A. Metz, A. M. Müller, H. B. Gray, T. Horne, D. C. Horton, O. Poluektov, D. M. Tiede, R. T. Weber, W. L. Jarrett, J. D. Phillips, A. A. Holder, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2012**, *41*, 13060–13073.
- [51] A. Jacques, O. Schott, K. Robeyns, G. S. Hanan, B. Elias, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, *2016*, 1779–1783.
- [52] P. Du, K. Knowles, R. Eisenberg, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12576–12577.
- [53] A. Panagiotopoulos, K. Ladomenou, D. Sun, V. Artero, A. G. Coutsolelos, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2016**, *45*, 6732–6738.
- [54] E. Joliat-Wick, N. Weder, D. Klose, C. Bachmann, B. Spingler, B. Probst, R. Alberto, *Inorganic chemistry* **2018**.
- [55] S. Varma, C. E. Castillo, T. Stoll, J. Fortage, A. G. Blackman, F. Molton, A. Deronzier, M.-N. Collomb, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2013**, *15*, 17544–17552.
- [56] S. Ardo, G. J. Meyer, *Chemical Society reviews* **2009**, *38*, 115–164.
- [57] M. Pápai, G. Vankó, T. Rozgonyi, T. J. Penfold, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7*, 2009–2014.
- [58] S. Ferrere, *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 1083–1089.
- [59] E. Deponti, M. Natali, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2016**, *45*, 9136–9147.
- [60] T. J. Meyer, *Pure and Applied Chemistry* **1986**, *58*.
-

- [61] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, R. Steudel, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität 5th ed.*, of *De Gruyter Studium*, De Gruyter, Berlin [u.a.], **2014**.
- [62] Reproduced from P. Nayak et al., *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 6024, with permission of The Royal Society of Chemistry (ID 4363230392600).
- [63] P. K. Nayak, G. Garcia-Belmonte, A. Kahn, J. Bisquert, D. Cahen, *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 6022.
- [64] L. L. Tinker, S. Bernhard, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 10507–10511.
- [65] B. Speiser, *Chemie in unserer Zeit* **1981**, *15*, 21–26.
- [66] P. Zanello (Ed.), *Inorganic electrochemistry: Theory, practice and applications*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**.
- [67] N. E. Tokel-Takvoryan, R. E. Hemingway, A. J. Bard, *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95*, 6582–6589.
- [68] S. Baitalik, X.-y. Wang, R. H. Schmehl, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 16304–16305.
- [69] M. Brunner, Dissertation, Heidelberg University, **2002**.
- [70] C.-G. Zhan, J. A. Nichols, D. A. Dixon, *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 4184–4195.
- [71] J. P. Sauvage, J. P. Collin, J. C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. de Cola, L. Flamigni, *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 993–1019.
- [72] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coordination Chemistry Reviews* **1988**, *84*, 85–277.
- [73] Z. R. Grabowski, A. Grabowska, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1976**, *101*, 197–208.
- [74] P. Ceroni, *The exploration of supramolecular systems and nanostructures by photochemical techniques*, Vol. 78 of *Lecture Notes in Chemistry*, Springer, Dordrecht, **2012**.
- [75] V. Balzani, S. Campagna, G. Accorsi, *Photochemistry and photophysics of coordination compounds I*, Vol. 280 of *Topics in current chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [76] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*, WILEY-VCH, Weinheim, **2010**.
- [77] R. A. Marcus, *Annual Review of Physical Chemistry* **1964**, *15*, 155–196.
- [78] R. A. Marcus, *Reviews of Modern Physics* **1993**, *65*, 599–610.
- [79] L. H. Gade, J. Lewis, *Koordinationschemie 1st ed.*, WILEY-VCH, Weinheim, **2010**.
- [80] *Koordinationschemie* by Gade, Lutz, 2013. Reproduced with permission of John Wiley and Son in the format Thesis/Dissertation via Copyright Clearance Center (ID 4364240288274).
- [81] N. Sutin, *Progress in Inorganic Chemistry*, *30*, 441–498.

-
- [82] B. Durham, J. V. Caspar, J. K. Nagle, T. J. Meyer, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 4803–4810.
- [83] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy 3rd ed.*, Springer, New York, **2010**.
- [84] Reprinted (adapted) with permission from J. K. McCusker et al., *Journal of the American Chemical Society* 1997, *119*, 8253–8268. Copyright (2018) American Chemical Society.
- [85] J. V. Caspar, B. Sullivan, E. M. Kober, T. J. Meyer, *Chemical Physics Letters* **1982**, *91*, 91–95.
- [86] J. V. Caspar, T. J. Meyer, *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, *87*, 952–957.
- [87] T. C. Motley, L. Troian-Gautier, M. K. Brennaman, G. J. Meyer, *Inorganic chemistry* **2017**, *56*, 13579–13592.
- [88] N. H. Damrauer, T. R. Boussie, M. Devenney, J. K. McCusker, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 8253–8268.
- [89] D. G. Brown, P. A. Schauer, J. Borau-Garcia, B. R. Fancy, C. P. Berlinguette, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 1692–1695.
- [90] M. Jäger, L. Freitag, L. González, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *304–305*, 146–165.
- [91] F. Bolletta, M. Maestri, L. Moggi, V. Balzani, *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95*, 7864–7866.
- [92] A. T. Yeh, C. V. Shank, McCusker J. K., *Science* **2000**, *289*, 935–938.
- [93] P. Dongare, B. D. Myron, L. Wang, D. W. Thompson, T. J. Meyer, *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *345*, 86–107.
- [94] Reproduced from V. Balzani et al., *Coordination Chemistry Reviews* 1988, *84*, 100., with permission of Elsevier (ID 4364730834739).
- [95] Y.-Q. Fang, N. J. Taylor, G. S. Hanan, F. Loiseau, R. Passalacqua, S. Campagna, H. Nierengarten, A. van Dorsselaer, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 7912–7913.
- [96] N. C. Fletcher, M. Nieuwenhuyzen, S. Rainey, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, 2641–2648.
- [97] S. U. Son, K. H. Park, Y.-S. Lee, B. Y. Kim, C. H. Choi, M. S. Lah, Y. H. Jang, D.-J. Jang, Y. K. Chung, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 6896–6898.
- [98] E. A. Medlycott, G. S. Hanan, *Chemical Society reviews* **2005**, *34*, 133–142.
- [99] A. Amini, A. Harriman, A. Mayeux, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1157–1164.
- [100] J. T. Hewitt, P. J. Vallett, N. H. Damrauer, *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116*, 11536–11547.
- [101] M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, E. C. Constable, Thompson, Alexander M. W. Cargill, *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 2759–2767.
-

- [102] P. Lainé, F. Bedioui, E. Amouyal, V. Albin, F. Berruyer-Penaud, *Chemistry - A European Journal* **2002**, *8*, 3162.
- [103] G. F. Strouse, J. R. Schoonover, R. Duesing, S. Boyde, W. E. Jones, JR., T. J. Meyer, *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 473–487.
- [104] S. Boyde, G. F. Strouse, W. E. Jones, T. J. Meyer, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 7395–7396.
- [105] A. C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angewandte Chemie* **1994**, *106*, 1956–1958.
- [106] A. Harriman, R. Ziessel, *Chemical Communications* **1996**, 1707–1716.
- [107] M. Hissler, A. El-ghayoury, A. Harriman, R. Ziessel, *Angewandte Chemie* **1998**, *110*, 1804–1807.
- [108] U. Siemeling, Vor der Brüggen, Jens, U. Vorfeld, B. Neumann, A. Stammeler, H.-G. Stammeler, A. Brockhinke, R. Plessow, P. Zanello, F. Laschi, Fabrizi de Biani, Fabrizia, M. Fontani, S. Steenken, M. Stapper, G. Gurzadyan, *Chemistry - A European Journal* **2003**, *9*, 2819–2833.
- [109] C. R. Hecker, A. K. I. Gushurst, D. R. McMillin, *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 538–541.
- [110] K. E. Spettel, N. H. Damrauer, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 10815–10829.
- [111] M. I. J. Polson, E. A. Medlycott, G. S. Hanan, L. Mikelsons, N. J. Taylor, M. Watanabe, Y. Tanaka, F. Loiseau, R. Passalacqua, S. Campagna, *Chemistry - A European Journal* **2004**, *10*, 3640–3648.
- [112] L. M. Vogler, S. W. Jones, G. E. Jensen, R. Gary Brewer, K. J. Brewer, *Inorganica Chimica Acta* **1996**, *250*, 155–162.
- [113] R. Liegghio, P. G. Potvin, A. B. P. Lever, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 5485–5486.
- [114] A. Baba, *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *171*, 43–59.
- [115] X.-y. Wang, A. Del Guerzo, R. H. Schmehl, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2004**, *5*, 55–77.
- [116] J. A. Simon, S. L. Curry, R. H. Schmehl, T. R. Schatz, P. Piotrowiak, X. Jin, R. P. Thummel, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 11012–11022.
- [117] G. Albano, V. Balzani, E. C. Constable, M. Maestri, D. R. Smith, *Inorganica Chimica Acta* **1998**, *277*, 225–231.
- [118] R. Passalacqua, F. Loiseau, S. Campagna, Y.-Q. Fang, G. S. Hanan, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 1608–1611.
- [119] J. Wang, G. S. Hanan, F. Loiseau, S. Campagna, *Chemical Communications* **2004**, 2068–2069.
- [120] M. Duati, S. Tasca, F. C. Lynch, H. Bohlen, J. G. Vos, S. Stagni, M. D. Ward, *Inorganic chemistry* **2003**, *42*, 8377–8384.

- [121] H.-S. Chen, W.-C. Chang, C. Su, T.-Y. Li, N.-M. Hsu, Y. S. Tingare, C.-Y. Li, J.-H. Shie, W.-R. Li, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2011**, 40, 6765–6770.
- [122] B. Schulze, D. Escudero, C. Friebe, R. Siebert, H. Görls, U. Köhn, E. Altuntas, A. Baumgaertel, M. D. Hager, A. Winter, B. Dietzek, J. Popp, L. González, U. S. Schubert, *Chemistry - A European Journal* **2011**, 17, 5494–5498.
- [123] J. M. Aizpurua, M. Sagartzazu-Aizpurua, Z. Monasterio in *Chemistry of 1,2,3-triazoles*, Vol. 40 of *Topics in Heterocyclic Chemistry*, W. Dehaen, B. Abarca (Eds.), Springer, Cham, **2015**, pp. 211–267.
- [124] G. Guisado-Barrios, J. Bouffard, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 4759–4762.
- [125] P. Mathew, A. Neels, M. Albrecht, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 13534–13535.
- [126] D. G. Brown, N. Sanguantrakun, B. Schulze, U. S. Schubert, C. P. Berlinguette, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 12354–12357.
- [127] F. Barigelletti, B. Ventura, J.-P. Collin, R. Kayhanian, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, 2000, 113–119.
- [128] S. H. Wadman, M. Lutz, D. M. Tooke, A. L. Spek, F. Hartl, Havenith, Remco W. A., van Klink, Gerard P. M., G. van Koten, *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, 1887–1900.
- [129] B. Peña, N. A. Leed, K. R. Dunbar, C. Turro, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 22186–22195.
- [130] Reprinted (adapted) with permission from G. J. Meyer, *Inorganic Chemistry* 2017, 56, 13590. Copyright (2018) American Chemical Society.
- [131] K. C. D. Robson, B. D. Koivisto, A. Yella, B. Sporinova, M. K. Nazeeruddin, T. Baumgartner, M. Grätzel, C. P. Berlinguette, *Inorganic chemistry* **2011**, 50, 5494–5508.
- [132] E. C. Constable, M. J. Hannon, *Inorganica Chimica Acta* **1993**, 211, 101–110.
- [133] E. C. Constable, Cargill Thompson, Alexander M.W., J. Cherryman, T. Liddiment, *Inorganica Chimica Acta* **1995**, 235, 165–171.
- [134] L. Hammarström, O. Johansson, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, 254, 2546–2559.
- [135] H. Wolpher, O. Johansson, M. Abrahamsson, Kritikos. M., L. Sun, B. Akermark, *Inorganic Chemistry Communications* **2004**, 7, 337–340.
- [136] M. Abrahamsson, H. Wolpher, O. Johansson, J. Larsson, M. Kritikos, L. Eriksson, P.-O. Norrby, J. Bergquist, L. Sun, B. Akermark, L. Hammarström, *Inorganic chemistry* **2005**, 44, 3215–3225.
- [137] F. Schramm, V. Meded, H. Fliegl, K. Fink, O. Fuhr, Z. Qu, W. Kloppe, S. Finn, T. E. Keyes, M. Ruben, *Inorganic chemistry* **2009**, 48, 5677–5684.
- [138] M. Abrahamsson, H.-C. Becker, L. Hammarström, C. Bonnefous, C. Chamchoumis, R. P. Thummel, *Inorganic chemistry* **2007**, 46, 10354–10364.

- [139] M. Abrahamsson, M. Jäger, T. Osterman, L. Eriksson, P. Persson, H.-C. Becker, O. Johansson, L. Hammarström, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12616–12617.
- [140] M. Abrahamsson, M. Jäger, R. J. Kumar, T. Österman, P. Persson, H.-C. Becker, O. Johansson, L. Hammarström, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 15533–15542.
- [141] T. Osterman, M. Abrahamsson, H.-C. Becker, L. Hammarström, P. Persson, *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116*, 1041–1050.
- [142] H. A. Younus, N. Ahmad, W. Su, F. Verpoort, *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *276*, 112–152.
- [143] M. S. Lowry, J. I. Goldsmith, J. D. Slinker, R. Rohl, R. A. Pascal, G. G. Malliaras, S. Bernhard, *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 5712–5719.
- [144] M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*, 7970–7977.
- [145] R. J. Watts, J. van Houten, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *96*, 4334–4335.
- [146] P. J. Hay, *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 1634–1641.
- [147] S.-H. Wu, J.-W. Ling, S.-H. Lai, M.-J. Huang, C. H. Cheng, I.-C. Chen, *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 10339–10344.
- [148] B. D. Stringer, L. M. Quan, P. J. Barnard, Wilson, David J. D., C. F. Hogan, *Organometallics* **2014**, *33*, 4860–4872.
- [149] T.-Y. Li, X. Liang, L. Zhou, C. Wu, S. Zhang, X. Liu, G.-Z. Lu, L.-S. Xue, Y.-X. Zheng, J.-L. Zuo, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 161–173.
- [150] R. Schoch, Dissertation, Universität Paderborn, **2017**.
- [151] Y. Liu, T. Harlang, S. E. Canton, P. Chábera, K. Suárez-Alcántara, A. Fleckhaus, D. A. Vithanage, E. Göransson, A. Corani, R. Lomoth, V. Sundström, K. Wärnmark, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 6412.
- [152] D. W. Fink, W. E. Ohnesorge, *Journal of the American Chemical Society* **1969**, *91*, 4995–4998.
- [153] F. N. Castellano, *Nature* **2017**, *543*, 627–628.
- [154] Y. Liu, P. Persson, V. Sundström, K. Wärnmark, *Accounts of chemical research* **2016**, *49*, 1477–1485.
- [155] W. Zhang, R. Alonso-Mori, U. Bergmann, C. Bressler, M. Chollet, A. Galler, W. Gawelda, R. G. Hadt, R. W. Hartsock, T. Kroll, K. S. Kjær, K. Kubiček, H. T. Lemke, H. W. Liang, D. A. Meyer, M. M. Nielsen, C. Purser, J. S. Robinson, E. I. Solomon, Z. Sun, D. Sokaras, van Driel, Tim B., G. Vankó, T.-C. Weng, D. Zhu, K. J. Gaffney, *Nature* **2014**, *509*, 345–348.
- [156] I. M. Dixon, S. Khan, F. Alary, M. Boggio-Pasqua, J.-L. Heully, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2014**, *43*, 15898–15905.

- [157] I. M. Dixon, F. Alary, M. Boggio-Pasqua, J.-L. Heully, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2015**, 44, 13498–13503.
- [158] T. Duchanois, T. Etienne, C. Cebrián, L. Liu, A. Monari, M. Beley, X. Assfeld, S. Haacke, P. C. Gros, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, 2015, 2469–2477.
- [159] Reproduced from Y. Liu et al., *Chemical Communications* 2013, 49, 6414, with permission of The Royal Society of Chemistry (ID 4203211377555).
- [160] L. A. Fredin, M. Pápai, E. Rozsályi, G. Vankó, K. Wärnmark, V. Sundström, P. Persson, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, 2066–2071.
- [161] Reprinted (adapted) with permission from M. Pápai et al., *Journal of Physical Chemistry Letters* 2016, 7, 2010. Copyright (2018) American Chemical Society.
- [162] D. Leshchev, T. C. B. Harlang, L. A. Fredin, D. Khakhulin, Y. Liu, E. Biasin, M. G. Laurssen, G. E. Newby, K. Haldrup, M. M. Nielsen, K. Wärnmark, V. Sundström, P. Persson, K. S. Kjaer, M. Wulff, *Chemical Science* **2018**, 102, 1309.
- [163] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, 253, 687–703.
- [164] P. S. Braterman, J. I. Song, R. D. Peacock, *Inorganic Chemistry* **1992**, 31, 555–559.
- [165] Y. Liu, K. S. Kjaer, L. A. Fredin, P. Chábera, T. Harlang, S. E. Canton, S. Lidin, J. Zhang, R. Lomoth, K.-E. Bergquist, P. Persson, K. Wärnmark, V. Sundström, *Chemistry - A European Journal* **2015**, 21, 3628–3639.
- [166] CCDC. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Ccdcid=1018263>.
- [167] L. Liu, T. Duchanois, T. Etienne, A. Monari, M. Beley, X. Assfeld, S. Haacke, P. C. Gros, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2016**, 18, 12550–12556.
- [168] T. Duchanois, T. Etienne, M. Beley, X. Assfeld, E. A. Perpète, A. Monari, P. C. Gros, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, 2014, 3747–3753.
- [169] Reproduced from T. Harlang et al., *Nature Chemistry* 2015, 7, 887., with permission of Springer Nature (ID 4370780195178).
- [170] T. C. B. Harlang, Y. Liu, O. Gordivska, L. A. Fredin, C. S. Ponseca, P. Huang, P. Chábera, K. S. Kjaer, H. Mateos, J. Uhlig, R. Lomoth, R. Wallenberg, S. Styring, P. Persson, V. Sundström, K. Wärnmark, *Nature chemistry* **2015**, 7, 883–889.
- [171] R. H. Crabtree, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, 690, 5451–5457.
- [172] P. Chabera, Y. Liu, O. Prakash, E. Thyraug, A. E. Nahhas, A. Honarfar, S. Essen, L. A. Fredin, T. C. B. Harlang, K. S. Kjaer, K. Handrup, F. Ericson, H. Tatsuno, K. Morgan, J. Schnadt, L. Haggstrom, T. Ericsson, A. Sobkowiak, S. Lidin, P. Huang, S. Styring, J. Uhlig, J. Bendix, R. Lomoth, V. Sundstrom, P. Persson, K. Warnmark, *Nature* **2017**, 543, 695–699.
- [173] B. Sarkar, L. Suntrup, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, 56, 8938–8940.
- [174] E. Pelizzetti, *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*, Springer Netherlands, Dordrecht, **1986**.

- [175] P. Chábera, K. S. Kjaer, O. Prakash, A. Honarfar, Y. Liu, L. A. Fredin, T. C. B. Harlang, S. Lidin, J. Uhlig, V. Sundström, R. Lomoth, P. Persson, K. Wärnmark, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 459–463.
- [176] S. G. Shepard, S. M. Fatur, A. K. Rappé, N. H. Damrauer, *Journal of the American Chemical Society* **2016**.
- [177] S. M. Fatur, S. G. Shepard, R. F. Higgins, M. P. Shores, N. H. Damrauer, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 4493–4505.
- [178] M. Neville, *Fundamentals of XAFS*, University of Chicago, **2004**.
- [179] B. K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Vol. 9 of *Inorganic Chemistry Concepts*, Springer, Berlin and Heidelberg, **1986**.
- [180] EXAFS. Basic Principles and Data Analysis by Teo, Boon K, 1986. Reproduced with permission of Springer Berlin Heidelberg in the format Thesis/Dissertation via Copyright Clearance Center (ID 4198950172054).
- [181] M. Bauer, H. Bertagnolli, *Bunsen-Magazin* **2007**, *9*, 216–231.
- [182] N. Binsted, S. S. Hasnain, *Journal of synchrotron radiation* **1996**, *3*, 185–196.
- [183] N. Binsted, *EXCURV98 Manual*, Daresbury, UK, **1998**.
- [184] A. E. Stern, *Physical Review B* **1974**, *10*, 3027–3037.
- [185] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, of *Wiley-VCH-Lehrbuchkollektion 1*, WILEY-VCH, Weinheim, **2014**.
- [186] W. Herschel, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1845**, *135*, 143–145.
- [187] G. G. Stokes, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1852**, *142*, 463–562.
- [188] Chemgapedia, **21.11.2016**. <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/spektroskopie/theorie/jablonski.vlu/Page/vsc/de/ch/13/pc/spektroskopie/theorie/jablonski/jablonskibild.vscml.html>.
- [189] G. N. Lewis, M. Kasha, *Journal of the American Chemical Society* **1944**, *66*, 2100–2116.
- [190] A. P. Demchenko, V. I. Tomin, P.-T. Chou, *Chemical reviews* **2017**, *117*, 13353–13381.
- [191] S. J. Wawilow, *Z. Physik (Zeitschrift für Physik)* **1927**, *42*, 311–318.
- [192] T. Förster, *Annalen der Physik* **1948**, *437*, 55–75.
- [193] The Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures by Photochemical Techniques by P. Ceroni 2012. Reproduced with permission of Springer Verlag in the format Thesis/Dissertation via Copyright Clearance Center (ID 4370801074942).
- [194] F. Scandola, V. Balzani, *Journal of Chemical Education* **1983**, *60*, 814–823.
- [195] J. Heinze, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1984**, *23*, 831–847.

- [196] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *Journal of Chemical Education* **2017**, *95*, 197–206.
- [197] L. Ramaley, M. S. Krause, *Analytical Chemistry* **1969**, *41*, 1362–1365.
- [198] J. G. Osteryoung, R. A. Osteryoung, *Analytical Chemistry* **1985**, *57*, 101–110.
- [199] B. Speiser, *Chemie in unserer Zeit* **1981**, *15*, 62–67.
- [200] D. T. Weiss, M. R. Anneser, S. Haslinger, A. Pöthig, M. Cokoja, J.-M. Basset, F. E. Kühn, *Organometallics* **2015**, *34*, 5155–5166.
- [201] HORIBA Jobin Yvon IBH Ltd, Time-resolved fluorescence lifetime measurements Technical note Horiba TRFT-1.
- [202] HORIBA Jobin Yvon IBH Ltd, IBH.050.UG.3068.A, A practical guide to time-resolved luminescence lifetime determination using dedicated Time-Correlated Single-Photon Counting systems.
- [203] Andor, *Technical Note - Transient Spectroscopy: An introduction to Pump-Probe Spectroscopy*, **05.10.2016**. <http://www.andor.com/learning-academy/transient-spectroscopy-an-introduction-to-pump-probe-spectroscopy>.
- [204] R. Berera, R. van Grondelle, J. T. M. Kennis, *Photosynthesis research* **2009**, *101*, 105–118.
- [205] F. Kanal, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2015**.
- [206] H. Satzger, W. Zinth, *Chemical Physics* **2003**, *295*, 287–295.
- [207] J. K. McCusker, *Accounts of chemical research* **2003**, *36*, 876–887.
- [208] N. H. Damrauer, J. K. McCusker, *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 8440–8446.
- [209] *The handbook of homogeneous hydrogenation*, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**.
- [210] D. L. Jameson, L. E. Guise, *Tetrahedron Letters* **1991**, *32*, 1999–2002.
- [211] Cargill Thompson, Alexander M.W., *Coordination Chemistry Reviews* **1997**, *160*, 1–52.
- [212] C. Kerner, Dissertation, TU Kaiserslautern, **2016**.
- [213] J. Wang, G. Hanan, *Synlett* **2005**, *2005*, 1251–1254.
- [214] E. C. Constable, Thompson, Alexander M. W. Cargill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2947–2950.
- [215] U. S. Schubert, S. Schmatloch, A. A. Precup, *Designed Monomers & Polymers* **2002**, *5*, 211–221.
- [216] H. A. Saadeh, Shairah, Eman A. Abu, N. Charef, M. S. Mubarak, *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *124*, 2717–2724.
- [217] E. C. Constable, R. P. G. Henney, T. A. Leese, D. A. Tocher, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1990**, *83*, 443–449.
- [218] K. T. Potts, D. Konwar, *The Journal of Organic Chemistry* **1991**, *56*, 4815–4816.

- [219] D. Trawny, V. Kunz, H.-U. Reissig, *European Journal of Organic Chemistry* **2014**, 2014, 6295–6302.
- [220] J. Husson, J. Dehaudt, L. Guyard, *Nature protocols* **2014**, 9, 21–26.
- [221] E. C. Constable, A. J. Edwards, R. Martínez-Mañez, P. R. Raithby, Thompson, Alexander M. W. Cargill, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1994**, 16, 645–650.
- [222] A. Juneja, T. S. Macedo, D. R. Magalhaes Moreira, M. B. Pereira Soares, A. C. Lima Leite, Kelle de Andrade Lemoine Neves, Juliana, V. R. Alves Pereira, F. Avecilla, A. Azam, *European journal of medicinal chemistry* **2014**, 75, 203–210.
- [223] J. D. Dunitz, L. E. Orgel, A. Rich, *Acta Crystallographica* **1956**, 9, 373–375.
- [224] U. S. Schubert, H. Hofmeier, G. R. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, **2006**.
- [225] R.-A. Fallahpour, *Synthesis* **2003**, 0155–0184.
- [226] J. A. Wright, A. A. Danopoulos, W. B. Motherwell, R. J. Carroll, S. Ellwood, J. Saßmannshausen, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 2006, 4857–4865.
- [227] H.-M. Kim, D. Jeong, H. C. Noh, Y. K. Kang, Y. K. Chung, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2014**, 35, 448–456.
- [228] Y.-Q. Fang, G. S. Hanan, *Synlett* **2003**, 0852–0854.
- [229] G. S. Hanan, U. S. Schubert, D. Volkmer, E. Rivière, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Canadian Journal of Chemistry* **1997**, 75, 169–182.
- [230] S.-H. Kim, R. D. Rieke, *Tetrahedron* **2010**, 66, 3135–3146.
- [231] R. D. Rieke, *Science* **1989**, 246, 1260–1264.
- [232] R. D. Rieke, *Accounts of chemical research* **2002**, 10, 301–306.
- [233] M. V. Hanson, J. D. Brown, R. D. Rieke, Q. Niu, *Tetrahedron Letters* **1994**, 35, 7205–7208.
- [234] S. Kudret, J. D. Haen, L. Lutsen, D. Vanderzande, W. Maes, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2013**, 7, 569–575.
- [235] T. Norrby, A. Börje, L. Zhang, B. Åkermark, J. H. Wagenknecht, G. W. Francis, J. Szúnyog, B. Långström, *Acta Chemica Scandinavica* **1998**, 52, 77–85.
- [236] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *The Journal of chemical physics* **2010**, 132, 154104.
- [237] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *Journal of computational chemistry* **2011**, 32, 1456–1465.
- [238] M. U. Delgado-Jaime, S. DeBeer, *Journal of computational chemistry* **2012**, 33, 2180–2185.
- [239] G. Knizia, *iboview*.
- [240] A. A. Danopoulos, Tulloch, Arran A. D., S. Winston, G. Eastham, M. B. Hursthouse, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2003**, 1009–1015.

- [241] J. Liu, J. Chen, J. Zhao, Y. Zhao, L. Li, H. Zhang, *Synthesis* **2003**, 2661–2666.
- [242] Z. Wang, Y. Yu, Y. X. Zhang, S. Z. Li, H. Qian, Z. Y. Lin, *Green Chemistry* **2015**, *17*, 413–420.
- [243] Chen, Jack C. C., Lin, Ivan J. B., *Organometallics* **2000**, *19*, 5113–5121.
- [244] M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 2547–2551.
- [245] R. A. Andersen, K. Faegri, J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W. P. Leung, K. Rypdal, *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 1782–1786.
- [246] D. L. J. Broere, I. Čorić, A. Brosnahan, P. L. Holland, *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 3140–3143.
- [247] H. H. Karsch, H.-F. Klein, H. Schmidbaur, *Chemische Berichte* **1977**, *110*, 2200–2212.
- [248] F. Basolo, R. J. Angelici (Eds.), *Reagents for transition metal complex and organometallic syntheses*, Vol. 28 of *Inorganic syntheses*, Wiley, New York, **1990**.
- [249] P. Bhattacharya, J. A. Krause, H. Guan, *Organometallics* **2011**, *30*, 4720–4729.
- [250] H. H. Karsch, *Chemische Berichte* **1977**, *110*, 2213–2221.
- [251] D. S. McGuinness, V. C. Gibson, J. W. Steed, *Organometallics* **2004**, *23*, 6288–6292.
- [252] A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, J. A. Wright, M. E. Light, *Organometallics* **2004**, *23*, 166–168.
- [253] K. Riener, S. Haslinger, A. Raba, M. P. Högerl, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Chemical reviews* **2014**, *114*, 5215–5272.
- [254] A. A. Danopoulos, J. A. Wright, W. B. Motherwell, *Chem. Commun. (Camb.) (Chemical communications)* **2005**, 784–786.
- [255] A. A. Danopoulos, D. Pugh, H. Smith, J. Sassmannshausen, *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 5491–5502.
- [256] L. L. Jamula, A. M. Brown, D. Guo, J. K. McCusker, *Inorganic chemistry* **2014**, *53*, 15–17.
- [257] P. Zimmer, P. Müller, L. Burkhardt, R. Schepper, A. Neuba, J. Steube, F. Dietrich, U. Flörke, S. Mangold, M. Gerhards, M. Bauer, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, *2017*, 1504–1509.
- [258] B. D. Koivisto, K. C. D. Robson, C. P. Berlinguette, *Inorganic chemistry* **2009**, *48*, 9644–9652.
- [259] K. A. Maghacut, A. B. Wood, W. J. Boyko, T. J. Dudley, J. J. Paul, *Polyhedron* **2014**, *67*, 329–337.
- [260] E. S. Dodsworth, A. Lever, *Chemical Physics Letters* **1986**, *124*, 152–158.
- [261] S. Hünig, *Arbeitsmethoden in der organischen Chemie: (mit Einführungspraktikum)* 2nd ed., Lehmanns Media, Berlin, **2008**.

- [262] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [263] E. Bejan, H. A. Haddou, J. C. Daran, G. G. A. Balavoine, *Synthesis* **1996**, *1996*, 1012–1018.

Abbildungsverzeichnis

1	Produktion von Wasserstoff in Deutschland.	1
2	Modellsysteme für die Photokatalytische Wasserreduktion.	3
3	Cobaltdimethylglyoxim als Modellkatalysator	5
4	Vereinfachte Photodynamik von photoaktiven d ⁶ -Metallkomplexen.	6
5	MO-Schema eines oktaedrischen Komplexes ML ₆ mit π -Akzeptor- bzw. Donorfunktionen. Eingezeichnet sind mögliche Übergänge nach optischer Anregung.	9
6	Energiestromdichte der Sonne.	9
7	Mechanistische Wege für das Quenchen von photoaktiven Metallkomplexen.	10
8	Ionisierungspotential (IP) sowie Elektronenaffinität (EA) für den Grundzustand S ₀ sowie für den angeregten Zustand S ₁	12
9	Ermittlung der zero-zero spectroscopic energy anhand von Absorptions- und Emissionsmessungen.	13
10	Die Freie Energie der Edukte und Produkte einer Elektronenübertragungsreaktion bilden jeweils näherungsweise quadratische Funktionen der Reaktionskoordinate	17
12	Erstes Beispiel für einen Ruthenium-Photosensitizer: Ru(bipy) ₃ ²⁺	20
13	Prozesse in Ru(bipy) ₃ ²⁺ , die für Elektronen- oder Energieübertragung relevant sind.	21
14	Ru(bipy) ₃ ²⁺ : Lage der ³ MC und ³ MLCT - Zustände für starke (a) bzw. schwache Ligandumgebung (b). (Grafik übernommen ⁹⁴)	22
15	Bimetallische Komplexe von Ziessel et al. mit variabler Anzahl an Acetylenbrücken (n, rot) bzw. Phenylspacern (m, blau).	24
16	Homoleptischer Komplex [Ru(terpy-pm-AN) ₂] ²⁺ mit Anthracen-Einheiten (AN) im Rückgrat als Energie-Reservoir (rot).	25
17	Heteroleptischer Ruthenium(II)-Komplex mit abnormalen Carbenliganden. ¹²²	27
18	Jablonski-Termschemata für Ru(NN) ₃ ²⁺ (links) und Ru(NN) ₂ (CN) ⁺ (rechts)	28
19	Heteroleptischer Iridium(III)-Komplex mit cyclometallisierenden Liganden (phenpy).	30
20	Angeregter Zustand ³ T ₁ durch Durchmischung von ³ MLCT und ³ LC-Übergängen mit den Anteilen a bzw. b (mit Zerfallskonstanten für strahlende (k_r), nicht-strahlende (k_{nr}) sowie ISC-Übergänge (k_{isc})). (Grafik reproduziert ¹⁴⁴)	31
21	Kurse einiger bedeutender Katalysatormetalle im Vergleich zu Eisen. (Daten übernommen ¹⁵⁰)	32

22	Vergleich von RuL_6^{2+} und FeL_6^{2+} : Energien der angeregten MLCT- bzw. MC-Zustände.	33
23	Photodynamik von typischen Eisen-Photosensitizern.	34
24	Tetra-NHC-Komplex von Liu et al. mit $\text{R} = \text{Me}$ bzw. ^tBu	36
25	Photodynamik für Tetra-NHC-Komplexe mit $\text{R} = \text{Me}$ (1) bzw. ^tBu (2) . .	37
26	Photodynamik des Tetra-NHC-Komplexes mit $\text{R} = \text{Me}$ (rechts) im Vergleich zu einem Tris-bipy-Komplex (links). (Grafik übernommen ¹⁶¹)	38
27	Heteroleptischer Eisen-Komplex mit mesoionischen 4,4'-Bis(1,2,3-triazol-5-yliden)-Liganden	39
28	Homoleptischer Eisen-Komplex der Arbeitsgruppe Gros mit Carboxylgruppen im Rückgrad. ¹⁵⁸	40
29	Jablonski-Termschema für die Elektroneninjektion in TiO_2 . (Grafik übernommen ¹⁶⁹)	40
30	Homoleptischer Eisen-Komplex der Arbeitsgruppe Gros auf Benzimidazol-Basis.	41
31	Homoleptischer Eisen-Komplex auf Basis von 3,3'-Dimethyl-1,1'-bis(p-toloyl)-4,4'-bis(1,2,3-triazol-5-yliden), mit $\text{R} = \text{p-Toluol}$. ¹⁷²	42
32	Wechselwirkung eines Röntgenphotons mit dem Element einer Probe. Die daraus resultierenden Methoden der Detektion sind eingezeichnet.	44
33	Verschiedene Absorptionskanten mit den daraus resultierenden Emissionslinien. (Grafik übernommen ¹⁸⁰)	46
34	Verschiedene Absorptionskanten mit den daraus resultierenden Emissionslinien.	46
35	Anfangs- und Endzustände für XANES und VtC-XES.	49
36	Jablonski-Termschema (Abb. Chemgapedia ¹⁸⁸)	52
37	Raman-Streuung in Acetonitril bei verschiedenen Anregungswellenlängen. .	53
38	Vergleich von Förster- und Dexter-Mechanismus	55
39	Cyclovoltammogramm eines reversiblen Redox-Prozesses.	58
40	Aufbau für UV-Vis-Spektroelektrochemie mit Küvette für Spektro-Elektrochemie zum Einsatz in UV-Vis-Spektrometern (Einschub).	62
41	CAD-Zeichnung für die Elektrodenaufnahme passend für eine Dünnschicht-UV-Vis-Küvette.	63
42	Messaufbau für die Kombination von Bulk-Elektrolyse mit Synchrotron-basierten Methoden (XANES, EXAFS).	63
43	Schematische Darstellung einer TCSPC-Apparatur und das somit erhaltene Counts-Zeit-Diagramm.	65
44	Messprinzip bei der TA-Spektroskopie.	67

45	Ableitung einer Ligandenbibliothek ausgehend von 2,2':6',2''-Terpyridin. . .	70
46	Strategien zur Optimierung der Photoeigenschaften von Eisen-Komplexen ausgehend von $\text{Fe}(\text{terpy})_2^{2+}$	71
47	Katalyse-Anlage für die photokatalytische Wasserspaltung.	73
48	Schemazeichnung des Katalyse-Reaktors.	75
49	Normierte spektrale Verteilung gemessen für verschiedene Glashülsen. . . .	76
50	Anwendung der Temperaturkorrektur auf eine Blindmessung ohne ein int- rinsisch generiertes Gasvolumen.	79
51	Kristallstruktur von 3-Ferrocenyl-1,5-bis(2-pyridyl)pentan-1,5-dion	83
52	Kristallstruktur von 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-[(2,2'-bipyridin)-6-yl]imid- azoliumhexafluorophosphat	86
53	Energiehyperfläche für die Winkel α und β	87
54	Grenzorbitalanalyse für die Methylierung mit Methyljodid	88
55	Übergangszustände für die Methylierung mit Methyljodid	88
56	Kristallstruktur von 2,6-Bis[3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium]pyridin- dibromid	90
57	Kristallstruktur von 2,6-Bis(3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium)pyridin- dibromid: Elementarzelle	91
58	Kristallstruktur von 2,6-Bis[3-(isopropyl)imidazolium]pyridindibromid . . .	91
59	Kristallstruktur 1,3-Bis(2-pyridyl)imidazoliumbromid	92
60	Darstellung und Kristallisation von $\text{Fe}(\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ (29).	94
61	Kristallstruktur von $\text{Fe}(\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$	94
62	XANES-Spektrum von $\text{Fe}(\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ mit EXAFS-Analyse im R-Raum (Einschub).	95
63	Kristallstruktur von $[\text{FeL1}(\text{terpy})][\text{Br}]_2$ und $[\text{FeL1L2}][\text{BPh}_4]_2$	99
64	Kristallstruktur von $[\text{FeL1}(4'\text{-Hydroxy-terpy-OH})][\text{PF}_6]_2$ und $[\text{FeL1}(4'\text{-(2-}$ $\text{Furyl)-terpy})][\text{PF}_6]_2$	99
65	Kristallstruktur von $[\text{FeL1}(4'\text{-(4-Pyridyl)-terpy})][\text{PF}_6]_2$ und $[\text{FeL1L3}][\text{PF}_6]_2$	100
66	Kristallstruktur von $[\text{FeL1}(4'\text{-(4-Pyridyl)-terpy})][\text{PF}_6]_2$ und $[\text{FeL1L3}][\text{PF}_6]_2$	100
67	Kristallstruktur von $[\text{FeL2}_2][\text{BPh}_4]_2$ und $[\text{FeL3}_2][\text{PF}_6]_2$	102
68	Cyclovoltammogramme der Komplexe 40 - 48	104
69	UV-Vis-Spektren der Komplexe 40 - 49	108
70	Experimenteller Aufbau zur Durchführung der Katalyse-Reihenversuche . .	363

Schemenverzeichnis

1	Wasserspaltung (1) mit Wasseroxidation (2) bzw. Wasserreduktion (3). . .	2
2	Schema-Zeichnung der Katalyse-Anlage.	74
3	Schaltschema der Gasbürette von MessenNord.	77
4	Design von Liganden für oktaedrische Eisen(II)-Komplexe: Starke σ -Donor- funktionen sind blau markiert, π -Akzeptorfunktionen rot.	80
5	Darstellung verschiedener Liganden der Klasse A.	82
6	Darstellung verschiedener Liganden der Klasse B.	84
7	Retro-Synthese zur Darstellung von 6-Bromo-2,2'-Bipyridin.	85
8	Darstellung verschiedener Liganden der Klasse C.	89
9	Strukturformeln verschiedener Eisenprecursoren.	93
10	Synthese des Precursors 34 mit R = DIPP basierend auf dem Liganden L1-H (24).	97
11	Synthese der homoleptischen Eisen(II)-Komplexe am Beispiel von $[\text{Fe}(\text{L}_2)_2][\text{PF}_6]_2$ (45).	101

Tabellenverzeichnis

1	EXAFS-Analyse von $\text{Fe}(\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ gemessen in THF.	95
2	Bindungslängen- und -winkel der Komplexe 40 - 46	103
4	Physikochemische Daten der Komplexe 40 - 48	105