
Darstellung und Anwendung von neuen Photokatalysatoren basierend auf funktionalisierten Graphen(-Derivaten)

Der Fakultät für Naturwissenschaften genehmigte Dissertation zur
Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

Vorgelegt von

Marta Rosenthal

Die vorliegende Arbeit wurde im Department Chemie der Universität Paderborn im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Wilhelm in der Zeit von Oktober 2014 bis September 2018 angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. R. Wilhelm

Zweitgutachter: Prof. Dr. D. Kuckling

Einreichung: 10. September 2018

Mündliche Prüfung: 15. Oktober 2018

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln verfasst habe. Die Dissertation wurde zuvor keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt. Die Promotionsordnung vom 12. November 2012 der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn ist mir bekannt.

Ort, Datum

Marta Rosenthal

Danksagung

In Erster Linie danke ich Herrn Prof. Dr. R. Wilhelm für die Betreuung und die Unterstützung während der Promotion. Er gab mir die Möglichkeit, durch seine hervorragende Expertise, viel zu lernen. Dabei wurde ich stets motiviert, mich in dem Forschungsfeld frei zu bewegen. Besonders möchte ich mich für die zahlreichen produktiven Gespräche bedanken, die mich immer voran gebracht haben.

Auch Herrn Prof. Dr. D. Kuckling möchte ich herzlichst für die Übernahme des Zweitgutachters danken.

Bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Egold möchte ich mich besonders herzlichst für die zahlreichen Gespräche bezüglich der Strukturaufklärung und NMR-Spektroskopie bedanken. Vor allem möchte ich mich dafür bedanken, dass ich mich während der gesamten Promotion stets auf die schnellen Messungen sowie die Hilfsbereitschaft von Herrn Egold, sowie Frau Stolte verlassen konnte.

Auch der gesamten Analytik möchte ich für zahlreiche Messungen sowie der großen Hilfsbereitschaft Danken. Herrn Dr. Weber, Frau Zukowski und Frau Knaup für die Messungen der Massenspektren, Herrn Dr. Flörke und Herrn Dr. Schoch für die Aufklärung der Kristallstruktur, Manuel Traut für die zahlreichen mikroskopischen Untersuchungen, Andrej Paul für die XRD-Messung sowie Andrea Harbarth für die spektroskopischen Messungen.

Auch Herrn Prof. Dr. J. Lindner sowie J. Bürger möchte ich recht herzlichst für die TEM-Analyse danken.

Generell möchte ich mich bei der gesamten Chemie bedanken. Mein Thema umfasst viele Teilgebiete, sodass ich auf die Zusammenarbeit mit anderen Arbeitskreisen angewiesen war. Dabei wurde ich stets von allen herzlichst aufgenommen und unterstützt. Besonders möchte ich hier den AK Tiemann für die Bereitstellung des Röhrenofens, dem AK Bremser, insbesondere Andreas Wolk, Anne Büngeler und Arne Rüdiger für die Hilfestellung, Bereitstellung mehrerer Forschungsmittel, sowie die Messung von AFM-Aufnahmen danken.

Während meiner gesamten Promotion habe ich stets ein harmonisches und hilfsbereites Umfeld wahrgenommen. Besonders der AK Kuckling und der AK Paradies gaben mir immer

das Gefühl auch zu ihrem Arbeitskreis zu gehören. Ich habe daher die gesamte organische Chemie als eine große Arbeitsgemeinschaft erlebt, die sich stets gegenseitig, sowohl fachlich als auch privat unterstützt haben. An dieser Stelle möchte ich mich ganz besonders bei Annette, Tarik, Marie, Patrik, Carsten und Nikolai bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei meinem Arbeitskreis bedanken. Hier möchte ich Maren, Eduard, Magda und Milan für zahlreiche hilfreiche Gespräche danken. Ganz besonders möchte ich an dieser Stelle Eduard Reis für die harmonische, einzigartige Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft danken.

Mein wohl größter Dank gilt meiner gesamten Familie. Meiner Mama Violetta Karsznia und meinem Stiefvater Jörg Schmiedhäuser sowie meinem Ehemann Tim Rosenthal möchte ich dabei besonders danken. Während der gesamten Promotion haben sie mich tatkräftig unterstützt, ermutigt nie aufzugeben und mich stets vorangetrieben. Danke für all den Halt und die Liebe.

Publikationsliste

Graphene Oxide as Flexibilizer for Epoxy Amine Resins. Wolk, A.; Rosenthal, M.; Weiß, J.; Voigt, M.; Wesendahl, J.; Hartmann, M.; Grundmeier, G.; Wilhelm, R.; Meschut, G.; Tiemann, M.; Bremser, W. *Progress in Organic Coatings* **2018**, *122*, 280.

A Novel Lubricant Based on Covalent Functionalized Graphene Oxide Quantum Dots. Wolk, A.; Rosenthal, M.; Neuhaus, S.; Huber, K.; Brassat, K.; Lindner, J. K. N.; Grothe, R.; Grundmeier, G.; Bremser, W.; Wilhelm, R. *Scientific Reports* **2018**, *8*, 5843.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurde der Fokus auf die Entwicklung von neuen homogenen und heterogenen Photokatalysatoren gelegt. Als photokatalytisch aktive Materialien wurden verschiedene Titandioxide als heterogene und Chelatkomplexe als homogene Photokatalysatoren gewählt. In Kombination mit graphenmodifizierten Nanomaterialien wurden neue Systeme für die lichtinduzierte Photokatalyse entwickelt. Die graphenischen Nanomaterialien fungieren dabei als Sensibilisatoren sowie Elektronensenken und erhöhen dadurch die photokatalytische Aktivität durch Verschiebung des Absorptionsmaximums in den Langwelligeren Bereich.

Der erste Abschnitt der Arbeit befasst sich mit der Herstellung und vollständigen spektroskopischen Charakterisierung von unterschiedlichen Graphen/TiO₂-Kompositen. Um die photokatalytische Aktivität zu untersuchen wurden alle Komposite in geeigneten Reaktionen mit unterschiedlichen Lichtquellen bestrahlt. Als Reaktionen wurden die Zersetzung von Methylorange und die Reduktion von Benzaldehyd gewählt. Die anschließende Analyse zeigte, dass die Herstellungsmethode der Komposite einen erheblichen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität nimmt. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass durch Kombination mit graphenischen Nanomaterialien die Selektivität in Hinblick auf das gewünschte Reduktionsprodukt gesteigert wurde.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Fokus zunächst auf die Synthese von Chelatkomplexen gelegt. Als Liganden wurden unterschiedliche Terpyridine synthetisiert, die anschließend über koordinative Bindung mit unterschiedlichen Metallen (Fe²⁺, Zn²⁺, Ru²⁺, Co²⁺) komplexiert wurden. Diese wurden nach vollständiger Charakterisierung mit Graphenoxid sowohl kovalent als auch über π - π -stacking funktionalisiert.

Mittels Peptidverknüpfung zwischen Graphenoxid und einer 4'-Aminophenylgruppe von [Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] wurde schließlich ein neues sehr reaktives photokatalytisches System entwickelt. Unter sehr milden Reaktionsbedingungen besitzt der neue Katalysator in Gegenwart von Licht der Wellenlänge 490-495 nm eine sehr hohe Reaktivität. Der Einsatz in palladiumkatalysierten C-C-Kupplungsreaktionen wie Heck, Sonogashira, Suzuki und Stille führte zu Ausbeuten von bis zu 100 % bei Raumtemperatur.

Abstract

The presented thesis is focusing on the development of new homogenous and heterogeneous photocatalysts. Different titanium dioxides were selected as photocatalytically active and heterogeneous species and chelate complexes were chosen as homogenous catalysts. Combined with graphene-modified nanomaterials, new systems for the light-induced photocatalysis were developed. The graphene-based nanomaterials function as sensitizers and electron sinks and thereby increase the photocatalytic activity and make it also possible to use light with longer wavelength.

The first section of the work addresses the production and thorough spectroscopic characterization of different graphene/TiO₂-composites. In order to study the photocatalytic activity, all composites were irradiated with different light sources in selected reactions. As reactions, the decomposition of methyl orange and the reduction of benzaldehyde were chosen. The subsequent analysis showed that the method of production of the composites exerts a considerable influence on the photocatalytic activity. At the same time, it was shown that the combination of graphene-based nanomaterials increased the selectivity regarding the desired reaction product.

The second section of the work initially focused on the synthesis of the complexes. Different terpyridines were catalyzed as ligands – these were subsequently complexed with different metals (Fe²⁺, Zn²⁺, Ru²⁺, Co²⁺) via coordinative bonds. The terpyridines were functionalized covalently and over π - π -stacking after complete characterization with graphene oxide.

Ultimately, a new and highly reactive photocatalytic system was developed via a peptide linkage between graphene oxide and a 4'-amino-phenyl group of [Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂]. The new catalyst possesses under very mild reaction condition in the presence of light with a wavelength of 490-495 nm, a very high reactivity. The use of palladium-catalyzed C-C-coupling reactions such as Heck, Sonogashira, Suzuki and Stille leads to yields of up to 100 % at room temperature.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	8
2	Kenntnisstand	10
2.1	Kohlenstoffnanomaterialien	10
2.1.1	Fullerene	11
2.1.2	Kohlenstoffnanoröhren	13
2.1.3	Graphen.....	15
2.2	Photokatalyse	31
2.2.1	Titandioxid (TiO ₂)	40
2.2.2	Metallkomplexe	45
3	Planung und Resultate	50
3.1	Einleitung und Zielsetzung	50
3.2	Synthese von seitenfunktionalisierten GO 10	52
3.2.1	Synthese und Charakterisierung von GO 10 und GO _{Cl} 26	53
3.3	Synthese von GO/TiO ₂ Kompositen.....	61
3.3.1	Synthese und Charakterisierung der Nanokomposite	63
3.3.2	Photokatalytische Aktivität der Kompositen	82
3.4	Synthese von Chelatkomplexen	120
3.4.1	Darstellung der Liganden	122
3.4.2	Darstellung von Bis(terpy)-Komplexen	133
3.5	Synthese der GO basierenden [M(terpy(C ₆ H ₄ NH ₂)) ₂] Komposite	141
3.5.1	Photokatalytische Aktivität der Chelatkomplexe	151
3.5.2	Photokatalytische Aktivität der mit Chelatkomplex funktionalisierten Graphenoxide	159
4	Zusammenfassung und Ausblick	172
5	Experimentalteil	175

5.1	Allgemeine Methoden	175
5.1.1	Arbeitstechniken	175
5.1.2	Edukte und Reagenzien	175
5.1.3	Lösungsmittel	175
5.1.4	Chromatographie.....	176
5.1.5	NMR-Spektroskopie.....	177
5.1.6	IRRAS (Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie).....	177
5.1.7	FTIR-Spektroskopie (Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer) 178	
5.1.8	Raman Imaging Spektroskopie.....	178
5.1.9	AFM (Atomic Force Microscope)	178
5.1.10	Leitfähigkeit.....	179
5.1.11	TGA-MS (Thermogravimetric Analyzer-Mass Spectrometry)	179
5.1.12	XRD (X-ray Diffraction)	179
5.1.13	UV/VIS-Spektroskopie	179
5.1.14	Hochauflösende Transmissions-und Rastertransmissionselektronenmikroskopie (HRTEM/STEM)	180
5.1.15	Rasterelektronenmikroskop (REM) und Energiedispersive X-Ray Spektroskopie (EDX)	180
5.1.16	Massenspektrometrie (MS)	180
5.2	Synthesen.....	181
5.2.1	Seiten-Funktionalisierung über oxidiertes Graphen.....	181
5.2.2	Synthese Peptidverknüpfter Derivate GO _{DA} 43 und GO _{EA} 44.....	182
5.2.3	Synthese von Graphen/Titandioxid Kompositen.....	184
5.2.4	Photokatalytische Aktivität von Graphen/TiO ₂ -Kompositen	187
5.2.5	Synthese von Terpyridin-Liganden.....	195
5.2.6	Generelle Synthese zur Darstellung der Chelat-Komplexe.....	207
5.2.7	Synthese von Hum-GO/Chelat-Kompositen	226

5.2.8	Photokatalytische Aktivität mittels Heck-, Sonogashira-, Suzuki- und Stille-Kupplung	229
6	Literaturverzeichnis	236
7	Abbildungsverzeichnis	253
8	Tabellenverzeichnis	259
9	Anhang.....	261

Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung
abs.	absolut
AFM	Atomic force microscopy
Å	Ångström
ATR	attenuated total reflection
ber.	berechnet
C	Celsius
CNT	Carbon nanotube
CMP	Coating Materials & Polymers
CVD	chemical vapour deposition
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
d	Tag(e)
D	Dimension
dd	Dublett vom Dublett
ddd	Dublett vom Dublett von Dubletts
DBU	Diazabicycloundecen
DC	Dünnschichtchromatographie
<i>de novo</i>	von Beginn an
DE	Diethylether
DMSO	Dimethylsulfoxid

ESI	Elektrosprayionisation
<i>et al.</i>	und Andere
Et	Ethyl
EtOAc	Ethylacetat
Äquiv.	Äquivalent(e)
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
g	Gramm
gef.	gefunden
GICs	graphite intercalation compounds
GO	Graphenoxid
h	Stunde(n)
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
HOPG	highly ordered pyrolytic graphite
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie
HSQC	heteronuclear single quantum coherence
Hum-GO	Graphenoxid nach Hummers Methode
Hz	Hertz
<i>i</i>	iso
<i>in situ</i>	direkt in einer Reaktion
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
<i>J</i>	skalare Kern-Kern-Kopplungskonstante
Kat.	Katalysator
kat.	Katalytisch

LEED	Low-Energy Electron Diffraction
LC-MS	Liquid Chromatography-Mass Spectrometry
M	Metall
m	Multipllett
Me	Methyl
MFC	mass flow controller
min	Minute(n)
min.	mindestens
mol-%	Molprozent
MPa	Megapascal
MS	Massenspektrometrie
MWCNT	Multi-Walled Carbon Nanotubes
µm	Mikrometer
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie
<i>o</i>	ortho
ODCB	<i>o</i> -Dichlorbenzol
ox-GO	Graphenoxid
Ph	Phenyl
PM-IRRAS	Polarisations-Modulations- Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
ppm	parts per million
PTFE	Polytetrafluorethylen
R	Rest

r-GO	reduziertes Graphenoxid
R_f	Retentionsfaktor
s	Singulett
SEM	scanning electron microscope
SWCNT	Singel-Walled Carbon Nanotubes
T	Temperatur
terpy	Terpyridin
upm	Umdrehungen pro Minute
Tab	Tabelle
TEM	Transmission electron microscopy
TGA	Thermogravimetric analysis
THF	Tetrahydrofuran
th-GO	thermisch reduziertes Graphitoxid
TPa	Terrapascal
XPS	x-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	x-Ray Diffraction

1 Einleitung

Kohlenstoff ist eines der grundlegendsten Elemente auf der Erde, ohne dessen Existenz leben nicht möglich wäre. Als Baustein kommt es in fast allen chemischen Verbindungen vor. Reine Kohlenstoffmaterialien sind im Hinblick auf ihre besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften in den vergangenen Jahren immer mehr in den Fokus zahlreicher Forschungsarbeiten gerückt.^[1] Kohlenstoff kann in vier natürlichen Allotropen auftreten. Hierzu zählt unter anderem amorpher Kohlenstoff, Diamant und Graphit.^[2] Mit Fulleren wurde 1985 ein neues natürlich vorkommendes Allotrop entdeckt. Dies war der Beginn einer neuen Klasse von Kohlenstoff: den Kohlenstoffnanomaterialien.^[3] Laut Definition wird von Nanopartikeln gesprochen, wenn mindestens 50 % der Partikelgröße eines Materials in einem Skalenbereich von 1-100 nm liegen.^[4] Bis heute wurde so die Existenz von zahlreichen Nanomaterialien wie Graphen, Kohlenstoffnanoröhren (engl. *carbon nanotubes*, CNTs) oder Nanobändern (engl. *nanoribbons*) entdeckt.^[1] Anwendung finden Kohlenstoffnanostrukturen in zahlreichen Bereichen wie unter anderem als *drug-carrier* in der Medizin, in der Weltraumforschung, als Bauteil in elektrischen Schaltkreisen, in Displays oder als Energiespeicher, sowie als Gasspeicher in Brennstoffzellen.^[5-7]

In der vorliegenden Arbeit sollen die wichtigsten Kohlenstoffnanomaterialien in Hinblick auf Herstellung und Eigenschaften vorgestellt werden. Anschließend wird der Fokus auf die Darstellung, Funktionalisierung und Anwendung von graphenbasierenden Materialien für die licht-induzierte Photokatalyse gelegt. Hier bietet die Synthese von Graphenmodifizierten homogenen und heterogenen Katalysatoren eine Bandbreite von Anwendungsgebieten. Gleichzeitig soll die Aktivität von Chelatkomplexen sowohl in Verbindung mit Graphen, als auch separat untersucht werden. Ziel ist zunächst einen Literaturüberblick über homogene, sowie heterogene photokatalytische Systeme zu geben.

Einsatz finden Photosensibilisatoren unter anderem in der Wasserspaltung. Die Produktion von Wasserstoff in wässrigen Lösungen durch die Absorption von Photonen als Energiequelle ist in der heutigen Forschung nicht wegzudenken.^[8] Um eine umweltfreundlichere Zukunft zu gewährleisten, ist das effektive benutzen von natürlichen Ressourcen, wie z.B. der Lichtenergie und Wasser, essentiell. Ein weiteres großes Einsatzgebiet ist die Solarforschung.

1. Einleitung

Kombination aus leitfähigen Kohlenstoffmaterialien und Lichtabsorbierenden Farbstoffen kann die Effizienz von herkömmlichen Solarzellen verbessern.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Fokus auf die Charakterisierung, sowie auf den Einsatz in katalytischen Systemen gelegt. Ziel ist die Reaktivität in Reaktionen zu untersuchen, sowie die Effizienz durch Photokatalyse zu erhöhen. Hierfür sollen neue heterogene Systeme auf Graphenbasis entwickelt werden.

2 Kenntnisstand

2.1 Kohlenstoffnanomaterialien

Kohlenstoff ist ein Hauptgruppenelement, welches in seiner reinen Form in unterschiedlichen Modifikationen auftreten kann. Dabei liegt der Kohlenstoff entweder sp^1 -, sp^2 - oder sp^3 -hybridisiert vor.^[9] Kohlenstoffbasierte Materialien bieten eine preisgünstige Grundlage für zahlreiche Forschungsgebiete. Dies liegt unter anderem an dem natürlichen Vorkommens, der chemischen und thermischen Beständigkeit, sowie der geringen Dichte.^[10] Obwohl die chemische Struktur lediglich aus Kohlenstoff besteht, führt der unterschiedliche Aufbau zu verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Ein spezifisches Feld bilden hierbei die nanostrukturierten Kohlenstoffmaterialien. Diese sind seit 1985, nach der Entdeckung der C_{60} Buckminsterfullerene, ein wesentlicher Bestandteil der Wissenschaft.^[3] Wird von Nanomaterialien gesprochen, so bezieht sich dies auf Materialien, die durch kontrollierte, manipulierte Entwicklung eine Größenordnung von 1-100 nm nicht überschreiten.^[4] Die vier natürlich vorkommenden Kohlenstoffmodifikationen amorpher Kohlenstoff, Graphit, Diamant und Fulleren bilden hier die Basis zur Synthese von nanostrukturierten Kohlenstoffen.^[11]

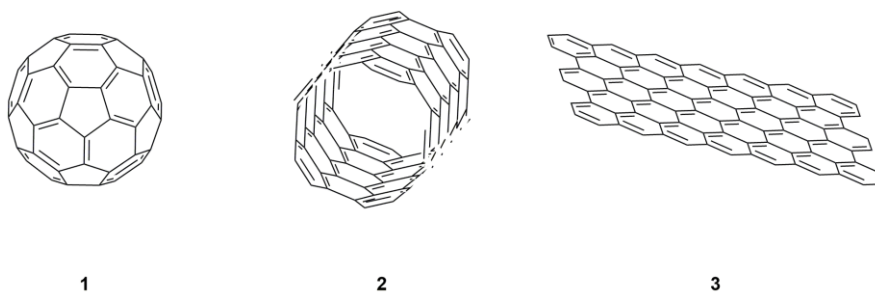


Abb. 2.1: Darstellung der drei gängigsten Kohlenstoffnanomaterialien: Fulleren **1**, SWCNT **2** (engl. *single walled carbon nanotube*), Graphen **3**.

Deren resultierender Aufbau kann eine Strukturierung von der nullten bis zur dritten räumlichen Dimension aufweisen. Fullereene und Diamantcluster sind nulldimensional, CNTs und Diamantnanostäbchen eindimensional, Graphen und Diamantnanoplättchen zweidimensional und Fullerite, nanokristalline Diamantfilme und CNT-Stricke zählen zu den

2. Kenntnisstand

dreidimensionalen Strukturen (Abb .2.1).^[12] Durch die Synthese und Modifizierung nanostrukturierter Kohlenstoffmaterialien kann eine große Bandbreite an neuen Materialien mit außergewöhnlichen Eigenschaften hergestellt und umgesetzt werden.

Das Feld der Nanochemie ermöglicht somit völlig neue Forschungsbereiche. Hierzu zählen unter anderem neue Energiequellen und Energiespeicher, chemische Technologien oder Mikroelektronik.^[13] Verwendung finden Nanomaterialien unter anderem als Katalysatoren in der Wasserstoffproduktion oder generell in chemischen und photochemischen Reaktionen. In der Elektrochemie werden sie unter anderem als Sensoren sowie in Displays als flexibler, dehnbarer Touchscreen und universelle Energiequelle eingesetzt.^[14] Ein weiteres großes Anwendungsgebiet sind Insertionselektroden in wiederaufladbaren Lithiumionen-Batterien.^[15] Weiterhin werden Kohlenstoffnanomaterialien auch vielseitig in der Automobilindustrie oder in der Luftfahrt eingesetzt.^[16] Dies liegt vor allem an der hohen thermischen und chemischen Stabilität, sowie der Flexibilität von Kohlenstoffnanostrukturen.^[17]

2.1.1 Fullerene

Der erste bekannte Nanokohlenstoff wurde 1985 von *Smalley et al.* publiziert.^[3] Hierbei handelt es sich um die sogenannten *Buckminsterfullerene*, welche aus 60 Kohlenstoffatomen (C_{60}) bestehen, die ein gekapptes Ikosaeder aus jeweils 12 Fünfringen und 20 Sechsringen bilden (siehe Abb. 2.1).^[18] Zuvor hatten schon einige Wissenschaftler wie *Jones* im Jahre 1966 oder 1970 *Osawa et al.* theoretische Überlegungen für die Existenz von Fullerenen postuliert. Diese wurden jedoch durch mangelnde Beweise nicht weiter verfolgt.^[9] Fullerene zählen zu den nulldimensionalen Nanokohlenstoffen, die jeweils über sp^2 -Verknüpfungen ein anelliertes Netzwerk aus Fünf- und Sechsringen bilden. Jedes Fulleren C_n unterliegt dem Eulerschen Theorem. Dies besagt vereinfacht, dass ein stabiles sphärisches Netzwerk immer aus 12 Fünfringen und einer Anzahl m an Sechsringen besteht.^[17] Es gilt:

$$m = \frac{C_n - 20}{2} \quad (1)$$

2. Kenntnisstand

Weiterhin obliegt jedes Fulleren der von *Kroto et al.* postulierten Regel: *Isolated Pentagon Rule (IPR)*, welche besagt, dass isolierte Fünfringe innerhalb des Ikosaeders stabiler sind als verknüpfte.^[19] Basierend auf den experimentellen Beobachtungen wurde die *IPR* 1987 von *Schmalz et al.* anschließend theoretisch begründet.^[20] Zum einen führen verknüpfte Fünfringe auf Grund des 8- π -Elektronensystems zu einer Resonanzdestabilisierung und zum anderen führt die Zunahme der Bindungsenergie zu einer erhöhten Ringspannung im gesamten Molekül.

Zu den bis heute bekanntesten und stabilsten Vertretern gehören C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{80} , C_{82} , C_{84} , C_{86} , C_{90} und C_{94} . Weiterhin konnte 1998 von *Zettl et al.* C_{36} und im Jahre 2000 als bis heute kleinster metastabiler Vertreter C_{20} erfolgreich synthetisiert werden.^[21,22] Darstellen lassen sich Fullerene durch mehrere Methoden. Hierbei werden stets andere Kohlenstoffmodifikationen als Ausgangsmaterial verwendet. Durch Pyrolyse bei 1000 °C von Kohlenwasserstoffen wie Naphthalin oder Corannulen entstehen in Gegenwart von Inertgas durch Kupplung und Abspaltung von Wasserstoff neue Kohlenstoffgerüste: C_{60} und C_{70} .^[23] Weitere Methoden sind die partielle Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, die Lichtbogenmethode, punktuelle Erhitzung oder rationale Synthesen. Unabhängig davon welche Methode verwendet wird, bilden die Produkte immer ein Gemisch aus unterschiedlich großen Kohlenstoffkäfigen, die anschließend aufwendig aufgetrennt und gereinigt werden müssen.^[9]

Fullerene gehören zu den am besten erforschten Nanokohlenstoffen. Dies liegt zum einen an der längeren Bekanntheit und zum anderen an den eingeschränkteren Möglichkeiten. Obwohl die Ringgröße verschiedener Fullerene auch die chemischen und physikalischen Eigenschaften verändert, so liegt auf Grund der sphärischen Form eine Begrenzung in Bezug auf Funktionalisierung vor.^[11,24,25] Ringspannung und hohe Elektronegativität führen zu sterischer Hinderung und eingeschränkten Reaktionsmöglichkeiten.^[26] In erster Linie fungieren sie als Elektrophil, wobei die Reaktionsfähigkeit über die Ringspannung kontrolliert wird.^[9]

2. Kenntnisstand

2.1.2 Kohlenstoffnanoröhren

Bei Kohlenstoffnanoröhren handelt es sich um zylindrische Röhren im Nanometerbereich, die jeweils aus einer oder mehreren aufgerollten Graphenlagen bestehen.^[9] Bereits im Jahre 1976 wurden von *M. Endo et al.* röhrenförmige Strukturen in Kohlefasern mittels Elektronenmikroskopie entdeckt. Diese fanden jedoch zu damaliger Zeit wenig Beachtung.^[27] Erst im Jahre 1991, nachdem *Iijima* bei der Fullersynthese mittels Lichtbogenentladung (*engl. arc-discharge*) zufällig Kohlenstoffnanoröhren entdeckte, wurde diese offiziell als eine neue Kohlenstoffmodifikation klassifiziert.^[28]

Bei einer geplanten Fullersynthese wurde zwischen zwei Graphitelektroden eine Lichtbogenentladung erzeugt. Dies hatte zur Folge, dass sich an der Graphitkathode Kohlenstoffnanoschichten abschieden. Anschließend stellte *Iijima* mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) fest, dass es sich um Nanoröhren bestehend aus 2-50 Graphenschichten handelte. Diese definierte er als mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren **5** (*engl. multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs*).^[29]

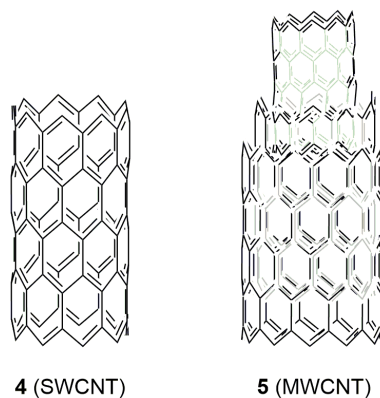


Abb. 2.2: Schematische Darstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren.

1993 publizierte *Iijima et al.* ebenfalls die erfolgreiche Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren **4** (*engl. single-walled carbon nanotubes, SWCNTs*).^[30] CNTs haben außergewöhnliche chemische, physikalische und mechanische Eigenschaften, die sich je nach Struktur stark unterscheiden. Je nach Herstellungsverfahren kann die Struktur sich sowohl im Durchmesser als auch in der Länge und Schichtdicke unterscheiden.

2. Kenntnisstand

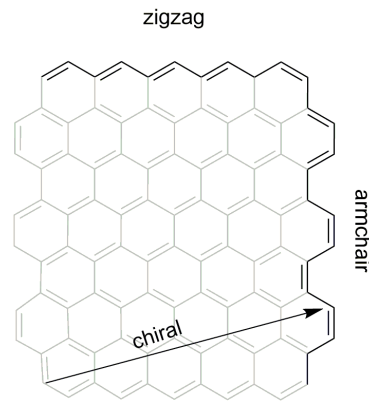


Abb. 2.3: Mögliche Kanten geometrie einer Graphenlage.

Eine weitere Klassifizierung erfolgt über die Art der Aufwicklung der Graphenlagen, sowie über das Vorhandensein von Endkappen.^[9] Dabei wird die Aufwicklung über die Kanten geometrie der einzelnen Graphenschicht definiert (siehe Abb. 2.3).^[31] Handelt es sich um ideal gezackte Kanten, so wird von Armsessel-Kanten (*engl. armchair*) gesprochen, liegen die Kanten gestaffelt vor, handelt es sich um Zickzack-Kanten (*engl. zigzag*).^[2] Die dritte Kanten geometrie besteht aus einer Kombination von Zickzack- und Armsessel-Kanten und wird als Chiral bezeichnet. Bei den Endkappen handelt es sich um halbe Fullerenmoleküle, welche die aufgerollten Graphenschichten vollständig umschließen. CNTs bestehen fast vollständig aus sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff. Eine Ausnahme bildet der Krümmungsbereich, in welchem ein geringer Anteil an sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff nicht ausgeschlossen werden kann.^[12] Zu den gängigsten Herstellungsmethoden gehören die Lichtbogenmethode, Laserablation, chemische Gasphasenabscheidung (*engl. chemical vapour deposition, CVD*) und oxidative Verbrennung.^[32] Unabhängig davon, welche Methode gewählt wird, sind die Ausbeuten sehr gering und die Produktionskosten sehr hoch.^[11] Darüber hinaus ist der Aufreinigungsprozess sehr aufwendig und noch nicht optimiert.^[32] Die Funktionalisierung und anschließende Aufreinigung erweist sich als kompliziert, da diese oft mit einer strukturellen Veränderung und geringer Kontrolle einhergeht.^[33] Dennoch finden sich für CNTs aufgrund der spezifischen Materialeigenschaften, wie Elastizität, eindimensionale elektrische Leitfähigkeit, hohe Belastbarkeit und mechanische Zugfestigkeit, viele Anwendungsbeispiele.^[34,35]

2. Kenntnisstand

2.1.3 Graphen

2.1.3.1 Historischer Hintergrund

Graphit, als eines der natürlich vorkommenden Kohlenstoffallotrope, ist ein aus mehreren Graphenschichten aufgebautes, grau-schwarzes, kristallines Material, mit einzigartigen elektrischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften.^[36] Zurückzuführen sind diese auf die besondere Struktur von Graphit. Während die einzelnen Schichten aus kovalent verknüpften, sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen in einer wabenförmigen, hexagonalen Struktur bestehen (Graphen), werden die einzelnen Schichten über *Van-der-Waals*-Kräfte zusammen gehalten.^[37] Die einzelnen Schichtabstände betragen dabei immer 3.4 \AA . Mittels XRD (*engl. x-Ray Diffraction*) kann auf diese Weise die exakte Schichtdicke bzw. die Anzahl der einzelnen Graphenschichten bestimmt werden.^[38] Grundsätzlich wird zwischen drei Darstellungsformen unterschieden: Funktionalisierung der Graphitblöcke (phasensepariert), eingelagerte Partikel zwischen den Phasen (interkaliert) und einzeln vorliegende Schichten (exfoliert). Der Ursprung von Graphen **3** geht bis auf das Jahr 1840 zurück, als dem Wissenschaftler *Schafhaeutel et al.* in Gegenwart von Schwefel- und Salpetersäure die Darstellung von oxidiertem Graphit **5** (ox-GO) und interkaliertem Graphit (GICs) gelang.^[39] Bei ox-GO **5** handelt es sich um Graphitblöcke, die an den Seiten oxidiert sind (siehe Abb. 2.4). Interkaliertes Graphit besitzt zwischen den einzelnen Graphenschichten eingelagerte Moleküle.^[40] Analysen seitens *Schafhaeutel et al.* ergaben, dass die interkalierten Graphitschichten außergewöhnliche Eigenschaften hatten.^[39] *Brodie* griff 1859 die Ergebnisse von *Schafhaeutel et al.* auf und gab als zusätzliche Oxidationsquelle noch Kaliumchlorat hinzu.^[41] Die Reaktion dauerte drei Wochen und führte letztendlich nach einer Ultraschallbehandlung zu exfoliertem Graphenoxid **8**. Die Ausbeuten waren jedoch sehr gering. Darüber hinaus führten die extremen Reaktionsbedingungen zu Explosionen, sodass diese Route nicht weiter verfolgt wurde. Erst 40 Jahren später wurde die Syntheseroute von *Staudenmeier et al.* ein weiteres Mal aufgegriffen.^[42] Durch geringe Veränderung der Reaktionsbedingungen konnte die Synthese soweit optimiert werden, dass **8** im geringen Maßstab erfolgreich dargestellt werden konnte.

2. Kenntnisstand

Im Jahre 1962 gelang der Arbeitsgruppe von *Boehm et al.* die Synthese von reduziertem Graphenoxid **9** durch thermische und chemische Reduktion von Hum-GO **8**.^[44] Auch wenn damit die Isolierung von einzelnen Schichten gelang, so hat red-GO **9** nicht dieselben Eigenschaften wie reines Graphen **3**. Wie in Abb. 2.4 zu sehen ist, weist die Struktur von **9** einige Defekte sowie geringe Mengen an verbliebenen OH-Gruppen auf, wodurch chemische und physikalische Eigenschaften beeinträchtigt werden.^[45] *Morgen et al.* postulierte 1968 die Abscheidung einer Kohlenstoffschicht an einer aufgeheizten Platin(100)-Oberfläche während eines Beugungsexperimentes mit niederenergetischen Elektronen (*engl. low-energy electron diffraction, LEED*).^[46] Ein Jahr später stellte *May* fest, dass es sich dabei um einzelne Graphitschichten handelt.^[47] Unterstützt wurde dies durch Untersuchungen von *Blakely et al.*, die mittels LEED auf verschiedenen Metalloberflächen ebenfalls Abscheidungen von Kohlenstoffmonoschichten beobachteten.^[48] Nachdem 1975 *Bommel et al.* die Synthese von Graphitmonoschichten aus Siliziumnitrid mittels Sublimation gelang, waren es *Geim* und *Novoselov* im Jahre 2004, denen die erstmalige Synthese und Isolierung von **3** gelang.^[49,50] Im Jahre 1986 verfassten *Boehm et al.* eine Definition für „Graphen“ und schlugen diese 1994 der *Deutschen Keramischen Gesellschaft* vor.^[51] Laut IUPAC (*engl. International Union of Pure and Applied Chemistry*) handelt es sich nur dann um „reines Graphen“ wenn vorab sowohl Struktur und Reaktionen, als auch die Eigenschaften einzelner Monolagen untersucht wurden. Weiterhin muss in jeder Abhandlung klar zwischen idealem bzw. reinem Graphen **3**, einzelnen Kohlenstofflagen und funktionalisiertem Graphen unterschieden werden.^[52] Auch wenn es viele Vorreiter zur Synthese von Graphen gab, sind es letztendlich *Novoselov et al.*, denen es nach der Definition von IUPAC gelang, defektfreies reines Graphen **3** durch mechanisches "Abblättern" herzustellen und damit das Forschungsfeld zu revolutionieren.^[52] Dabei wurde HOPG (*engl. highly ordered pyrolytic graphite*) auf einen Siliziumwafer (Silicium mit Siliciumdioxid beschichtet) gepresst und nach einiger Zeit wieder entfernt. Anschließende Analysen, wie XPS (*engl. electron spectroscopy for chemical analysis*), Lichtmikroskopie, AFM (*engl. atomic force microscopy*) und Elementaranalyse zeigten, dass es sich eindeutig um Graphen **3** handelt.^[53]

2.1.3.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Graphen ist ein zwei-dimensionales, hexagonal angeordnetes Material, das über sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffe verknüpft ist.^[54] Das wabenförmige Netzwerk aus konjugierten

2. Kenntnisstand

Kohlenstoffatomen führt zu außergewöhnlichen thermischen, mechanischen, chemischen und elektrochemischen Eigenschaften.^[55] Bis zu der Entdeckung von Graphen im Jahre 2004 galten zweidimensionale Kristallstrukturen als instabil, sodass jegliche chemischen und physikalischen Eigenschaften neu untersucht und definiert werden mussten.^[56] Dabei stellte sich unter anderem heraus, dass Graphen eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit von bis zu 5300 W/mK hat.^[57] Die von Aluminium beträgt vergleichsweise nur 237 W/mK und die von Wasser lediglich 0.597 W/mK.^[58] Weiterhin wurde bei Graphen eine Ladungsträgerbeweglichkeit von über $20 \times 10^4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (vgl. übliche Metalle liegen bei $50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), bei einer Elektronendichte von $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, gemessen.^[59,60] Dies führt zu einer besonders hohen elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der Netzstruktur.^[61] Das Young-Modul beträgt mehr als 1 TPa und ist im Vergleich 10-mal höher als das von Kupfer und 200-mal höher als bei Hartgummi.^[62,63] Darüber hinaus weist Graphen eine extrem hohe thermische Belastbarkeit auf.^[60] Damit ist es ein geeignetes Material um zum Sintern bei der Synthese von heterogenen Katalysatoren umgesetzt zu werden. Weiterhin kann es unter harschen Bedingungen funktionalisiert werden und anschließend als homogener Katalysator fungieren.^[54]

Graphen ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von quasi Null.^[64] Es besitzt mit seiner zweiatomigen Basis und den daraus resultierenden Untergittern A und B eine Bandstruktur.

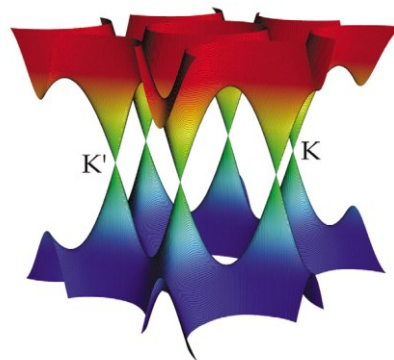


Abb. 2.6: Bandstruktur von Graphen („*tight-binding*“-Modell).^[65]

Quantenmechanische Effekte zwischen den Untergittern führen zur Bildung von zwei Energiebändern. Der Strukturelle Aufbau kann vereinfacht mit dem „*tight-binding*“-Modell beschrieben werden.^[66] Wie in Abb. 2.6 zu sehen ist, überlappen Valenz und Leitungsband in den sechs Eckpunkten des reziproken Raumes.^[65] Die Ladungsträger verhalten sich wie relativistische Teilchen der Ruhemasse null, sodass auf den Elektronentransport die

2. Kenntnisstand

Dirac-Gleichung angewendet werden kann.^[67] Die *Dirac*-Gleichung ist eine mögliche relativistische Erweiterung der *Schrödinger*-Gleichung. Dabei können die Eigenschaften und das Verhalten von Teilchen mit einem Spin von $\frac{1}{2}$ für Zustände mit negativer Energie beschrieben werden.^[68] Letztendlich führt das zu der hohen Ladungsträgerbeweglichkeit und Leitfähigkeit, sowie einem außergewöhnlichen *Quanten-Hall-Effekt*.^[69]

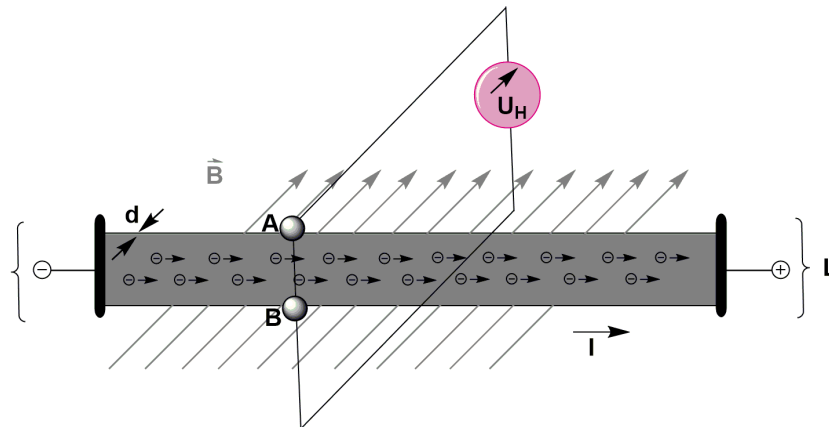


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Hall-Spannung.

Der *Hall-Effekt* besagt, dass ein stromdurchflossener Leiter L in einem Magnetfeld mit einer konstanten magnetischen Flussdichte B dazu führt, dass die Elektronen von der Lorentzkraft F_L (magnetische Kraft) abgelenkt werden (siehe Abb. 2.7). Durch die Ablenkung entsteht ein Potentialunterschied.^[70] Dies führt zur Ausbildung eines elektrischen Feldes mit einer entgegengesetzten elektrischen Kraft F_E . Magnetische und elektrische Kräfte versuchen in einem Kräftegleichgewicht das elektrische Feld zu stabilisieren. Dies führt zu einer Spannung (*Hall-Spannung*) U_H senkrecht zur Stromfluss- und Magnetfeldrichtung.^[71] Darüber hinaus ist F_E von den durch F_L abgelenkten Ladungsträgern linear abhängig. Der *Quanten-Hall-Effekt* wurde 1980 von *Klitzing et al.* postuliert und besagt, dass die *Hall-Spannung* bei tiefen Temperaturen nicht linear zum stärker werdenden Magnetfeld, sondern in quantisierten Abständen wächst.^[72] *Geim et al.* fanden heraus, dass der *Quanten-Hall-Effekt* in Graphen sogar bei Raumtemperatur noch sichtbar ist.^[73] Dies macht Graphen besonders interessant für die relativistische Quantenelektrodynamik in Festkörpern.^[74] Chemisch gesehen ist Graphen auf Grund der geringen Austrittsarbeit und der guten Leitfähigkeit besonders attraktiv für photokatalytische Reaktionen. Untersuchungen haben gezeigt, dass Graphen sowohl als Elektronenakzeptor als auch als Elektronendonator fungieren kann.^[75]

2. Kenntnisstand

2.1.3.3 Darstellung von Graphen

Laut der Definition nach *Boehm et al.* kann lediglich von Graphen gesprochen werden, wenn keine Lücken oder funktionelle Gruppen vorhanden sind.^[51] Dadurch reduzieren sich die Darstellungsmethoden auf vier gängige Verfahren, die wiederum in zwei Modelle unterteilt werden, *Top-down* und *Bottom-up*.^[76] Bei dem *Bottom-up*-Verfahren werden molekulare Vorstufen als Ausgangsmaterial verwendet. Hierzu zählt zum einem das CVD-Verfahren (*chemical-vapour-deposition*) und zum anderen die Epitaxie.^[77]

Bei dem CVD-Verfahren werden mittels chemischer Gasphasenabscheidung von kohlenstoffhaltigen Gasen auf einer Metalloberfläche einzelne Graphenschichten erhalten. Diese Methode besteht aus zwei Reaktionsstufen. Zu Beginn findet die Pyrolyse mit einer Kohlenstoffquelle, wie z.B. Methan oder Acetylen, statt.^[78] Anschließend wird durch Formatierung der dissoziierten Kohlenstoffatome eine neue Struktur gebildet.^[79] Als Katalysator können unterschiedliche Metallquellen, wie Nickel, Cobalt, Ruthenium oder Platin, verwendet werden.^[80] Auf diese Weise kann sowohl die Reaktionstemperatur auf 900-1000 °C herabgesenkt werden, sowie ein kontrolliertes Wachstum an der Metalloberfläche stattfinden.^[81] So gelang *Ruoff et al.* 2009 unter Verwendung von Kupferfolien als Katalysator, die Synthese von qualitativ hochwertigen, großflächigen und einheitlich Großen Graphenschichten.^[79] Unter der Epitaxie wird das Wachstum einer Graphenschicht mittels thermischer Zersetzung eines Siliciumcarbids-Precursors verstanden.^[82] Hierbei werden in einem Ultrahochvakuum bei einer Temperatur von 800-1200 °C die an der Oberfläche befindlichen Siliciumatome verdampft.^[83]

Die *Top-down*-Verfahren beschreiben die Bildung von Graphen durch Zerkleinern eines Ausgangsmaterials.^[84] Graphen wird hierbei als kleinstmöglichstes Produkt gebildet.^[76] Zu den *Top-down*-Verfahren zählen die Bildung durch kolloidale Suspension und mikromechanische und chemische Exfolierung (Abb. 2.8).^[85] Die Darstellung von Graphen durch kolloidale Suspension ist eine der vielversprechendsten Methoden. Zunächst wird als Ausgangsmaterial Graphitoxid **7** (ox-GO) verwendet. Dieses liegt in geeigneten Lösungsmitteln als kolloidale Suspension, sprich in einzelnen Graphenoxidschichten **8**, vor.^[86] Anschließend wird durch ein geeignetes Reduktionsmittel zu red-GO **9** reduziert.

2. Kenntnisstand

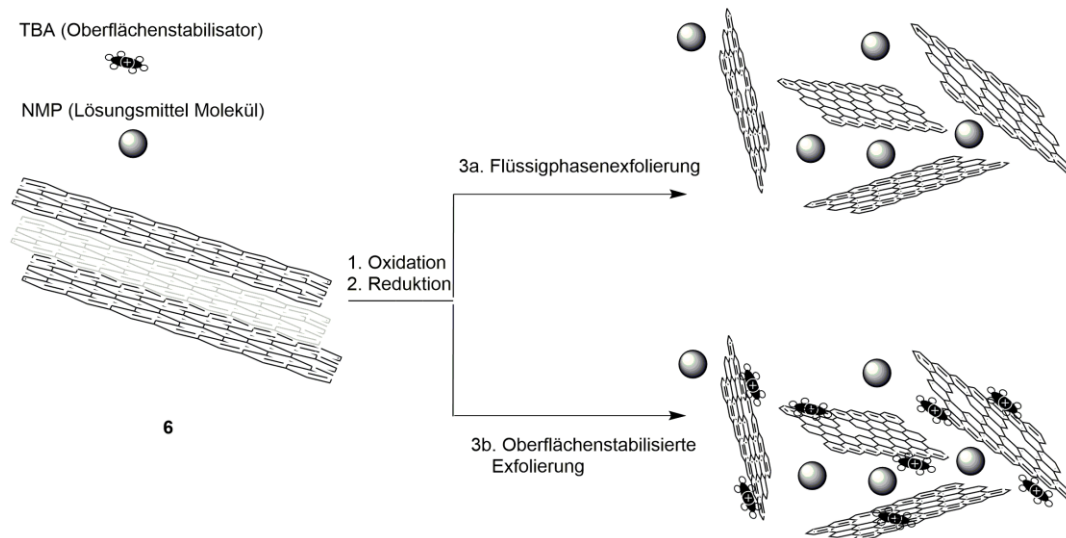


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der Exfolierung von Graphit. **3a)** Dispersion in Gegenwart von NMP als Lösungsmittel. **3b)** Stabile Dispersion mittels TBA (Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat) als Oberflächenstabilisator.

Generell wird zwischen thermischer und chemischer Reduktion unterschieden. Bekannt wurde das chemische Verfahren als 1961 *Boehm et al.* Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel und Hum-GO **8** als Ausgangsmaterial verwendet.^[44] Durch die Oxidation von Graphit liegen die einzelnen Schichten phasendispergiert vor, eine anschließende Reduktion führt zu einer Suspension von Graphen. Eine Variation dieser Methode, durch vorheriges mechanisches "Abblättern" von **7** mittels Ultraschall, liefert stabile Dispersionen. Hierbei werden aprotisch-polare Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid (DMSO), *N,N*-Dimethylformamid (DMF) oder *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) verwendet. *Samulski et al.* gelang 2008 die erfolgreiche Darstellung einer stabilen wässrigen Graphendispersion in Gegenwart von Sulfiten.^[87] Auch wenn die nasschemische Methode zur Darstellung von Graphen hohe Ausbeuten unter milden Reaktionsbedingungen liefert, gibt es auch einige Nachteile. Die einzelnen Graphenlagen werden in Graphit über nichtkovalente π - π -Wechselwirkungen zusammen gehalten. Die Verwendung von Ultraschall mit einem geeigneten Lösungsmitteln führt zwar zu einer einzelnen Graphenlage, steht aber auch in Konkurrenz zur Aggregatbildung.^[88] Um dem entgegen zu wirken werden Stabilisatoren (z.B. Tenside) hinzugefügt. Die Dispersion weist dann zwar nur einzelne Monolagen auf, ist aber für weitere Synthesezwecke eingeschränkt. Das Lösungsmittel kann nicht entfernt werden und die Stabilisatoren beeinflussen die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Graphens.

2. Kenntnisstand

Thermisch reduziertes GO wird dagegen mittels Wärmebehandlung dargestellt (Abb. 2.9). Hierbei wird in Gegenwart von 1000 °C bei einem Druck von bis zu 130 MPa die Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff aufgebrochen.^[89]

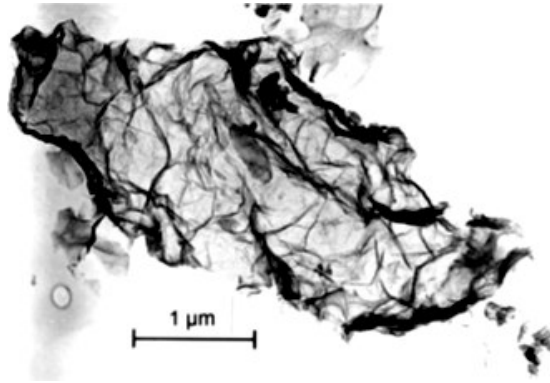


Abb. 2.9: Elektromikroskopische Aufnahme eines Graphen-Partikels nach thermischer Reduktion.^[44]

Streng genommen wird unter Verwendung dieses Verfahrens kein reines Graphen gebildet. Durch die chemische und thermische Behandlung entstehen Lücken in der Graphen-Schicht, welche die Eigenschaften, wie Leitfähigkeit, stark beeinflussen.^[90]

Eine Alternative zur nasschemischen und thermischen Behandlung bietet die mikromechanische und chemische Exfolierung. Auch bekannt als *scotch-tape* oder *peel-off* Verfahren gelang *Novoselov* und *Geim et al.* 2004 die Darstellung von reinem, unfunctionalisiertem und defektfreiem Graphen (Abb. 2.10).^[85] Durch Abblättern einzelner Schichten auf *Siliciumwafern* (Silizium mit Siliziumdioxid beschichtet) können einzelne Graphenlagen erhalten werden.

2. Kenntnisstand

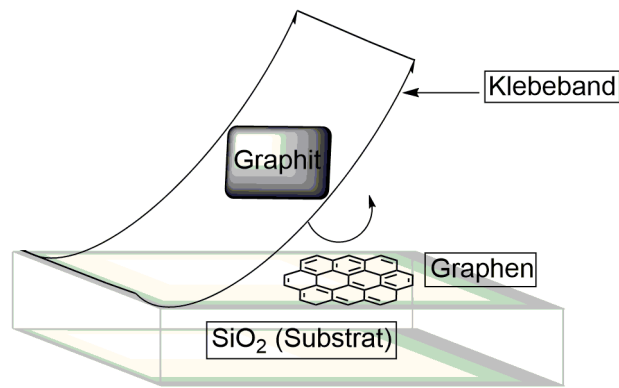


Abb. 2.10: Schematische Darstellung der scotch-tape-Methode nach *Novoselov* und *Geim*.^[85]

Da das Graphen auf diese Weise nur in einem sehr kleinen Maßstab erhalten werden kann und die Ausbeuten sich für synthetische Zwecke nicht eignen, bietet die chemische Exfolierung nach *Allen et al.* eine gute Alternative.^[56] Der Arbeitskreis publizierte 2010 die chemische Exfolierung von Graphit in Gegenwart von Kaliummethanolat. Hierbei wird Graphit in einer Lösung aus Kalium und Ethanol mittels Ultraschall behandelt. Nachdem sich Ethanol zwischen die einzelnen Graphit-Schichten eingelagert hat findet eine Reaktion mit Kalium zu Kaliumethanolat statt. Die interkalierten Moleküle führen zu einer Vergrößerung der Schichtabstände, wodurch sich die *Van-der-Waals*-Kräfte verringern. Anschließend führt die Gegenwart von Luftfeuchtigkeit zu einer Zersetzung von Kaliumethanolat zu Ethanol und Kalilauge. Die Bildung von Kaliumethanolat, die darauf folgende stark exotherme Zersetzung, sowie die Gegenwart von Ultraschall führen letztendlich zur Exfolierung von Graphit zu Graphen.^[56] Da bei dieser Methode nur ein Ultraschallbad und ein Dispersionsagensatz benötigt wird, ist dieses Verfahren für den Laboralltag sehr attraktiv. Lediglich auf die Dauer der Ultraschalleinwirkung muss geachtet werden. Bei einer zu kurzen Behandlung werden Multilagenerhaltungen und bei einer zu langen entstehen Defekte in den dünnen Schichten.^[2] So gelang nach erfolgreichen Optimierungsarbeiten der Forschungsgruppe *Khan et al.* 2010 die Darstellung einer Graphen-Dispersion mit einer Konzentration von 1.2 mg mL^{-1} , bei einer Ausbeute von über 4 wt % Monolagen.^[91]

Zusammengefasst bedarf es zur Synthese von einzelnen Graphenschichten noch einiger Optimierungen. Chemische Behandlungen führen weitestgehend zu Defekten in den Schichten sowie funktionellen Gruppen. Beides nimmt großen Einfluss auf die Eigenschaften von Graphen.^[92] Mechanische Bearbeitung führt ebenfalls zu einer hohen Defektdichte sowie unterschiedlich großen Graphenlagen und relativ geringen Ausbeuten.^[2] Im Gegensatz zu CVD und Epitaxie kann Graphen jedoch in kontrollierteren, einheitlicheren Größen

2. Kenntnisstand

dargestellt werden. CVD führt unter anderem zu einer Mischung aus single und few-layer Graphen. Dennoch kann in einem großen Maßstab produziert werden, sodass weiterführende Synthesen möglich und die Reaktionsbedingungen sowie der Aufbau leichter zugänglich sind.^[93] Die *Bottom-up* Verfahren liefern wiederum Nebenprodukte, unterschiedlich große Graphenlagen, sowie Defekte die sich teilweise beim Wachsen fortpflanzen. Diese Deformationen führen anschließend zu einer erhöhten Reaktivität mit Reaktanden aus der Umgebung, sodass die unkontrollierte Funktionalisierungsrate steigt.^[94] Als gängigste Alternative hat sich die Kombination aus chemischer und mechanischer Exfolierung sowie chemisch mittels Reduktion etabliert. Nachdem durch die *Hummers*-Methode mehrlagige Graphenoxid-Schichten synthetisiert wurden, werden mittels Ultraschall in einem geeigneten Lösungsmittel die Lagen exfoliert und anschließend zu Graphen reduziert.^[95] Generell wurde bis heute noch keine optimale Methode zur Synthese von reinem, defektfreiem und gleichmäßigem Graphen veröffentlicht. Das einzige Verfahren um reines Graphen darzustellen ist die *scotch-tape*-Methode, die eine so geringe Ausbeute liefert, dass sie sich für die Synthesechemie nicht eignet.

2.1.3.4 Funktionalisierung von Graphen

Um Graphen in der organischen Chemie unter anderem für katalytische Zwecke zu verwenden, gilt es den Fokus auf die Funktionalisierung zu legen. Aus vorherigen Arbeiten geht hervor, dass reines Graphen zwar theoretisch außerordentliche Eigenschaften hat, jedoch für synthetische Zwecke ungeeignet ist.^[96] Dies spiegelt sich unter anderem in der Unlöslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln wieder. Darüber hinaus hat sich herausgestellt, dass die elektrische Leitfähigkeit vom reinen Graphen schwierig zu kontrollieren ist.^[97]

Graphen und die meisten Modifikationen haben eine hohe Polydispersität und Polyfunktionalität, sodass eine vollständige Charakterisierung sehr schwierig ist.^[88] Gängige Analysemethoden des Synthesechemikers wie NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie oder Chromatographie können nicht angewendet werden. Als Alternative wird eine Kombination aus mehreren Festphasen-Analysemethoden herangezogen. Dazu zählen unter anderem elektromikroskopische Verfahren wie SEM (*engl. scanning electron microscope*), TEM (*engl. Transmission electron microscopy*) und AFM zur Oberflächenbeschaffenheit,

2. Kenntnisstand

sowie TGA (*engl. thermal gravimetric analysis*), FTIR (*engl. Fourier transform infrared spectroscopy*), XRD und XPS (*engl. X-ray photoelectron spectroscopy*), sowie CV-Messungen (*engl. cyclic voltammetry*) für die Strukturaufklärung.^[98]

Um die außergewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Graphen generell für Synthesen zugänglich zu machen, bietet das kovalente und nichtkovalente Funktionalisieren eine gute Lösung.^[88] Je nach Einsatzgebiet des funktionalisierten Graphens, bieten beide Variationen ihre Vor- und Nachteile. Soll der Fokus z.B. auf die besonderen elektrischen Eigenschaften gelegt werden, bietet sich die nichtkovalente Funktionalisierung an. Sollen die Graphenderivate hingegen homogen in der gängigen Synthesechemie eingesetzt werden, ist die kovalente Funktionalisierung besser geeignet. Auf diese Weise kann Graphen gezielt in spezifischen Reaktionen eingesetzt werden.

Beim nichtkovalenter Funktionalisierung bleibt das π -System innerhalb der Monolage vollständig erhalten, sodass die Leitfähigkeit nicht beeinträchtigt wird.^[99] Ziel ist es den starken *Van-der-Waals*-Kräften zwischen den einzelnen Lagen im Graphit entgegenzuwirken.^[100] Mittels sintern oder durch Immobilisierung können die einzelnen Graphenlagen mit einem weiteren Material heterogen funktionalisiert werden.^[101] Die so erhaltenen heterogenen Graphenderivate weisen eine fast vollständige defektfreie Schichtstruktur auf.^[102] Graphen-basierte Komposite finden vor allem in der Oberflächenchemie, sowie in der Optoelektronik Anwendung.^[103] Darüber hinaus können die Komposite auch als Bau- oder Elektrodenmaterial verwendet werden. In der Synthesechemie können sie hingegen als heterogene Katalysatoren in gängigen Reaktionen eingesetzt werden.

Typische Bindungspartner beim Immobilisieren sind oberflächenaktive Liganden die über schwache *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen mit Graphen interagieren.^[100] Die Graphenlagen werden durch Zugabe von Polymeren, Tensiden oder polymorphen Oxiden an der Oberfläche stabilisiert, sowie nichtkovalent funktionalisiert.^[104,105] So postulierte unter anderem *Green et al.* 2012 die erfolgreiche Synthese von nichtkovalentem funktionalisiertem Graphen mit Triphenylderivaten.^[106] Hierfür wurde Graphit in deionisiertem Wasser suspendiert und anschließend mit Ultraschall exfoliert. Als Oberflächenstabilisator wurde der Dispersion C10 (2,3,6,7,10,11-Hexakis(10-Carboxydecyloxy)-triphenylen) zugegeben.^[107] Anschließend wurde die stabile Dispersion zentrifugiert um überschüssige größere Agglomerate zu entfernen. Nachdem das Wasser entfernt und unter Vakuum getrocknet wurde, erhielten sie das Graphen-C10 Komposit in hohen Ausbeuten.

2. Kenntnisstand

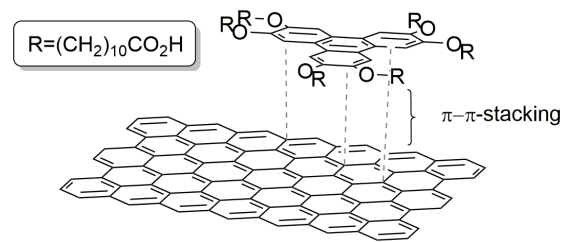


Abb. 2.11: Schematische Darstellung des Graphen-C10-Komposites nach *Green et al.*^[106]

Im selben Jahr publizierte der Arbeitskreis ebenfalls die erfolgreiche Synthese von Graphen-Pyrenderivaten.^[100] Das nichtkovalente funktionalisierte Graphen wird über „ $\pi-\pi$ -stacking“ stabilisiert.^[108] Trotz der hohen Ausbeuten die bei dieser Methode erzielt werden, handelt es sich hier um kein qualitativ hochwertiges Material. Die Komposite sind, trotz der Trennung durch filtrieren oder zentrifugieren unterschiedlich groß. Dabei können sowohl mehrere Graphenschichten, als auch einzelne Lagen immobilisiert sein.

Beim Sintern können unterschiedliche Materialien durch Verdichtung zu einem Material agglomerieren. Dabei handelt es sich um ein Fertigungsverfahren zur Herstellung von Formteilen unter der Schmelztemperatur. Es findet keine chemische Reaktion statt.^[109] Generell wird zwischen Fest- und Flüssigphasensintern unterschieden. Beim Festphasensintern wird unterhalb des Schmelzbereiches gearbeitet, sodass alle Komponenten im festen Zustand sind. Während des Flüssigphasensinterns muss dagegen einer der Komponenten einen geringen Schmelzanteil aufweisen.^[110] Der generelle Ablauf während des Sinterns läuft in drei Prozessen ab. Zunächst werden zwei Materialien mechanisch so vermengt, dass die Pulverpartikel homogen zusammengehalten werden.^[111] Durch anschließende thermische Behandlung kommt es zur Verdichtung des Pulvers. Aufgrund der unterschiedlichen Porosität der Ausgangsmaterialien findet eine Oberflächen-, Kornrenz- und Volumendiffusion zwischen den Pulverpartikeln statt.^[112]

Dem Arbeitskreis von *Lu et al.* gelang mit Hilfe von Festphasensintern die erfolgreiche Synthese eines Graphen-Nickel Komposits.^[111] Hierfür wurde ein Gemisch aus Nickelfasern und Graphen in einem röhrenförmigen Quarzreaktor 1 h bei 700 °C in Gegenwart von Wasserstoff erhitzt. Anschließend wurde das Hybridmaterial mittels SEM, TEM, N_2 Ad- und Desorption (*Brunauer-Emmett-Teller*, BET), sowie XRD analysiert und charakterisiert. Eine weitere Methode zum Sintern bietet die Behandlung mittels Druck und Wärme. Mit Hilfe

2. Kenntnisstand

eines teflonbeschichteten Autoklaven stellte *Jaroniec et al.* in Gegenwart von 180 °C red-GO-CdS her.^[113] Das neue nanostrukturierte Material wurde anschließend in der photokatalytischen Reduktion von CO₂ zu Methan eingesetzt. Dabei stellte sich heraus, dass das Komposit eine 10-mal höhere Aktivität aufweist als reines CdS oder Pt-CdS.^[114] Hochreines Cadmiumsulfid wird unter anderem in der Industrie als optoelektronischer Photohalbleiter verwendet. So wird es z.B. als Bauelement in Transistoren, Analog-Dioden oder in Photoelementen verwendet.^[115] Die Bildung von Graphenbasierten Kompositen als photoaktives Material, findet somit nicht nur in der Grundlagenforschung Anwendung.

Eine weitere Methode um Graphen für die gängige Synthesechemie zu „aktivieren“ bietet das kovalente Funktionalisieren. Hier wurde sich stark an den bisher bekannten Funktionalisierungen an CNTs und Fullerenen orientiert.^[2] Diese beiden Allotrope des Kohlenstoffs sind aus einem sp²-hybridisierten Netzwerk aufgebaut. Daher bieten sich vor allem Cycloadditionen, nucleophile Additions-, radikalische Additions- und Substitutionsreaktionen an.^[96] Im Gegensatz zu CNTs und Fullerenen besitzt die Graphenebene keine Krümmung und ist daher weniger reaktiv. Durch die kovalente Verknüpfung an Graphen wird aus einer sp²- eine sp³-Bindung. Die damit einhergehende lokale Deformation der Graphenebene ist mit einem hohen Energieaufwand verbunden. Damit es zu einer erfolgreichen Funktionalisierung kommen kann, muss diese Energie überwunden werden.^[94] Als Folge finden die Funktionalisierungen unter viel härteren Bedingungen statt.^[2] Sobald eine angreifende Spezies kovalent gebunden ist, führt die Deformation zu einer Spannung. Um dieser entgegenzuwirken greifen weitere Reaktanden auf der gegenüberliegenden Seite der Graphenebene an.^[2] Gleichzeitig ist die chemische Reaktivität in der Umgebung der kovalenten Verknüpfung erhöht. Ein kovalenter Bindungspartner kann sowohl auf der Oberfläche, an den Kanten, sowie an einer Defektstelle angreifen.^[116] An welcher Stelle letztendlich bevorzugt eine Funktionalisierung an Graphen stattfindet, ist von mehreren Faktoren abhängig. Hierzu gehören unter anderem die chemische Reaktivität der Reaktanden, die Bindungskonfiguration der Defekte, sowie die Geometrie der Kanten.^[31]

2. Kenntnisstand

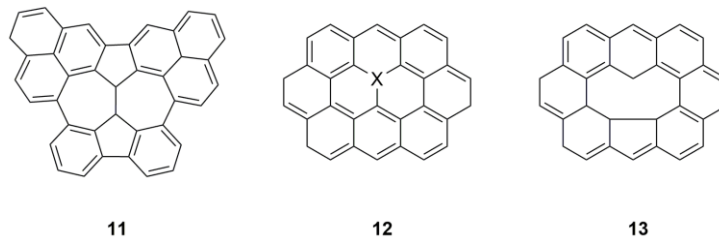


Abb. 2.12: Typische Defektstellen in einzelnen Graphenlagen.

Zu den bekanntesten Defektstellen an Graphen zählen *Stone-Wales* Lücken **11**, eingelagerte Heteroatome **12** und lokale Fehlstelle **13** (Siehe Abb. 2.12).^[94] Als *Stone-Wales* Defekte **11** werden Pentagon-Heptagon-Paare innerhalb der Graphenschichtstruktur bezeichnet.^[117] Hierbei handelt es sich um eine Umlagerung der Benzolringe in Gegenwart von Bestrahlung oder durch schnelles Quenchen bei hohen Temperaturen (ca.1000 °C).^[118] Es handelt sich dabei um einen Defekt, der weder andere Atome aufnimmt noch eigene abgibt.^[119] Laut *Boukhvalov et al.* weisen *Stone-Wales* Defekte **11** eine besonders hohe Reaktivität bei kovalenter Verknüpfung auf.^[94] An der Defektstelle **11** kommt es zu einer erhöhten Krümmung, wodurch die π -Orbitale einen größeren sp^3 -Anteil aufweisen.^[9] An den Kontaktstellen zwischen Fünf- und Sechsring sowie Sechs- und Siebenring ist die Reaktivität am größten.^[118] Theoretische Berechnungen von *M. und H. Terrones* zeigten, dass die benötigte Energie für *Stone-Wales* Defekte **11** nicht so hoch ist wie erwartet.^[120] Defektstellen dienen zur Stabilisierung der Struktur. Kommt es unerwartet zur Spannung, Deformation oder zu einem anderen energetisch ungünstigen Fall innerhalb der Netzstruktur, wird das thermodynamisch stabilste Produkt gebildet.^[121]

Ein weiterer häufig auftretender Defekt sind eingelagerte Heteroatome **12**.^[119] Diese ersetzen im Grundgerüst der Graphenebene ein Kohlenstoffatom. Besonders häufig wurde dieser Defekt mit Bor oder Stickstoff beobachtet.^[122] Das liegt in erster Linie an der Elektronenkonfiguration der beiden Elemente. Durch die zur Verfügung stehenden Elektronen können Bor und Stickstoff kovalente Bindungen innerhalb der konjugierten Netzstruktur eingehen.^[119] Darüber hinaus haben beide einen vergleichbaren Atomradius wie Kohlenstoff. In der Regel wird dotiert, wenn Graphen als *p*- oder *n*-Halbleiter fungieren soll.^[123] *Jiang et al.* veröffentlichten 2010, dass die Dotierung mit Heteroatomen struktur- beziehungsweise lokalabhängig ist.^[124] Die Resultate wurden mit DFT-Berechnungen (*engl. density functional theory*) belegt. Hierfür wurde eine dreieckige

2. Kenntnisstand

Graphenschicht mit gezackten Kanten der Länge $n = 6$ als theoretische Versuchsgröße gewählt (Abb. 2.13).

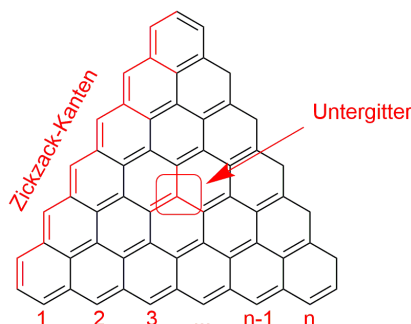


Abb. 2.13: Gewählte Struktur für die DFT-Berechnung nach *Jiang et al.*^[124]

Aus den DFT-Berechnungen geht hervor, dass Stickstoff- und Boratome bevorzugt im Untergitter angreifen. In diesem Bereich ist die Substitution energetisch am günstigsten. Darüber hinaus wurde berechnet, dass die elektrischen Eigenschaften von der Dotierposition abhängig sind. Die Coulombwechselwirkung steht dabei in Konkurrenz mit den nichtbindenden Zuständen, wodurch der Ladungstransport in der Graphenschicht beeinflusst wird.^[124] Schon früh wurde erkannt, dass der Defekt der eingelagerten Heteroatome im Umkehrschluss bedeutet, dass Graphen innerhalb der Schichtstruktur kovalent funktionalisiert werden kann. Durch die Berechnungen von *Jiang et al.* wurden die experimentell ermittelten Ergebnisse theoretisch bestätigt.^[124] *Ruoff et al.* postulierten 2012 die erfolgreiche Synthese von Pyrazol-funktionalisiertem Graphen **14**, wobei es auch zu einer Dotierung im Graphengitter kam.^[125] Durch Reduktion von Hum-GO **8** in Gegenwart von Hydrazin kommt es zu einer Insertion von Stickstoff (Abb. 2.14). Die Analyse erfolgte über ¹³C- und ¹⁵N Festphasen-NMR, sowie XPS-Spektroskopie. Es stellte sich heraus, dass die Insertion nur an den Kanten der Graphenebene stattfindet. Der Arbeitskreis von *Ruoff et al.* belegte anschließend die experimentellen Ergebnisse mittels DFT-Berechnungen.^[125] Auch hier wurde das Beispiel einer dreieckigen Graphenschicht mit gezackten Kanten der Länge $n = 6$ gewählt.

2. Kenntnisstand

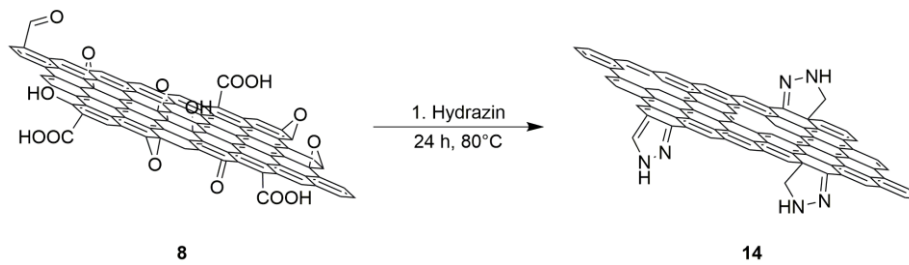


Abb. 2.14: Synthese des Graphen-Pyrazol Derivates **14** nach *Ruoff et al.*^[125]

Fehlen in der Graphenlage zentrale Kohlenstoffatome, so handelt es sich um eine lokale Fehlstelle **13**. Dieser Defekt tritt in der Regel auf, wenn Graphen mit Ionen oder Elektronen bestrahlt wird.^[126] Für das Herauslösen einzelner Atome aus einer stabilen Netzstruktur ist ein hoher Energieaufwand nötig.^[122] Wird Graphen unter harschen Bedingungen chemisch behandelt, kommt es ebenfalls zu Fehlstellen **13**.^[88] In den meisten Fällen handelt es sich dabei um ein einzelnes Kohlenstoffatom. Um der resultierenden Spannung entgegenzuwirken bildet sich das energetisch günstigste Produkt: Ein Fünf- und ein Neunring.^[119] Die benötigte Energie zum Herauslösen eines Kohlenstoffatoms in einer sp^2 -hybridisierten Netzstruktur beträgt 15-20 eV.^[127] Im Vergleich benötigen sp^3 -hybridisierte Kristallstrukturen wie z.B. Diamant mit 30-48 eV ungefähr die doppelte Energiemenge.^[122] Spektroskopische Aufnahmen zeigen die Fehlstelle **13** als Auswölbung.^[127] Durch das Fehlen eines Atoms im Hauptgitter liegen drei Kohlenstoffatome unkoordiniert vor. Daraus resultiert eine Erhöhung der Zustandsdichte am Fermi-Niveau (max. Energie im Grundzustand).

Im Gegensatz zu *Stone-Wales* Lücken **11** sind lokale Fehlstellen viel leichter zu erkennen.^[126] Bei *Stone-Wales* Lücken **11** transferieren die Bindungen.^[128] Die Heptagon-Pentagon Fehlstelle **11** befindet sich in einer ständigen Diffusion durch das perfekt angeordnete Graphengitter und ist daher schwer mit gängigen spektroskopischen Methoden zu erfassen.^[129]

Defekte innerhalb der Graphenebene führen zu einer erhöhten Aktivität bezüglich der kovalenten Funktionalisierung auf der Oberfläche.^[31] Für die Bindungsknüpfung an den Seiten spielt die Kantengeometrie eine entscheidende Rolle.^[116] Im Idealfall liegen die Kanten gezackt oder gestaffelt vor (Abb. 2.3). Hierbei ist anzumerken, dass in der Realität die Kanten meistens ungeordnet vorliegen.^[2] *Dresselhaus et al.* postulierten im Jahr 1996, dass sich die Reaktivität zwischen gestaffelten und gezackten Kanten stark unterscheidet.^[130] Bei einer gezackten Kantengeometrie liegt eine erhöhte Ladungsträgerdichte im Randbereich von

2. Kenntnisstand

Graphen vor. Im Vergleich zur Graphenebene, in der ein konjugiertes π -System vorliegt, herrscht im Kantenbereich ein lokalisierter Zustand.^[131] Lokalisierung ist ein gängiger Begriff der Physik. Vereinfacht dargestellt, beschreibt es das Verhalten und die Verteilung einer auftretenden Welle auf einer Materie.^[132] Dabei verteilt sie sich nicht durch den kompletten Raum (hier gesamte Graphenschicht), sondern konzentriert auf einer Position (die Kanten).^[130] Der Grund liegt bei der mehrfachen Streuung von Wellen in ungeordneten Systemen, die zur konstruktiven Interferenz führen.^[132] Die Lokalisierung in Graphen ist ein Spezialfall. Hier tritt die sogenannte *Anderson*-Lokalisierung auf.^[133] Durch die konstruktive Interferenz tritt ein kritisches Energiemaximum E_C im Kantenbereich auf. Da die Energie der vorliegenden Teilchen im gezackten Kantenbereich jedoch unter dem kritischen Wert E_C liegt, wird Graphen zum Isolator.^[134] Es folgt eine Beeinträchtigung der Diffusions- bzw. der Transportprozesse der Elektronen.^[132] Generell wird unter der *Anderson*-Lokalisierung eine schwache Lokalisierung verstanden, die bei Metallen zu einer Absenkung der Leitfähigkeit führt.^[135] Dabei entsteht ein quantenmechanischer Metall-Isolator-Übergang. Hervorgerufen wird dieses Phänomen durch Unordnung oder Verunreinigungen in einer Kristallstruktur.

Chemisch gesehen, liegen in der gezackten Kantenregion hochreaktive nichtbindende π -Elektronen vor.^[136] Fehlstellen treten im Vergleich zu gestaffelten Kanten viel häufiger auf, sodass hier auch sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome vorliegen. Die geringe Anzahl an aromatischen Sextetten führt zu einer geringeren Stabilität und damit zu einer höheren Reaktivität.^[2] Der ungeordnete Zustand in dieser Region nimmt einen großen Einfluss auf die elektrische, magnetische und chemische Aktivität von Graphen.^[136] Die Kanten Effekte nehmen zusätzlich mit abnehmender Größe der einzelnen Lagen zu und sind besonders im Nanometerbereich ausgeprägt.^[130]

2.2 Photokatalyse

Alle in der Natur vorkommenden Prozesse basieren auf einer Grundlage: Gewinnung und Umwandlung von Energie.^[137] Auf molekularer Ebene gesehen, wird für den Auf- oder Abbau jeglicher Materie Energie benötigt oder abgegeben.^[138] Einer der komplexesten biochemischen Reaktoren ist unter anderem der menschliche Körper. Sei es sehen, hören, bewegen, schlafen oder essen, für jede Tätigkeit, sowie für die Existenz selbst, werden Kaskaden an biochemischen Reaktionen im Körper ausgelöst. Die benötigte Energie wird

2. Kenntnisstand

dabei hauptsächlich aus der Nahrung bezogen. Einer der bekanntesten energieliefernden Stoffwechselprozesse ist die Glykolyse, welche in allen lebenden Körperzellen vorkommt.^[139] Hierbei wird Glukose **15** über die Nahrung aufgenommen und mit Hilfe von Enzymen zu Pyruvat **16** abgebaut. Die frei werdende Energie während des Abbaus wird in Form von ATP **17** (*Adenosintriphosphat*) und NADH **18** (*Nicotinamidadenindinukleotid*) gespeichert.^[140]

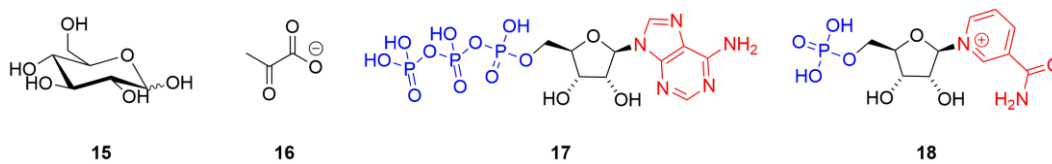


Abb. 2.15: Am Primärmetabolismus beteiligten Moleküle.

NADH und ATP, auch universeller Energieträger genannt, werden anschließend in sämtlichen biochemischen Reaktionen als Energielieferant genutzt.^[141] Damit die Glykolyse stattfinden kann, wird ebenfalls Energie benötigt. Um eine positive Energiebilanz aus allen Stoffwechselprozessen zu ziehen, werden jegliche biochemischen Reaktionen durch Enzyme katalysiert. Enzyme sind in der Regel Proteine, deren Aufgabe darin besteht, die Aktivierungsenergie von chemischen Reaktionen herabzusetzen. Ohne sie würden die meisten Reaktionen entweder gar nicht oder extrem langsam ablaufen. Letztendlich sind Enzyme in lebenden Organismus vorkommende Katalysatoren.^[140]

Ein Katalysator ist ein Stoff, der durch Herabsetzen der Aktivierungsenergie, die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion beeinflusst.^[140] Damit eine neue Verbindung entstehen kann, müssen Bindungen gebrochen und neu verknüpft werden.^[142] Die dafür notwendige Energie wird normalerweise von der thermischen Energie bereitgestellt. Reicht die Energie nicht aus, um die Reaktion zu aktivieren, muss die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst werden.^[143] Dies kann entweder durch Erhöhen der Temperatur oder mittels Katalysatoren erfolgen. Der Katalysator fungiert dabei als Vermittler und wird selbst nicht verbraucht. Wie auch bei den Enzymen wird mit künstlichen, sprich chemischen Katalysatoren, die Aktivierungsenergie einer Reaktion herauf- oder herabgesetzt.^[143] Laut Definition nach *Wilhelm Ostwald* um 1900 ist „*Ein Katalysator jeder Stoff, der, ohne im Endpunkt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert*“.^[144]

2. Kenntnisstand

Bei der Verwendung eines Katalysators wird zwischen zwei Arten unterschieden. Wenn der Katalysator und die zu reagierenden Moleküle in einer Phase vorliegen, spricht man von einer homogenen Katalyse.^[143] Liegen der Katalysator und die zu reagierenden Moleküle in unterschiedlichen Phasen, so wird von einer heterogenen Katalyse gesprochen. Die Synthese und Verwendung von Katalysatoren ist ein breites Feld in der Forschung.^[145] Je nach Reaktion werden spezifische Katalysatoren benötigt, sodass dem Design dieser selektiven Moleküle keine Grenzen gesetzt sind.^[146]

Eine spezielle Art der Katalyse bietet die Photokatalyse. Hier wird elektromagnetische Strahlung genutzt, um chemische Prozesse zu aktivieren.^[147] Laut Definition nach *Chanon et al.* handelt es sich nur dann um eine photokatalytische Reaktion, “wenn eine katalytische Menge an Photonen oder chemischer Substanz ausreicht, um eine photochemische Umwandlung eines Substrats in das Produkt zu beschleunigen oder zu ermöglichen“.^[148] Abhängig vom System ist es wichtig eine geeignete Lichtquelle zu verwenden. Die Wahl der richtigen Wellenlänge spielt dabei die entscheidende Rolle. Je nach Wellenlänge besitzen Photonen eine bestimmte Energie.^[149] Die Unterteilung erfolgt im elektromagnetischen Spektrum von Gammastrahlung bis hin zu Radiowellen. Es gilt: Je höher die Wellenlänge, desto niedriger ist die Frequenz der Photonen und somit die Energie.^[150]

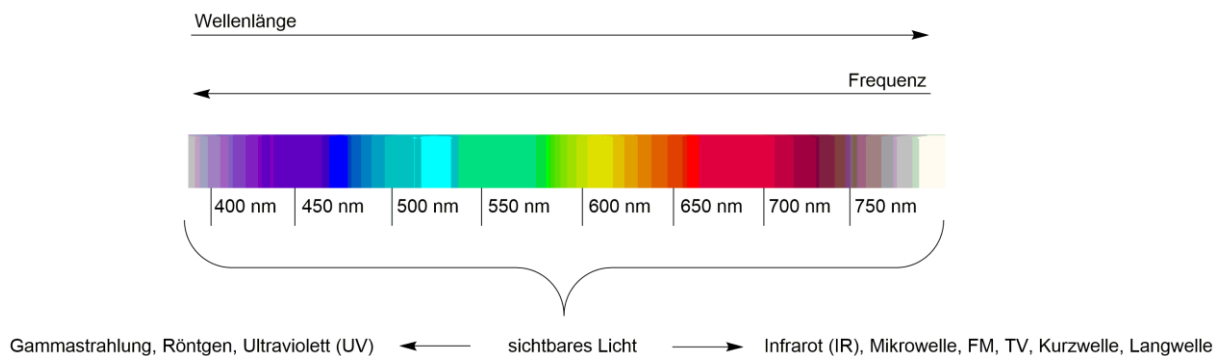


Abb. 2.16: Schematische Darstellung des elektromagnetischen Spektrums.

Trifft Licht einer bestimmten Wellenlänge auf Materie, so können die Photonen reflektiert, gestreut, gebrochen oder absorbiert werden. In der Materie befinden sich Atome, dessen Elektronen im Grundzustand liegen. Die jeweiligen Elektronen sind somit in ihren Energieniveaus im energetischen Gleichgewicht.^[149] Durch das Auftreffen einer Welle mit einer definierten Energie werden die Atome in Schwingung versetzt.^[150] Durch die

2. Kenntnisstand

aufgenommene Energie werden die Elektronen angeregt und in ein höheres Energieniveau gehoben (Abb. 2.17).^[149]

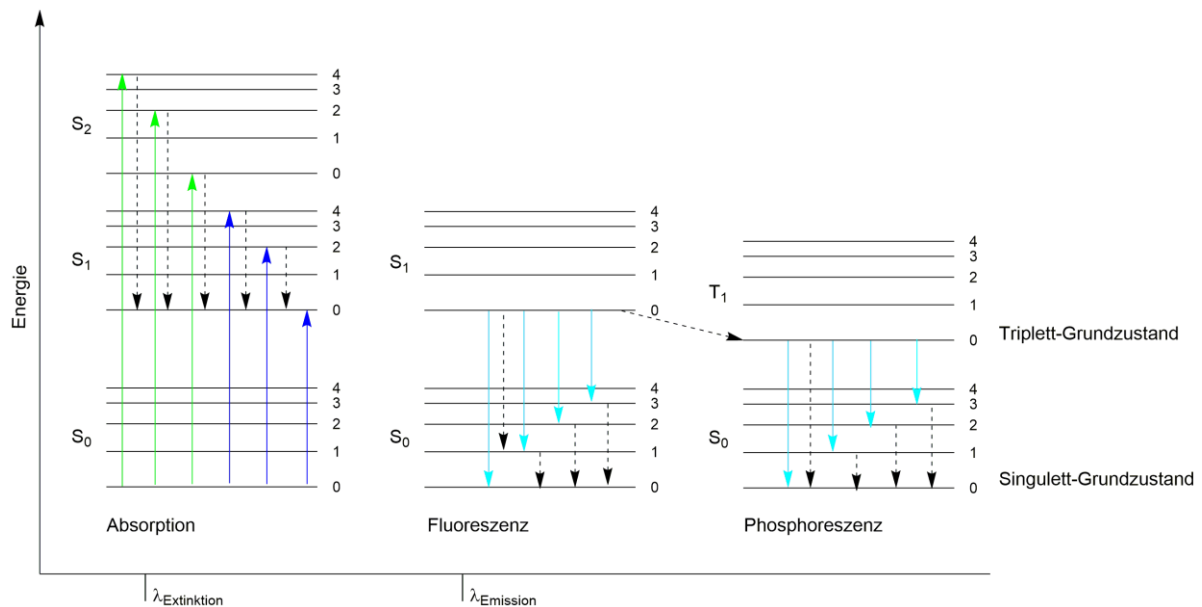


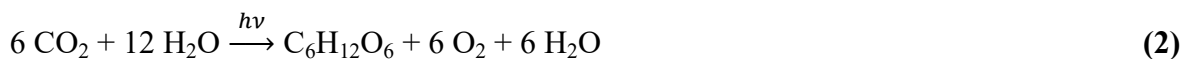
Abb. 2.17: Darstellung der Energiezustände eines Moleküls (*Jablonski-Termschema*). Die verschiedenen Übergänge stellen die photophysikalischen Prozesse im Grund- sowie angeregtem Zustand dar.

In Abb. 2.17 sind die spektroskopischen und photochemischen Eigenschaften eines Moleküls schematisch in dem sogenannten *Jablonski-Termschema* dargestellt.^[151] Die untersten Linien beschreiben den Singulett-Grundzustand (S₀), die oberen den tiefsten angeregten Triplett- (T₁) und Singulett-Zustand (S₁).^[152] Ein Übergang kann dabei nur zwischen Zuständen gleicher Multiplizität stattfinden. Daraus folgt, dass der Übergang von einem Singulett- in einen Triplettzustand und umgekehrt verboten ist. Das angeregte Molekül kann die Energie in Form von Wärme an die Umgebung abgeben und in den Grundzustand zurückkehren. Wird die Energie in Form von Strahlung abgegeben, handelt es sich um Fluoreszenz oder Phosphoreszenz.^[147] Zusammengefasst kann aus den angeregten Zuständen heraus eine Absorption, Emission oder eine photochemische Reaktion stattfinden.

Generell entstand das Gebiet der Photokatalyse aus der in der Natur vorkommenden Photosynthese.^[153] Hier wird Sonnenenergie in Form von chemischer Energie in chlorophyllhaltigen Organismen gespeichert. Sonnenlicht deckt im elektromagnetischen Spektrum den Bereich von etwa 0.1 nm-2000 nm ab.^[154] Das entspricht den Wellenlängen

2. Kenntnisstand

von Röntgenstrahlung bis hin zu Radiowellen. Die für die Photosynthese relevante Strahlung liegt zwischen 400 nm-740 nm.^[155] Damit werden nur rund 50 % der Sonnenenergie effektiv genutzt. Der genaue Ablauf der Photosynthese lässt sich vereinfacht in drei Prozesse gliedern: Zu Beginn werden Photonen der Wellenlänge 680 nm und 700 nm von bestimmten Farbstoffen (z.B. Carotin, Chlorophyll) absorbiert.^[153] Anschließend findet durch Übertragung von Elektronen die Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie statt.^[147]



Die Absorption eines Lichtquants führt zu einer Reaktionskaskade bei der durch Wasserspaltung Protonen, Elektronen und Sauerstoff entsteht. Die dabei frei werdende Energie wird wiederum zur Bildung von Glucose aus Wasser und Kohlenstoffdioxid genutzt (2). Zusammengefasst werden bei der Photosynthese durch Absorption von Licht energiearme Stoffe in energiereiche umgewandelt.^[153] Es handelt sich dabei um einen photochemischen Prozess.

Basierend auf dem Prinzip der Photosynthese entsprangen viele Forschungsgebiete. In der Photovoltaik wird unter anderem Sonnenenergie direkt in elektrische Energie umgewandelt.^[156] Unter Absorption von Lichtquanten in dotierten Halbleitern wird elektrischer Gleichstrom generiert. Trifft Licht auf einen Halbleiter mit einer größeren Energie als die Bindungsenergie der Elektronen, entstehen frei bewegliche Ladungsträger (Abb. 2.18).^[157] In einer Solarzelle wird beispielsweise dieser Photoeffekt ausgenutzt. Unter Verwendung von zwei unterschiedlich dotierten Halbleitern werden die freiwerdenden Elektronen in einen Stromkreis überführt.^[157] Ein großes Forschungsfeld bietet ebenfalls die Verwendung von photokatalytischen Systemen für die Solarbrennstoffzelle. Dabei wird mit Hilfe von Licht und geeigneten Katalysatoren die photokatalytische Wasserspaltung sowie die CO₂-Reduktion untersucht.^[158]

Generell wird bei der Photokatalyse zwischen zwei Reaktionstypen unterschieden: Zum einen der katalytischen und zum anderen der stöchiometrischen Photokatalyse, wobei beim letzteren zwischen katalysierten, photoinduzierten und photoassistierten Reaktionen unterschieden wird.^[148]

2. Kenntnisstand

Bei einer katalytischen Reaktion wird der Katalysator durch Absorption von Photonen angeregt. Die Reaktion benötigt demnach nur eine katalytische Menge an Photonen. Sobald der Katalysator aktiviert wurde, werden keine Photonen mehr benötigt (z.B. Polymerisationsprozesse).^[159] Bei einer stöchiometrisch ablaufenden Reaktion werden dagegen die Photonen kontinuierlich verbraucht. Die Reaktion würde ohne Lichtzufuhr nicht stattfinden (z.B. Photosynthese).^[153] Handelt es sich um eine stöchiometrisch ablaufende Katalyse, muss zwischen katalysierter, photoassistierter und sensibilisierter Reaktion unterschieden werden.^[147]

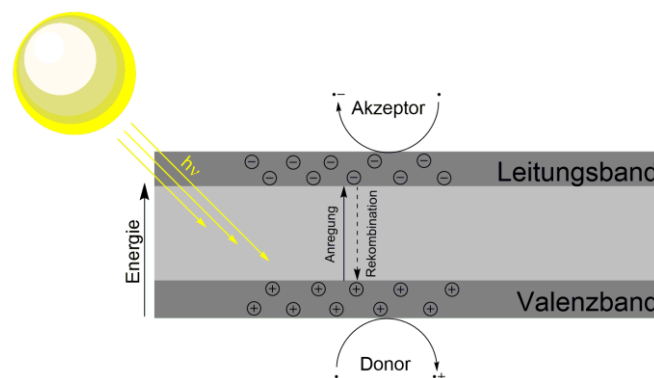


Abb. 2.18: Schematische Darstellung der allgemeinen Photokatalyse in Halbleitermaterialien.

Bei einer katalysierten Photoreaktion wird ein photoaktiviertes Molekül mit Hilfe von Photonen angeregt.^[160] Anschließend tritt der Katalysator als Akzeptor in Wechselwirkung mit dem angeregten Molekül und wird dadurch aktiviert. Ohne die vorherige Anregung eines photoaktivierten Moleküls kann der Katalysator nicht katalytisch wirken.^[147]

In einer photosensibilisierten Katalyse dient der Katalysator als Sensibilisator.^[161] Während der Lichtabsorption gelangt der Katalysator in den angeregten Zustand und überträgt anschließend die Energie auf ein weiteres Substrat. Es handelt sich hier um eine stöchiometrisch ablaufende Reaktion die nur in Gegenwart von Licht stattfindet.^[147] Diese Art der Photokatalyse entspricht der klassischen Definition einer Katalyse nach *Ostwald et al.*^[144] Nach Abgabe der Energie fällt der Katalysator wieder in den Grundzustand. Die Aktivierungsenergie des Substrates wurde demnach herabgesetzt, sodass die Reaktion zum gewünschten Produkt möglich ist.^[161]

2. Kenntnisstand

Bei der photoassistierten katalytischen Reaktion dagegen wird der Katalysator direkt durch Lichtabsorption angeregt.^[147] Während der Reaktion fallen die angeregten Elektronen des Katalysators zurück in den Grundzustand und müssen daher kontinuierlich neu angeregt werden. Photoassistierte Reaktionen sind häufig heterogen ablaufende Katalysezyklen.^[147] Hier sind vor allem Halbleitermaterialien vertreten. In Abb. 2.18 ist das Prinzip der Halbleitertechnik vereinfacht dargestellt.^[158] Durch Absorption von Photonen geeigneter Wellenlänge werden die Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben.^[162] Um die Elektronen anzuregen, muss die Energie der Photonen der Energie zum Überwinden der Bandlücke mindestens gleichen.^[163] Im Leitungsband entsteht anschließend ein Überschuss an Elektronen und im Valenzband bleiben Elektronenleerstellen zurück. Es entstehen sogenannte Elektronen-Loch-Paare.^[158] Sowohl die Elektronen (Donor) als auch die Protonen (Akzeptor) können in ihrem getrennten Zustand entweder rekombinieren oder in einer Redoxreaktion weiter reagieren.^[163] In der Halbleitertechnik werden in der Regel Materialien eingesetzt, die eine Bandlücke von 1-6 eV besitzen. Es gilt demnach diese Energie zu überwinden. Isolatoren besitzen vergleichsweise Bandlücken von über 6 eV, dieser Bereich wird auch als „*verbotene Zone*“ bezeichnet.^[164]

Tab. 2.1: Häufig verwendete Halbleiter mit erforderlicher Wellenlänge zur Überwindung der Bandlücke.^[165,166]

Material	Bandlücke	Wellenlänge
TiO ₂	3.2 eV	390 nm
Fe ₂ O ₃	2.1 eV	568 nm
WO ₃	2.6 eV	446 nm
Si	1.1 eV	1100 nm
Diamant	5.5 eV	230 nm
CdS	2.4 eV	520 nm

In Tabelle 2.1 sind einige typische Halbleiter dargestellt, die in photoassistierten katalytischen Reaktionen Anwendung finden.^[167] Zu sehen sind die zu überwindenden Bandlücken der Halbleiter und die dafür benötigte Wellenlänge. Je größer die Bandlücke, desto mehr Energie wird benötigt, um Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband anzuregen. Diese Energie wird nach Albert Einstein als Minimalfrequenz angegeben.^[168] Die Bandlücke von Silizium entspricht 1.1 eV. Für das anregen von Elektronen reicht sichtbares Licht mit einer

2. Kenntnisstand

Wellenlänge von 1100 nm aus.^[165] In der Halbleitertechnik findet Silizium vor allem als Solarzellenmaterial Verwendung. In der Natur kommt Silizium nicht elementar vor.^[169] Um demnach reines Silizium zu gewinnen, müssen mehrere aufwendige und kostspielige Herstellungsprozesse durchlaufen werden. Eine Klassifizierung erfolgt anschließend in Hinblick auf den Reinheitsgrad.^[169] Je nachdem wie viele Fremdatome in den Kristallen eingebaut oder auf der Oberfläche adsorbiert sind, verändern sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften. Für die Effizienz einer Solarzelle ist besonders reines Silizium mit weniger als 10^{-9} Atom-% an Verunreinigung erforderlich.^[169] Jegliche Fremdatome beeinflussen die Leitfähigkeit der Elektronen drastisch.^[170] Weiterhin ist es wichtig, dass die Solarzelle nicht aus vielen kleinen Kristallen, sondern aus einem großen besteht. Ansonsten würden an den Grenzflächen der Kristalle Stromverluste auftreten. Monokristallines Silizium hat mit einem Wirkungsgrad von etwa 20 % die bisher höchste Effizienz.^[156] Die Herstellung ist jedoch mit einem hohen Energieaufwand verbunden.

Auch wenn heute schon viele Halbleitermaterialien, sowie photokatalytische Systeme im Alltag genutzt werden, sind die Systeme noch nicht ideal. Kostenverbrauch, Effizienz, Wirkungsgrad sowie Umweltschonung (*Green-Chemistry*) erfordern noch Optimierung. Das Forschungsfeld bietet hierfür viele Ansätze. Die Verwendung von organischen Halbleitern ist dabei einer der neuen Entwicklungszweige. Statt kristalliner Halbleiter können z.B. organische Kunststoffe oder kohlenstoffbasierte Allotrope (u.a. Graphen) verwendet werden.^[171]

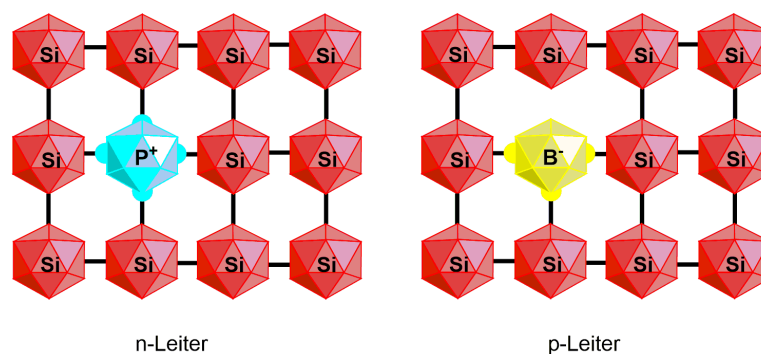


Abb. 2.19: Schematische Darstellung eines n- und p-dotierten Siliziumkristalls.

Ein weiterer Ansatz ist die bewusste Dotierung von Halbleitern.^[172] Hierunter wird das Einfügen von geringsten Mengen an Fremdatomen in der Kristallstruktur verstanden

2. Kenntnisstand

(Abb. 2.19). Erfolgt eine Dotierung mit Donatoren (z.B. Phosphor, Selen) kommt es zu einem Ladungstransport durch Elektronen.^[172] Es handelt sich dann um einen n-Leiter. Wird ein Halbleiter mit Akzeptoren (z.B. Aluminium, Gallium, Bor) dotiert, erfolgt der Transport durch Defektelektronen. Hier wird von einem p-Leiter gesprochen.^[169] Besteht ein Material aus zwei Halbleitern von denen eins p- und das andere n-leitend ist, so wird von einem pn-Übergang im Bereich der Grenzschicht gesprochen.^[172] Letzteres bildet unter anderem den Grundbaustein für z.B. Dioden oder Transistoren.^[173]

Die Verwendung von homogenen Photokatalysatoren, sowie die Kombination aus Halbleitern und photokatalytisch aktiven Molekülen sind ebenfalls im Fokus der Forschung.^[174] Besonders häufig werden dabei Metall-Liganden-Komplexe (Kap. 2.2.2) mit oder ohne Photosensibilisatoren eingesetzt.^[147] Typische Photosensibilisatoren sind unter anderem die Farbstoffe Chlorophyll **19**, Eosin Y **20** und Bengalrosa **21** (Abb. 2.20).^[175] Dabei können **20** und **21** auch selber als Photokatalysatoren fungieren.

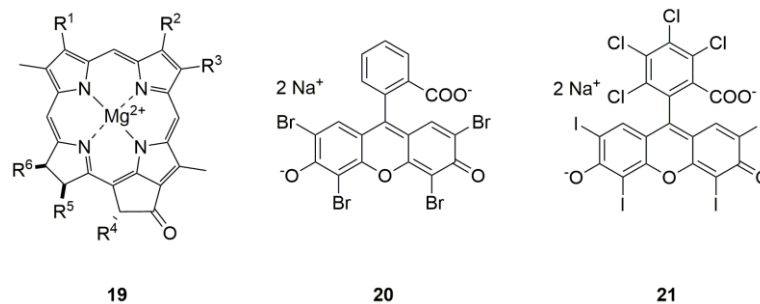


Abb. 2.20: Häufig verwendete Sensibilisatoren in einer katalytischen Photoreaktion.

Die wesentliche Aufgabe von Photosensibilisatoren besteht in der Absorption eines bestimmten Wellenbereiches des Lichtes. Dabei können sie als Additive in einer photokatalytischen Redoxreaktion zusätzlich Energie und Elektronen transferieren.^[176] Die Kombination aus Sensibilisatoren und Photokatalysatoren bietet eine Alternative, um ein größeres Absorptionsspektrum abzudecken.

2. Kenntnisstand

2.2.1 Titandioxid (TiO₂)

Titandioxid, auch Titan(IV)-Oxid genannt, ist eines der Oxide des Titans. Mit besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften findet TiO₂ in vielen alltäglichen Bereichen Anwendung.^[177] So wird es unter anderem weltweit für Kunststoffe, Kosmetika, Papier, Farben und Lacke verwendet. Der Halbleiter weist mit einem Brechungsindex von ca. 2.8 (Abhängig von der Modifikation) eine besonders hohe optische Dichte auf.^[178] TiO₂ wird daher z.B. als Weißpigment in Wandfarbe oder als UV-Blocker in Sonnenschutzcremes eingesetzt.^[179]

Der Brechungsindex n (auch Brechzahl) ist eine optische Materialeigenschaft und beschreibt die Brechung einer elektromagnetischen Welle beim Übergang zwischen zwei Medien.^[180] Es handelt sich dabei um eine dimensionslose physikalische Größe in der Optik. Es gilt:

$$n = \frac{c_0}{c} \tag{3}$$

Dabei ist c_0 die Phasengeschwindigkeit des Lichtes im Vakuum und c die Phasengeschwindigkeit in dem jeweiligen Medium.^[180] Verglichen mit dem Brechungsindex von TiO₂ mit ca. 2.8 hat z.B. Wasser einen von 1.33, Luft ca. 1 und Diamant einen von 2.42.^[181,182] Durch das große Färbevermögen, die Deckeigenschaft, die kostengünstige Produktion sowie die hohe chemische Beständigkeit, ist Titandioxid für die großtechnische Verarbeitung besonders relevant.^[183]

2. Kenntnisstand

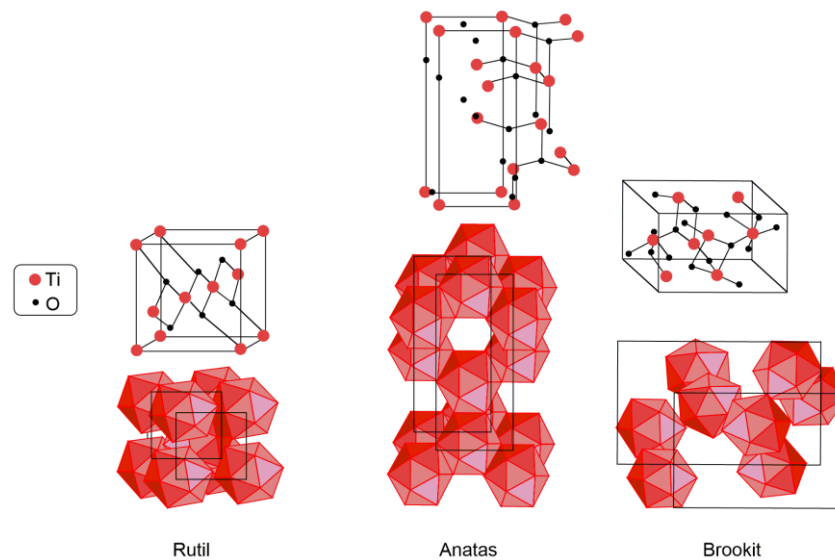


Abb. 2.21: Schematische Darstellung der drei natürlich vorkommenden Modifikationen des TiO_2 .

In der Natur kommt TiO_2 in drei Modifikationen vor. Hierzu zählen Rutil, Anatas und Brookit (Abb. 2.21).^[184] Rutil ist dabei die thermodynamisch stabilste Form.^[185] Mit einem Schmelzpunkt von $1855\text{ }^\circ\text{C}$ weist Rutil eine sehr hohe thermische Stabilität auf. Daher formen sich in Gegenwart von hohen Temperaturen Anatas ($915\text{ }^\circ\text{C}$) und Brookit ($750\text{ }^\circ\text{C}$) zu Rutil um.^[178] In allen drei Allotropen ist die Kristallstruktur oktaedrisch verzerrt. Dabei ist jeweils ein Sauerstoff an drei Titanatome koordiniert.^[184] Für die technische Verwendung von TiO_2 sind nur die Modifikationen Rutil und Anatas relevant.^[183] Brookit kommt dagegen zu selten vor und ist schwieriger zu synthetisieren. Darüber hinaus stellte sich heraus, dass die Aktivität der Brookit-Modifikation sehr gering ist.^[186]

Tab. 2.2: Eigenschaften der drei natürlich vorkommenden Allotropen des Titandioxids.^[183]

	Rutil	Anatas	Brookit
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	orthorhombisch
Volumen der Elementarzelle (nm^3)	62.07	136.25	257.38
Dichte (g/cm^3)	4.2-4.3	3.8-3.9	3.9-4.1
Schmelzpunkt ($^\circ\text{C}$)	1855	915	750
Bandlücke (eV)^[187]	3.02	3.23	3.14
Absorptionsbereich (nm)^[188]	410	390	400

2. Kenntnisstand

Laut den Arbeiten von *Knowland et al.* und *Tryk et al.* ist Anatas für photokatalytische Reaktionen am besten geeignet.^[189,190] Das liegt, verglichen mit Rutil, an der größeren Oberfläche und Aktivität bezogen auf die längere Lebensdauer der Lochpaare.^[186] Darüber hinaus stellten *Allen et al.* fest, dass Anatas die größte photokatalytische Aktivität bei kleinen Partikelgrößen (2-50 nm) hat.^[191] Sowohl Rutil als auch Anatas haben eine relativ große Bandlücke mit 3.02 bzw. 3.23 eV. Bei so einer hohen Energiebarriere wird zum Anregen der Elektronen eine hohe Frequenz an Photonen benötigt.

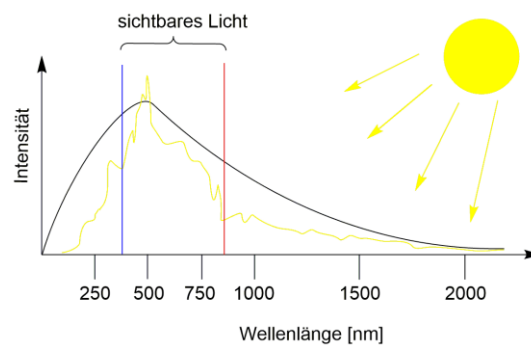


Abb. 2.22: Schematische Darstellung des Sonnenspektrums.

Zur Anregung der Elektronen in TiO_2 ist daher nur Licht mit einer Wellenlänge von ≤ 400 nm geeignet (Tab. 2.1).^[192] Titandioxid absorbiert demnach nur im UV-Bereich, wobei Rutil auch einen geringen Teil an sichtbarem Licht absorbieren kann.^[188] Ist die Wellenlänge kleiner als 350 nm werden die Elektronen angeregt und Photonen absorbiert.^[191] Bei einer Wellenlänge über 350 nm werden die Lichtquanten reflektiert bzw. emittiert. Bezogen auf das Sonnenlicht werden damit nur 2-3% des gesamten Spektrums abgedeckt (Abb. 2.22).^[193]

Schon früh wurde erkannt, dass die Kombination aus Anatas und Rutil eine besonders hohe photokatalytische Aktivität aufweist.^[188] Dies liegt weitestgehend an dem Größenquantisierungseffekt. Die Größe der Partikel sowie die Dichte, spielen eine wichtige Rolle bei der Absorption von Lichtquanten.^[194] Generell gilt, dass Partikel mit einem großen Oberflächen/Volumen-Verhältnis für photoinduzierte Reaktionen besser geeignet sind.^[188]

Die Photonenabsorption findet im Materialinneren statt und die chemischen Abbaureaktionen (Redoxreaktionen) an der Oberfläche. Anatas liegt mit einer Bandlücke von 3.2 eV genau 0.2 eV über dem Nullniveau (Abb. 2.23).^[195] Die angeregten Elektronen im Leitungsband sind daher ungebunden. Rutil liegt dagegen nur 0.1 eV über dem Nullniveau.^[189] Die

2. Kenntnisstand

Elektronen sind bei Rutil trotz Anregung noch leicht gebunden. In Abb. 2.23 ist der Elektronentransfer von Halbleitern bei Anregung durch Lichtabsorption schematisch dargestellt. Durch Absorption von Lichtquanten geeigneter Wellenlänge werden Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband überführt. Der Bereich zwischen den beiden Bändern wird als "verbotene Zone" bezeichnet und gibt die zu überwindende Energiebarriere an. Das Prinzip ist analog zu organischen Molekülen, die durch Lichtabsorption angeregt werden. Das HOMO (*engl. Highest Occupied Molecular Orbital*) entspricht als höchstbesetztes Molekülorbital dem Leitungsband. Das LUMO (*engl. Lowest Occupied Molecular Orbital*) entspricht als niedrigstes unbesetztes Orbital dem Valenzband. Die Differenz zwischen diesen beiden Energieniveaus ergibt den zu leistenden Energiebetrag, um Elektronen anzuregen.

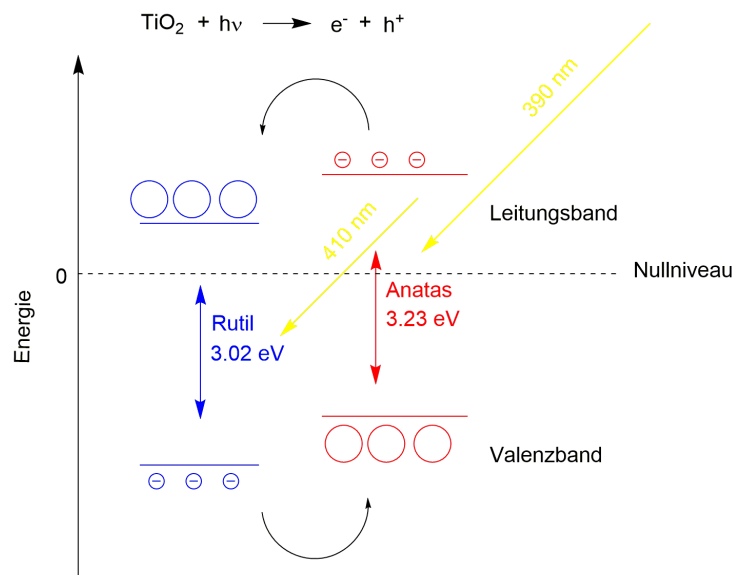


Abb. 2.23: Schematische Darstellung der Absorption von Lichtquanten in einem Gemisch aus Anatas und Rutil.

Schon 1990 veröffentlichten *Kunst et al.* Studien über die Lebensdauer der Elektronen von Anatas und Rutil im angeregten Zustand.^[196] Es stellte sich heraus, dass es im angeregten Zustand erhebliche Unterschiede zwischen den beiden Modifikationen gibt. Mittels TRMC (*engl. Resolved Microwave Photoconductivity*) wurden die Halbwertszeiten der Anregungszustände gemessen. Rutil hat eine viel schnellere Rekombinationsrate der Elektronen-Loch-Paare als Anatas. Die Folge ist, dass Anatas viel länger im angeregten Zustand ist und so die Möglichkeit hat, die Elektronen an einen Akzeptor weiterzugeben.^[188] Weiterhin zeigten Analysen, dass Oberflächenmodifizierung einen erheblichen Einfluss auf

2. Kenntnisstand

die Kinetik der Ladungsträger nimmt.^[196] So veröffentlichten unter anderem *Jeon et al.* 2013 die erfolgreiche Funktionalisierung von Titandioxid mit Kohlenstoffnanofasern.^[197] Dem Arbeitskreis gelang es damit, den Absorptionsbereich bis ins sichtbare Licht zu vergrößern (400-700 nm). Im Jahre 2003 publizierten *Kunst et al.* weitere Untersuchungen über den strukturellen Einfluss in TiO₂ auf die Ladungsträger im angeregten Zustand.^[198] Ebenfalls mittels TRMC wurde festgestellt, warum ein Gemisch aus Anatas und Rutil photokatalytisch hochreaktiv ist. Beide Modifikationen haben unterschiedliche Haupteffekte, die in Kombination zum optimalen Elektronentransfer führen. Rutil hat eine kleine Oberfläche mit einem großem Volumen, die Rekombinationsrate ist extrem hoch.^[199] Als Folge kann Rutil viele Elektronen wieder aufnehmen, anregen und an einen Akzeptor weitergeben.^[188] Anatas hat eine sehr große Oberfläche, die mit einer hohen Dichte an Hydroxylgruppen belegt ist. Diese verringern die Rekombinationsrate der Elektronen-Loch-Paare in Anatas. Die hohe Bandlücke von 3.2 eV zeigt, dass Anatas ein hohes Redoxpotenzial aufweist.^[199] Hier können an der Oberfläche viele Elektronen eingefangen, ebenfalls angeregt und in einer Redoxreaktion transferiert werden.

Für die kommerzielle Anwendung eines Rutil-Anatas Gemisches wurden viele Titandioxide untersucht. Es stellte sich heraus, dass für photokatalytische Reaktionen Degussa P-25 die höchste Aktivität hat.^[200] P-25 besteht aus 80 % Anatas und 20 % Rutil. Im Jahre 1990 waren unter anderem *Tilley et al.* Vorreiter bei der photokatalytischen Untersuchung von P-25.^[201] Mit Hilfe von TEM Aufnahmen und diffuser Reflexionsspektroskopie wurde die Struktur des Gemisches analysiert. Der Arbeitskreis stellte fest, dass die Anatas Partikel von Rutil umschlossen werden. Basierend auf den Ergebnissen von *Tilley et al.* veröffentlichten *Prairie et al.*, dass Anatas und Rutil in P-25 keine einheitliche Struktur bilden, sondern getrennt voneinander vorliegen.^[202] *Matsumura et al.* griffen 2001 beide Thesen auf und zeigten ebenfalls, dass die Partikel getrennt voneinander vorliegen.^[203] Die durchschnittliche Größe der Partikel liegt zwischen 25 nm und 85 nm bei einer relativen Oberflächengröße von 49 m² g⁻¹. Als hochreaktiver photoassistierter Katalysator wird Anatas durch die Zugabe von 20 % Rutil in gewisser Weise unterstützt.^[204] Rutil stabilisiert die Ladungsträger in Anatas durch einen Elektronentransfer und verzögert so die Rekombinationsrate erheblich.

2. Kenntnisstand

2.2.2 Metallkomplexe

Bei der Synthese eines künstlichen homogenen Katalysatorsystems spielen viele Faktoren eine Rolle. Vor dem Design eines Systems muss im Vorfeld genau geklärt werden, was von dem Katalysator erwartet wird.^[205] Schon früh wurde erkannt, dass die Gegenwart von Übergangsmetallen einen katalytischen Effekt aufweist.^[206] Eine der wohl bekanntesten Entdeckungen und Vorreiter der Metallkatalyse ist der von *Ziegler et al.* postulierte Nickel-Effekt.^[207] Durch Zufall wurde beobachtet, dass in Gegenwart von geringen Mengen an Nickelsalzen in Gegenwart von Ethen eine Dimerisierung zu Buten stattfindet. Spätere Arbeiten von *Ziegler et al.* zeigten, dass Nickel(0) durch Wechselwirkung mit Lewis-Säuren stabilisiert wird.^[208] Die dabei entstehende Verbindung wird heute als Komplex bezeichnet.^[209]

In der Photokatalyse werden homogene organische Donor-Akzeptor-Systeme häufig verwendet.^[210] Des Weiteren gibt es auch Systeme die als Metall-zu-Ligand-Leitungstransfer MLCT (*engl. metal-to-ligand charge transfer*) bezeichnet werden.^[211] Viele Übergangsmetalle, die als Komplex eine d^6 -Konfiguration haben, können sehr lange im angeregtem Zustand bleiben.^[210]

Eine Möglichkeit zur Anwendung bietet die lichtinduzierte Entfernung einer als Hemmstoff wirkenden Einheit (z.B. ein Ligand L_n).^[146] Als aktives Zentrum wird ein Übergangsmetall M verwendet. Ist ein Ligand koordinativ oder kovalent an ein Metall gebunden, handelt es sich um ein Metallkomplex L_n-M . Die Entfernung eines Liganden $L_{(n-1)}$ führt letztendlich zur Bildung des aktiven Katalysators $L_{(n-1)}-M$ (Abb. 2.24).^[160]

2. Kenntnisstand

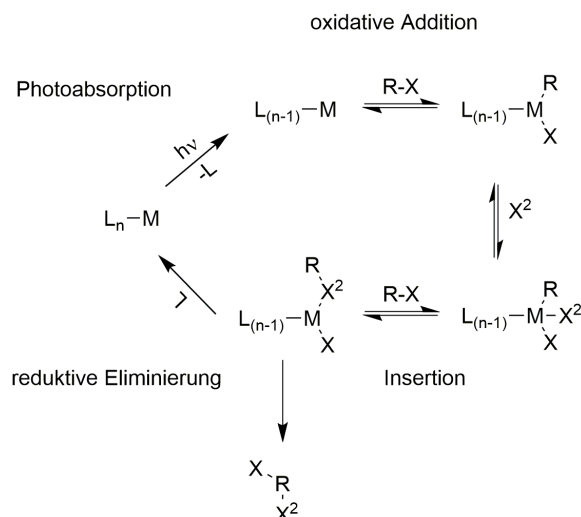


Abb. 2.24: Schematischer Katalysezyklus der photoinduzierten Aktivierung eines Metallkomplexes.

Die benötigte Energie zur Aktivierung eines katalytischen Komplexsystems kann entweder durch Wärme oder mittels Lichteinstrahlung zugefügt werden. Nachdem ein Ligand abgespalten wurde, befindet sich der Komplex in einer weniger stabilen Oxidationsstufe. Die reaktive Spezies $L_{(n-1)}-M$ wird durch eine oxidative Addition stabilisiert. Nach der Insertion, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung, entstehen das Produkt $R-X-X^2$, sowie der zurückgewonnene Katalysator L_n-M .^[160]

Die Bildung eines Metallkomplexes erfolgt über die Komplexbildungsreaktion.^[178] Als Koordinationszentrum kann sowohl ein Zentralatom als auch ein Zentralion verwendet werden. Als Liganden können Ionen oder Moleküle eingesetzt werden. Je nachdem, wie viele Koordinationszentren ein Komplex besitzt, wird von einkernigen oder mehrkernigen Komplexen gesprochen. Darüber hinaus wird, je nach besetzten Koordinationsstellen, zwischen einzähnigen und mehrzähnigen Liganden unterschieden.^[212]

Eine bestimmte Unterklasse in der Komplexchemie bilden die Chelatkomplexe.^[213] Diese bestehen aus einem Zentralteilchen, welches koordinativ an einen mehrzähnigen Liganden mit mindestens zwei Koordinationsstellen gebunden ist. Das Zentralatom ist meistens ein Metallkation, das in einer Komplexbildungsreaktion zu einem Metallkomplex reagiert.^[178]

Es handelt sich dabei um eine Säure-Base-Reaktion nach *Lewis*.^[214] Das Metallkation fungiert hier als Elektronenpaar-Akzeptor und ist somit die *Lewis*-Säure. Der Ligand als Elektronenpaar-Donor bildet die *Lewis*-Base. In einer koordinativen Bindung entsteht anschließend ein Komplex L_n-M^{n+} mit mindestens Zwei Liganden.^[212] Einige häufig

2. Kenntnisstand

verwendete kationische Zentralionen sind unter anderem Kupfer (Cu^{2+}), Magnesium (Mg^{2+}), Eisen (Fe^{2+} , Fe^{3+}), Ruthenium (Ru^{2+}) und Cobalt (Co^{2+} , Co^{3+}). Als Liganden werden Moleküle verwendet, die mindestens ein freies Elektronenpaar besitzen. Typische Liganden zur Bildung von Chelatkomplexen sind z.B. 2,2'-Bipyridin- **22** (bpy), 2,2'-Bipyrimidin- **23** (bpyrm), 2,2'-Bipyrazin- **24** (bpyrz), oder 2,2',2''-Terpyridinderivate **25** (terpy).^[214–216]



Abb. 2.25: Häufig verwendete Liganden zur Bildung von Chelatkomplexen.

In homogenen photokatalytischen Reaktionen werden Chelatkomplexe auf Grund außergewöhnlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften eingesetzt.^[213] Die weitestgehend farbigen Komplexe können Licht bestimmter Wellenlänge absorbieren. Als Farbstoff sind sie in der Lage, mittels photoinduzierter Katalyse einzelne Elektronen zu transferieren (Abb. 2.26).

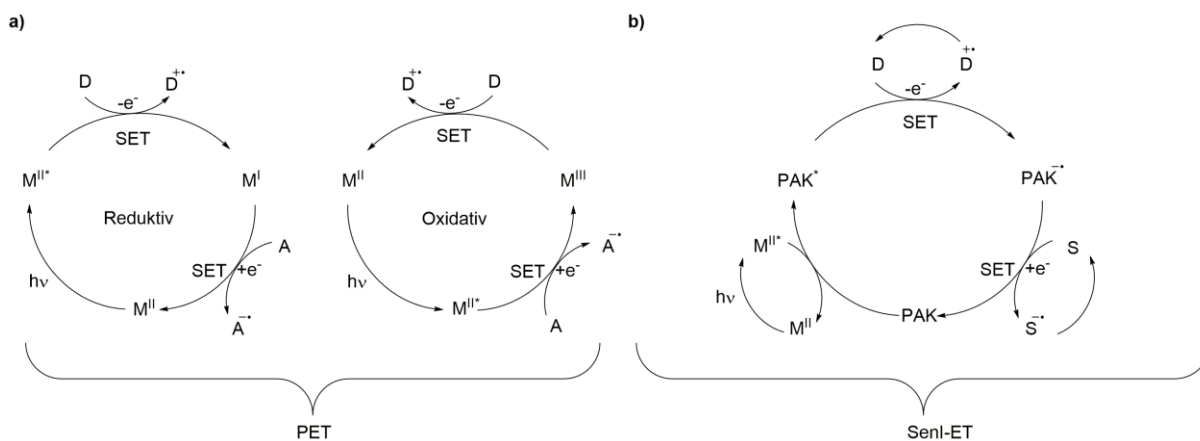


Abb. 2.26: a) Katalytische photoinduzierte Photoredoxprozesse (engl. *photoinduced electron transfer, PET*) mittels Einelektronentransfer (engl. *single electron transfer, SET*). b) Sensibilisierungs-initiiertes Elektronentransfer (SenI-ET) mittels polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK).^[217,218]

2. Kenntnisstand

Der Arbeitskreis von *König et al.* beschäftigt sich intensiv mit der Synthese sowie Charakterisierung von photoredoxkatalysierten Systemen.^[219] 2017 veröffentlichte die Forschungsgruppe sämtliche grundlegenden Ergebnisse zum Thema "*Photoredoxkatalyse durch sensibilisierten Elektronentransfer*".^[218] In Abb. 2.26 sind die drei gängigen Katalysezyklen dargestellt. Bei einem photoinduzierten Photoredoxprozess **a)** kann der Katalysezyklus entweder Reduktiv oder Oxidativ erfolgen (Abb. 2.26.). In beiden Fällen werden durch Lichtabsorption geeigneter Wellenlänge die Elektronen im Metallkomplex vom LUMO ins HOMO gehoben.^[220] Im angeregten Zustand erfolgt anschließend ein Eielektronentransfer zum thermodynamisch stabilsten Produkt.^[221] Beim reduktiven Zyklus wird dabei ein Elektron von einem Donor aufgenommen, sodass das Metall reduziert wird. Der oxidative Mechanismus läuft dagegen entgegengesetzt. Durch Übertragung eines Elektrons auf einen Akzeptor wird das Metall oxidiert.^[218] Der Mechanismus, der durch einen sensibilisierungsinitierten Elektronentransfer **b)** katalysiert wurde, erfolgt über eine Tandemreaktion.^[217] Nachdem die Sensibilisierung des Metallkomplexes durch Licht erfolgte, befindet sich das Metall im angeregten Zustand. Reicht die Energie nicht aus oder ist der Katalysator kinetisch gehemmt, wird ein weiteres leitfähiges Molekül in den Mechanismus eingebaut. Die überschüssige Energie des Katalysators kann anschließend übertragen werden (Emission).^[218] Als Trägermaterial sind polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) auf Grund ihres konjugierten π -Systems besonders geeignet.^[222] Es erfolgt ein diffusionskontrollierter Elektronentransfer zwischen angeregtem Triplett-Zustand des Metallkomplexes und den PAKs.^[223] Im angeregtem Zustand haben PAKs* oxidative Eigenschaften und sind in der Lage, als Akzeptor ein Elektron aufzunehmen. Das entstandene Radikal PAK^- hat wiederum einen stark reduzierenden Charakter. Je nachdem, welche katalytischen Eigenschaften gefordert werden sollen, kann das System demnach oxidativ oder reduktiv gesteuert werden.

Nach der Synthese eines Chelatkomplexes, müssen anschließend die chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht werden. Zur Analyse des Absorptionsbereiches werden UV/VIS-Spektren aufgenommen.^[224] Bei diesem spektroskopischen Verfahren wird eine Probe mit Licht aus dem ultravioletten UV- und sichtbaren VIS- (*engl. visible*) Bereich bestrahlt.^[140] Findet eine Absorption von Lichtquanten statt, wird das durch einen Anstieg der Absorptionskurve sichtbar. In diesem Fall entspricht die Energie der absorbierten Photonen der Energiedifferenz zwischen dem HOMO und dem LUMO des untersuchten Komplexes und es erfolgt ein Elektronenübergang.

2. Kenntnisstand

Für die Untersuchung der Redoxfähigkeit wird mittels Cyclovoltammetrie (CV) das Redoxpotenzial gemessen.^[214] Dabei wird der Strom, in Abhängigkeit von einer angelegten Spannung gemessen. Der Versuchsaufbau besteht lediglich aus einer Analyselösung, in der sich eine Arbeits- und Gegenelektrode befinden.^[225] An der Arbeitselektrode werden abwechselnd ein ansteigendes und anschließend ein abfallendes Potenzial angelegt. Ist eine elektroaktive Spezies in der Lösung vorhanden, findet ein Ladungstransfer statt. Je nachdem als was die Arbeitselektrode gerade fungiert, wird entweder vom kathodischen oder vom anodischen Umkehrpotenzial gesprochen. Ist ein redoxaktiver Stoff vorhanden, so wird dieser bei einem bestimmten Potential entweder oxidiert oder reduziert. Im Cyclovoltammogramm wird die Stromstärke in Abhängigkeit von der Spannung aufgetragen. Findet eine Oxidation oder Reduktion statt, macht sich das durch einen Peak- bzw. -Abstieg im Messverlauf bemerkbar.^[225]

Mittels CV können viele Rückschlüsse über das elektrochemische Verhalten einer Probe gemacht werden.^[226] Hierzu zählen unter anderem die Redoxbereitschaft, sowie die dafür benötigte Energie. Die Analyseverfahren gibt auch Aufschluss über die Kinetik des zu untersuchenden Moleküls. So können unter anderem Rückschlüsse auf die Reversibilität der Probe geschlossen werden.

Werden die Informationen aus UV/VIS-Spektroskopie und CV-Messungen mit DFT-Berechnungen kombiniert, können genaue Aussagen über die Reaktivität eines photokatalytisch aktiven Moleküls, getroffen werden. Für die Entwicklung von Photokatalysatoren müssen sowohl die Donor- und Akzeptoreigenschaften, sowie die benötigte Anregungsenergie bekannt sein.

3 Planung und Resultate

3.1 Einleitung und Zielsetzung

Ziel ist die Synthese und Analyse neuer photokatalytisch aktiver Katalysatorsysteme. Hierfür sollen zunächst GO/TiO₂ und GO/TiO₂/SiO₂ Komposite für die heterogene lichtinduzierte Katalyse hergestellt werden. Die Analytik der neuen Materialien erfolgt über REM, EDX, TEM, AFM, Raman, FTIR und XRD. Die photokatalytische Aktivität wird getestet, indem die Kompositen in Benchmarkreaktionen eingesetzt und mit Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt werden. Um die oxidativen Eigenschaften zu prüfen, soll die Zersetzung von Methylorange untersucht werden.^[227] Die reduzierende Wirkung wird mittels Reduktion von Benzaldehyd getestet.^[228]

Anschließend sollen neue Chelatkomplexe für die homogene sowie heterogene Katalyse synthetisiert werden. Als Zentralkation werden Eisen, Ruthenium, Zink und Cobalt eingesetzt. Als Liganden sollen unterschiedliche Terpyridin-Derivate verwendet werden. Hierfür müssen zunächst geeignete Synthesen für die Herstellung der Liganden gefunden werden. Auf Grund von vorherigen Arbeiten ist bekannt, dass oxidiertes Graphen GO **10** mittels Amidierung mit weiteren Molekülen funktionalisiert werden kann.^[229] Die Darstellung von GO **10** erfolgt durch die milde Oxidierung von Graphit. Das hergestellte seitenfunktionalisierte GO **10** kann anschließend *in situ* selektiv mit Amino-Derivaten verknüpft werden.

Ziel ist daher die selektive Synthese 4'-funktionalisierter Terpyridine mit einer Aminogruppe. Die neu hergestellten Komplexe müssen anschließend vollständig charakterisiert und auf photokatalytische Aktivität getestet werden. Generell finden Bis(terpyridin)-Komplexe in der Photokatalyse selten Anwendung. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes ist Verglichen mit Tris(bipyridin)-Komplexen sehr gering.^[230] Der am häufigsten eingesetzte Photokatalysator ist [Ru(bipy)₃]²⁺. Während [Ru(bipy)₃]²⁺ eine Lebensdauer von bis zu 600 ns im angeregten Zustand hat, ist die Lebensdauer von [Ru(terpy)₂]²⁺ lediglich bei 0.12-0.25 ns.^[161,230] Aus diesem Grund sind Tris(bipyridin)-Komplexe besonders geeignet, um eine erhöhte photokatalytische Aktivität, durch Kombination mit Graphenbasierten Derivaten, zu untersuchen.

3. Planung und Resultate

Um den Absorptionsbereich der neuen Komplexe zu ermitteln, werden UV/VIS-Spektren aufgenommen. Weitere Analysen erfolgen über DFT-Berechnungen und CV-Messungen. Für die Testreaktionen wurde ein optimierter Versuchsaufbau konstruiert. Damit sichergestellt werden kann, dass die Reaktionen photokatalytisch ablaufen, befinden sich die LEDs zwischen Magnetrührer und einem selbst entwickeltem Kühlsystem. Auf diese Weise kann die Wärmestrahlung abgeschirmt werden. Um die photokatalytischen Eigenschaften der Chelatkomplexe zu testen, müssen geeignete Testreaktionen gefunden werden. Hier bieten sich unter anderem Kopplungsreaktionen wie die Heck-Reaktion an.

Um einen möglichst effizienten Photokatalysator zu entwickeln, sollen die außergewöhnlichen heterogenen Eigenschaften des Graphens mit den homogenen der Chelatkomplexe kombiniert werden. Chelate absorbieren im sichtbaren Bereich, wobei nur bei einer bestimmten Wellenlänge ein Absorptionsmaximum erfolgt. Dabei wird pro Molekül in der Regel genau ein Elektron im angeregten Zustand transferiert (SET). Graphen ist als ein Halbleiter bekannt dafür, eine hohe optoelektronische Aktivität zu haben.^[231] Eine einzelne Graphenlage absorbiert gleichmäßig im vollständigem UV/VIS-Bereich. Durch kovalente Funktionalisierung der *de novo* hergestellten Chelatkomplexe an GO **10**, soll nach dem Prinzip einer Grätzel-Zelle (Farbstoffsolarzelle) ein neues hoch effizientes System synthetisiert werden.^[232]

Nach vollständiger Charakterisierung des neuen Systems soll eine geeignete photokatalytische Benchmark Reaktion gefunden werden. Basierend auf der Aktivität der einzelnen Chelatkomplexe, bieten sich hier ebenfalls Kopplungsreaktionen wie unter anderem die Heck-Reaktion, die Suzuki-Reaktion oder die Stille-Kopplung an. Hier kann auf schnellem Wege die Reaktivität der neuen Systeme überprüft werden. Bis heute stellen die Synthesen von Kupplungsreaktionen in Gegenwart von Raumtemperatur und ohne Liganden eine Herausforderung dar.

3. Planung und Resultate

3.2 Synthese von seitenfunktionalisierten GO 10

Die Synthese von seitenfunktionalisiertem GO **10** erfolgt analog zu der Synthesevorschrift nach *Murakami et al.* aus dem Jahr 2014.^[233] In Gegenwart von Schwefelsäure und Salpetersäure wird zunächst 3 h mit Hilfe von Ultraschall exfoliiert. Anschließend wird die Suspension 24 h unter Rückfluss bei 120 °C gerührt (Abb. 3.1). Im Gegensatz zu der gängigen Methode nach *Hummers et al.* wird bei dieser Variante selektiv nur an den Seiten funktionalisiert.^[43] Darüber hinaus weist Hum-GO **8** neben Carbonsäuren auch Hydroxid- und Epoxidgruppen auf. Um eine Einheitliche Struktur zu erhalten, muss daher im Anschluss ein weiteres Mal oxidiert oder reduziert werden. Dies führt in der Summe zu erheblich mehr Defekten innerhalb der Schichtstruktur.

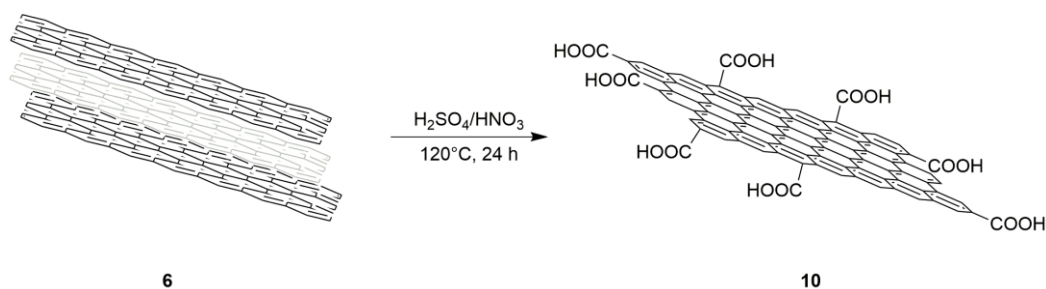


Abb. 3.1: Synthese des seitenfunktionalisiertem GO **10** nach *Murakami et al.*^[233]

Die Methode nach *Murakami et al.* bietet eine gute Alternative zur Synthese von einzelnen Graphenlagen. Durch die milden Reaktionsbedingungen bleibt das konjugierte π -Systems fast vollständig erhalten. Die charakteristische Leitfähigkeit von Graphen wird demnach kaum beeinträchtigt. Für den Einsatz in photokatalytischen Reaktionen als Sensibilisator oder Elektronensenke sind das optimale Bedingungen.

Die weitere Funktionalisierung von GO **10** soll über eine Peptidverknüpfung erfolgen. Carbonylverbindungen mit einer Hydroxylgruppe als Substituenten sind in der Regel sehr unreaktiv. Der +I-Effekt des Hydroxids senkt die elektrophilie der Carbonylfunktion, wodurch ein Angriff durch ein Nucleophil erschwert wird. Daher muss die Reaktivität durch das Einführen einer besseren Abgangsgruppe gesteigert werden. In Gegenwart von Oxalylchlorid soll GO **10** in GO_{Cl} **26** Überführt werden (Abb. 3.2).

3. Planung und Resultate

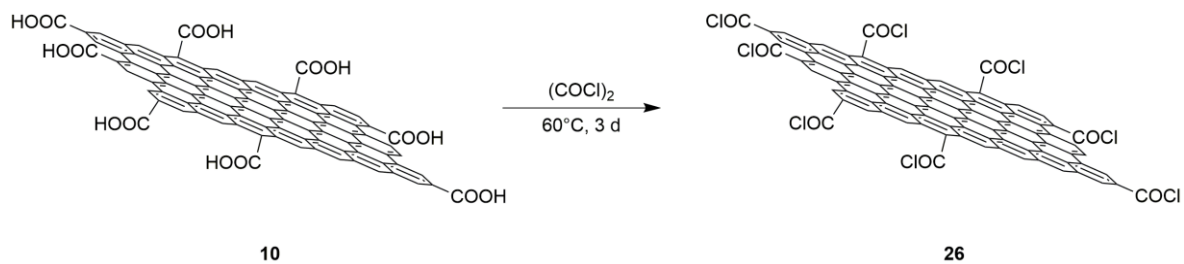


Abb. 3.2: Synthesepfad zur Darstellung von GO_{Cl} 26.

Die Synthese von GO_{Cl} 26 findet unter sehr extremen Bedingungen in einem Überschuss an Oxalylchlorid statt. Da das Säurechlorid 26 sehr reaktionsfreudig ist, muss unter wasserfreien Bedingungen gearbeitet werden. Die Funktionalisierung mittels Amidierung muss anschließend *in situ* erfolgen.

3.2.1 Synthese und Charakterisierung von GO 10 und GO_{Cl} 26

Für die Synthese von GO 10 wurden Graphitflakes (+100 mesh) der Firma *Sigma Aldrich* verwendet. Zunächst wurde eine Suspension aus Graphit in Schwefelsäure und Salpetersäure im Verhältnis 3 : 1 hergestellt. Um eine homogene Dispersion zu erhalten, wurde die Suspension 3 h mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 24 h bei 120 °C kräftig gerührt. Nachdem die Reaktionszeit beendet war, wurde mit Natronlauge neutralisiert. Das Rohprodukt wurde mehrmals mit Reinstwasser gewaschen. Um zu gewährleisten, dass es sich um das Carbonsäure-Produkt und nicht um das Natriumsalz handelt, wurde mittels Ultrafiltration ein Ionenaustausch durchgeführt. Das durch die Membran abfließende Reinstwasser wurde anschließend durch eine Leitfähigkeitsmessung analysiert. Sobald die Leitfähigkeit wieder bei 0.0055 mS/cm (Reinstwasser) angelangt war, wurde die Suspension für 3 d im Reinstwasser stehen gelassen und anschließend ein weiteres Mal ultrafiltriert. Das erhaltene Produkt GO 10 wurde mit Hilfe von TEM, AFM, REM, TGA-MS, XRD, ATR-FTIR und Raman charakterisiert.

Die Größe der Partikel wurde mittels AFM-Spektroskopie und XRD ermittelt. Die AFM-Aufnahmen wurden mit dem Programm *NanoScope Analysis* ausgewertet. Wie in Abb. 3.3 zu sehen ist, handelt es sich bei GO 10 nicht um Partikel aus einzelnen

3. Planung und Resultate

Graphenschichten, sondern um kleine Graphencluster, die aus bis zu 12 Lagen bestehen. Der Abstand der einzelnen Graphenschichten in Graphit beträgt 0.34 nm (Kap. 2.1.3.1). In der Summe Variiert die Höhe der einzelnen Cluster von 2.0-6.3 nm, was einer Schichtanzahl von 6-18 Lagen entspricht. Die Breite der Partikel liegt im Durchschnitt bei 12 nm.

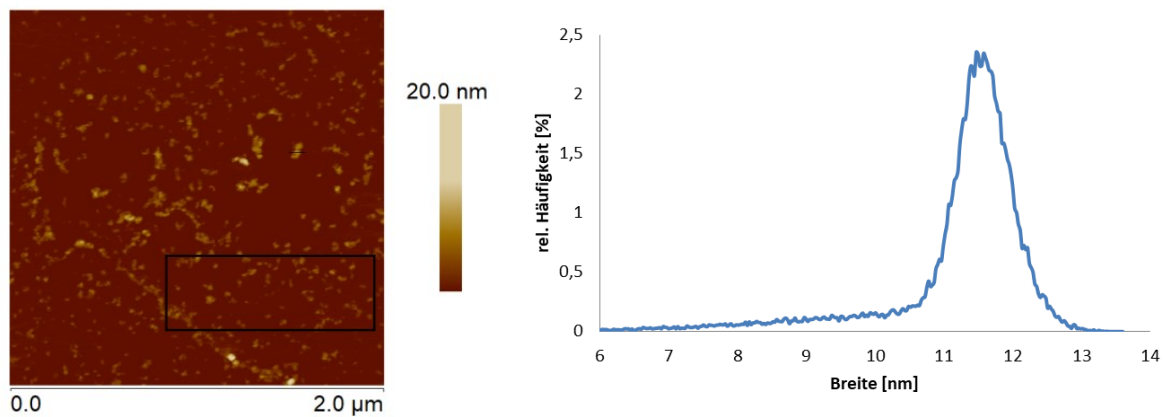


Abb. 3.3: AFM-Aufnahme (gem. auf einer *mica* Oberfläche) von GO **10** (links). Breitenprofil eines einzelnen GO **10** Partikels (rechts).

Wie in der Abbildung 3.3 zu sehen ist, gibt es einige Partikel, die agglomerieren. Diese Cluster haben eine Größe von ca. 16 nm und wurden als Ausreißer in dem statistischen Bereich des Höhenprofils nicht mit eingerechnet (Abb. 3.4).

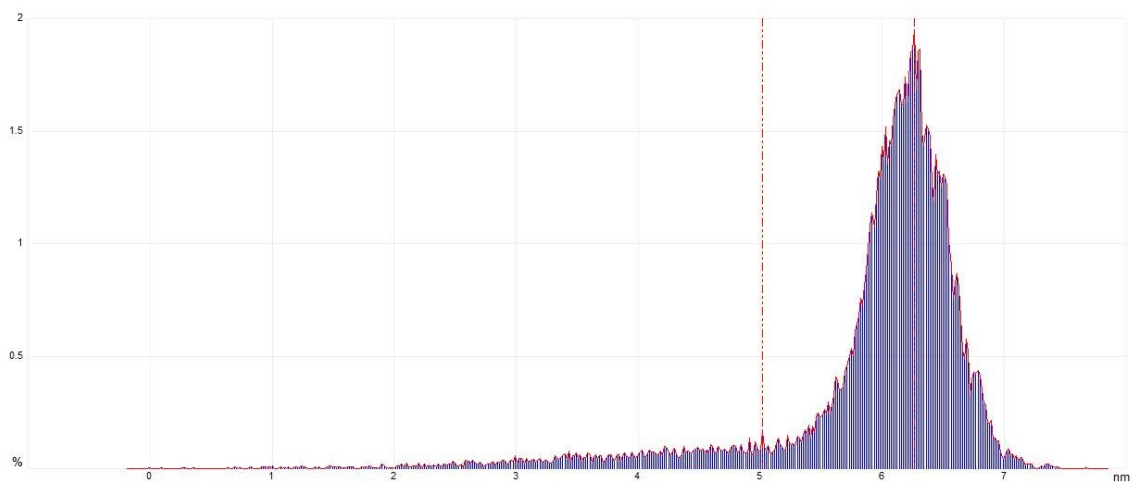


Abb. 3.4: AFM-Höhenprofil von GO **10** (gem. auf einer *mica* Oberfläche).

3. Planung und Resultate

Laut *Li et al.* entsprechen Nanopartikel in einem Größenintervall von 3-20 nm der Definition von Quantum Dots (QD), sodass auch von Graphen Quantum Dots (GQDs) gesprochen werden kann.^[234] Dass es sich Definitiv um exfoliertes Graphit handelt, wird aus dem XRD-Spektrum deutlich. Graphit besitzt im Bereich von $2\Theta = 27^\circ$ einen scharfen Peak (Abb. 3.5). Dieser ist charakteristisch für die Schichtabstände der Kristallstruktur von Graphit.^[235]

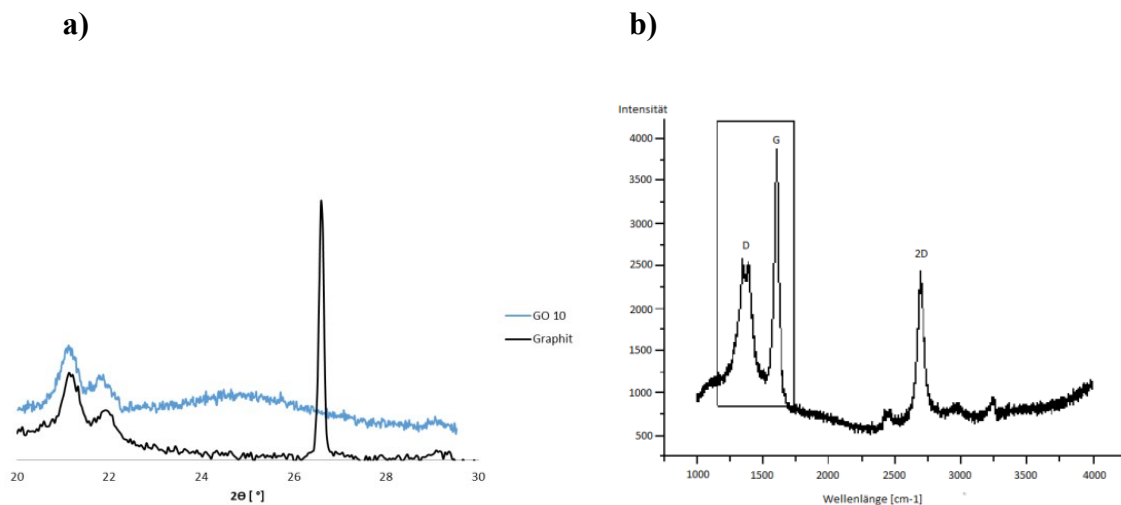


Abb. 3.5: a) XRD von GO 10 und Graphit. b) Raman-Spektrum von GO 10, mit typischer D- und G-Bande für Graphenische Materialien.

Je weniger Schichten vorhanden sind, desto größer ist das Maß der Unordnung und der Peak wird breiter.^[236] Für Graphen mit 1-20 Schichten gilt demnach ein breiter flacher Peak im Bereich von $23-27^\circ$.^[237] Hum-GO 8 besitzt keine Bande in dem Bereich um 27° . Dies unterstützt die Definition, dass es sich bei Hum-GO 8 formal nicht um Graphen handelt. Durch die Funktionalisierung auf der Oberfläche und den Seiten werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften verändert. Die Struktur besitzt einen neuen Beugungswinkel. Wie in Abb. 3.5 a) zu sehen ist, gilt dies für das neu synthetisierte GO 10 nicht. Hier ist eindeutig erkennbar, dass im Bereich von $23-27^\circ$ ein breiter, flacher Peak vorhanden ist. Zudem wird damit die Aussage unterstützt, dass es sich um seitenfunktionalisiertes Graphen handelt. Das graphenische Grundgerüst wurde während der Oxidierung nur im geringen Maße angegriffen.

Das Raman-Spektrum ist ebenfalls charakteristisch für Graphen (Abb. 3.5 b). Die G-Bande bei 1600 cm^{-1} resultiert aus dem sp^2 -System und ist bei allen graphitischen Materialien

3. Planung und Resultate

vorhanden.^[238] Die D-Bande bei 1350 cm^{-1} wird durch Störungen in der Graphitstruktur verursacht und steht für den sp^3 -Anteil. Die Breite, Lage und Intensität (I) der beiden Bänder ist demnach von den sp^2 - bzw. sp^3 -Anteil, sowie von dem Wasserstoffgehalt der einzelnen Schichten abhängig. Um signifikante Informationen aus einem Raman-Spektrum zu erhalten, werden beide Banden in Relation zueinander gesetzt.^[239] Das I_D/I_G -Verhältnis ist demnach eine Kenngröße, welche die Intensitätsverhältnisse der sp^2/sp^3 Bindungsanteile beschreibt. Der Arbeitskreis von *Koenig et al.* untersuchte 1970 den Zusammenhang zwischen den Intensitäten der D- und G-Bande bezogen auf die unterschiedliche Größe von Graphitkristallen.^[240] Dabei stellte sich heraus, dass das I_D/I_G -Verhältnis von der Menge der graphitischen Schichtebenen L_a abhängig ist:

$$L_a = \frac{4.35\text{ nm}}{I_D/I_G} \quad (4)$$

Mit einem I_D/I_G -Verhältnis von 0.79 weist GO **10** einen höheren sp^3 -Anteil auf. Generell gilt für reine Kohlenstoffverbindungen mit $I_D/I_G < 1$, dass das <Material vermehrt sp^3 -hybridisiert ist. Für $I_D/I_G \sim 1$ gilt dementsprechend, dass ein erhöhter sp^2 -Anteil vorliegt.^[238] Durch einsetzen von $I_D/I_G = 0.79$ in Gleichung (4) ergibt sich für L_a ein Wert von 5.51 nm. Dies entspricht einer Schichtgröße von ca. 16 Lagen. Die stimmt auch mit der Auswertung aus den AFM-Aufnahmen mit einer Partikelgröße von 6-18 Schichten überein. Die geringe Abweichung ist auf die unterschiedlichen Analysemethoden zurückzuführen. Während bei einer AFM-Aufnahme nur ein kleiner Bereich spektroskopisch untersucht wird, werden bei Raman-Messungen große Probenvolumina erfasst. Auch die 2D-Bande ist charakteristisch für Graphen.^[241] Würde es sich um Graphit **6** handeln, wäre ein kleiner, breiter Peak mit zwei Maxima bei 2700 cm^{-1} zu erkennen. Graphen besitzt dagegen einen schmalen, intensiven Peak im Bereich von $2300\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$. Generell gilt: je schmaler die 2D-Bande, desto weniger Schichten sind vorhanden.^[241]

In Abb. 3.6 ist das ATR-FTIR Spektrum von GO **10** und Graphit **6** zu sehen. Im Gegensatz zur herkömmlichen IR-Spektroskopie wird bei der Detektion von FTIR-Spektren nicht die direkte Abhängigkeit der Absorption bzw. Transmission von der Wellenlänge gemessen. Mittels Fourier-Transformation wird stattdessen aus einem gemessenen Interferogramm das Spektrum berechnet.^[242] Da bei der FTIR-Spektroskopie alle Wellenlängen gleichzeitig

3. Planung und Resultate

gemessen werden, ist die Messzeit viel kürzer als bei der Messung von IR-Spektren. Darüber hinaus ist das Signal/Rausch-Verhältnis signifikant besser. ATR (*engl. attenuated total reflection*) ist eine Messtechnik die vor allem bei kristallinen, lichtundurchlässigen Proben zum Einsatz kommt. Die Interpretation der Banden ist in allen Infrarotspektroskopischen Analysen analog.^[140] Prinzipiell kann ein IR-Spektrum in vier Bereiche gegliedert werden. Von 1000-1500 cm^{-1} befinden sich die Schwingungen der sp^3 -Bindungen. Wasserstoffbindungen werden dabei nicht dazu gezählt. Die Streckschwingung von O-H, N-H und C-H liegt signifikant in dem Bereich 2500-4000 cm^{-1} . Im Bereich von 1500-2000 cm^{-1} befinden sich sp^2 -Bindungen und von 2000-2500 cm^{-1} die sp -hybridisierten Verbindungen.

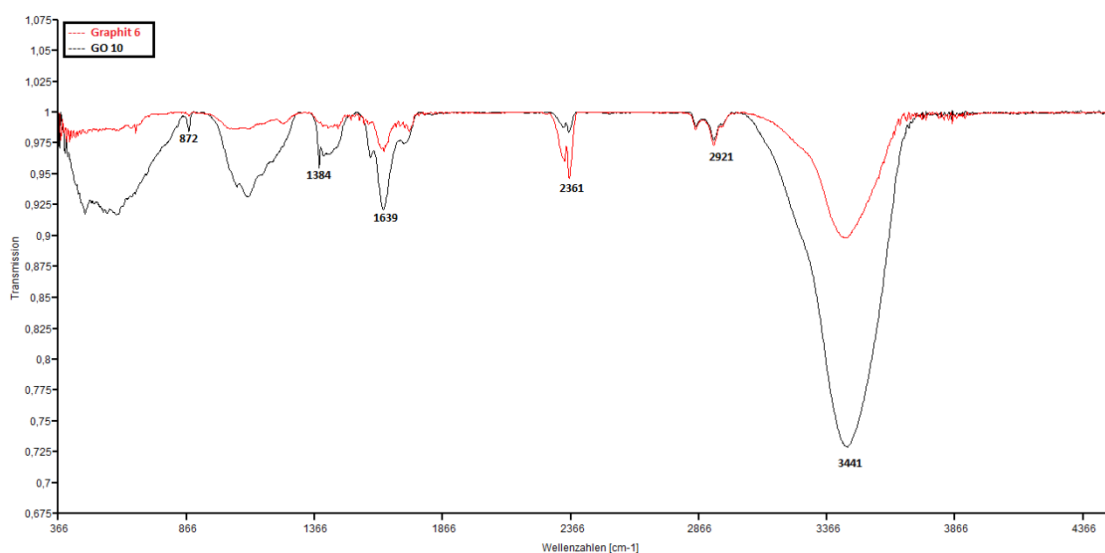


Abb. 3.6: ATR-FTIR Spektrum von Graphit **6** (rot) und GO **10** (schwarz).

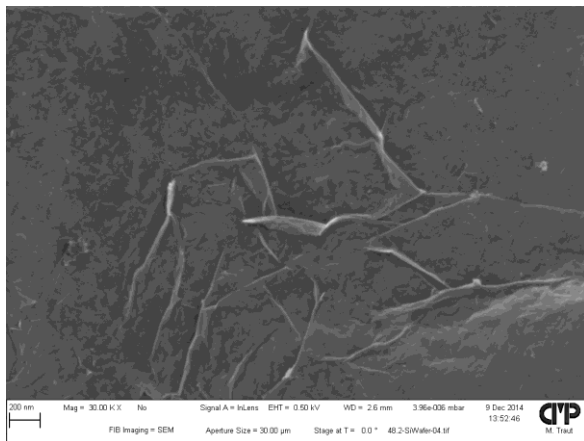
Durch das Übereinanderlegen der beiden Spektren wird deutlich, dass es sich definitiv nicht mehr um die Ausgangsverbindung Graphit **6** handelt. GO **10** weist alle charakteristischen Banden auf.^[243] Sowohl **6** als auch **10** zeigen eine ausgeprägte breite Bande bei 3441 cm^{-1} . In diesem Bereich befinden sich sowohl die ν O-H Valenzschwingung, sowie die ν C-H Valenzschwingung.^[244] Die Intensität von GO **10** ist viel stärker als von Graphit **6** und ist damit ein Indiz für die Carbonsäuregruppe. Charakteristisch ist dagegen die ν C-O Valenzschwingung bei 1639 cm^{-1} , die eindeutig der Carbonylfunktion von GO **10** zugeordnet werden kann.^[245] Der Bereich von 800-1200 cm^{-1} wird als "*Fingerprint*" bezeichnet und dient zur Identifizierung spezifischer Moleküle. Die schmale Bande bei 872 cm^{-1} und bei

3. Planung und Resultate

1384 cm^{-1} resultiert aus der $\delta\text{ OH}$ sowie der $\delta\text{ C-OH}$ Deformationsschwingung von Carbonsäuren.^[246]

Mittels REM und EDX wurde die Oberfläche untersucht. Wie in Abb. 3.7 a) zu erkennen ist, bilden viele Graphenpartikel eine einheitliche Schichtstruktur. Die REM-Aufnahme konnte nur mit einer Auflösung von $30.0\text{ }\mu\text{m}$ und einer maximalen Spannung von 0.5 kV aufgenommen werden. Verkleinerung des Elektronenstrahls oder Vergrößerung der Spannung führten zur Zersetzung (Verbrennung) der GO **10**-Oberfläche.

a)



b)

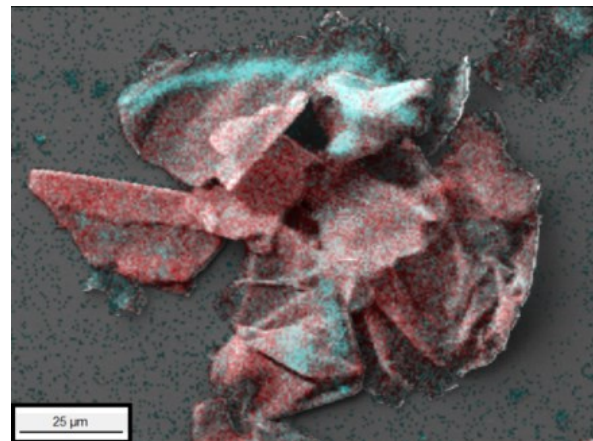


Abb. 3.7: a) REM-Aufnahme mehrerer GO **10**-Cluster (gem. auf Silicium-Wafer, Skala: H 200 nm). b) EDX derselben Probe. Rote Einfärbung steht für Kohlenstoff und blaue für Sauerstoff.

Weiterhin ist zu beobachten, dass die zusammengedrückten Partikel einen Film bilden, der in mehreren Bereichen Falten wirft. Nähere Betrachtung durch EDX zeigte, dass sich in diesen Falten, sowie im Kantenbereich, vermehrt Sauerstoff befindet. Dies unterstützt die Aussage, dass bei der Synthese von GO **10** vermehrt an den Seiten oxidiert wurde.

Die Synthese von GO_{Cl} **26** erfolgte ebenfalls nach der Vorschrift von *Murakami et al.*^[233] In Gegenwart von Oxalylchlorid und katalytischen Mengen DMF wurde aus **10** das analoge Säurechlorid **26** hergestellt (Abb. 3.2). Dabei wurde unter extrem harschen Bedingungen gearbeitet. Nachdem sichergestellt wurde, dass das GO **10** absolut trocken und sauerstofffrei ist, wurde ein Überschuss von Oxalylchlorid zum Reaktionsgemisch gegeben. Anschließend wurde unter Schutzgasatmosphäre 3 h unter Ultraschall exfoliert. Die homogene Dispersion

3. Planung und Resultate

wurde 3 d bei 60 °C gerührt. Nachdem das nicht umgesetzte Oxalylchlorid unter Schutzgas destillativ entfernt wurde, musste das Carbonsäurederivat **26** für 24 h unter Hochvakuum getrocknet werden. Da als Nebenprodukte nur Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Chlorwasserstoffgase entstehen, sind keine weiteren Verunreinigungen in der Probe enthalten. Damit die Hydrolyse zur Carbonsäure nicht begünstigt wird, muss das Produkt durchgängig unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt werden. Aus diesem Grund wurde das hergestellte Säurechlorid separat für jede Amidierung direkt weiter umgesetzt.

Für die vollständige Charakterisierung wurde ATR-FTIR zur Strukturaufklärung und AFM und REM für die Material- und Oberflächenanalyse durchgeführt. Das ATR-FTIR Spektrum ist in Abb. 3.8 abgebildet. Zum Vergleich wurde die oxidierte Vorstufe **10** mit dargestellt. Die Bande der ν OH Valenzschwingung bei 3441 cm^{-1} ist im Gegensatz zu GO **10** verschwunden. Dies deutet auf die erfolgreiche Substitution zum Säurechlorid **26** hin.

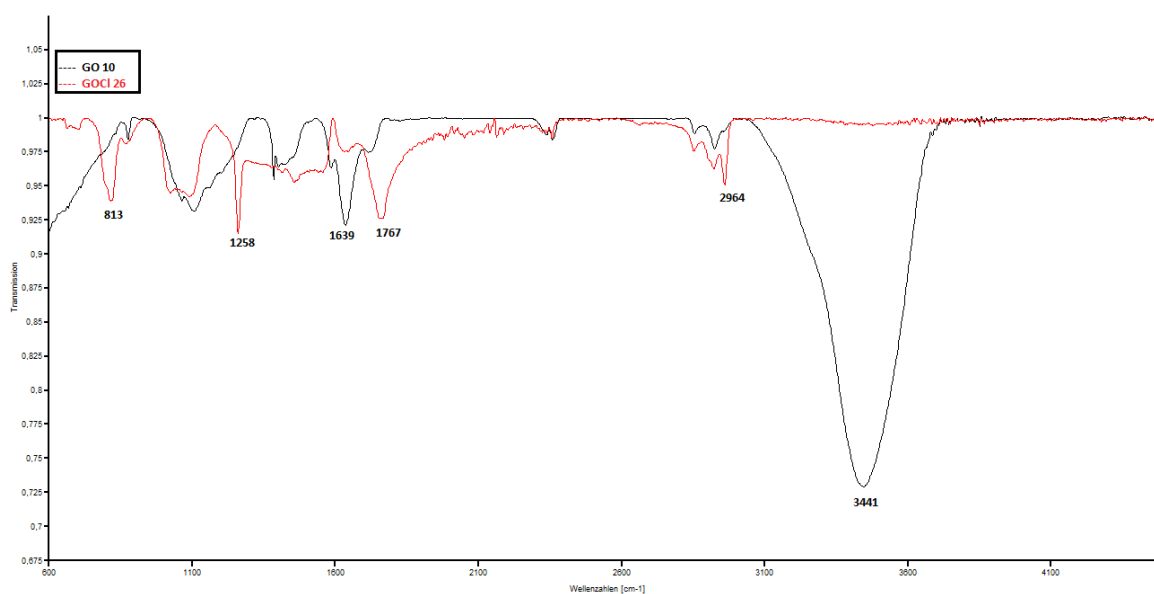


Abb. 3.8: Vergleich der ATR-FTIR Spektren von GO_{Cl} **26** und GO **10**.

Die Bande bei 2964 cm^{-1} ist die ν C-H Valenzschwingung von CH₃-Gruppen. Im Vergleich zu Graphit **6** und GO **10**, zeigt die Bande von GO_{Cl} **26** eine scharfe und intensive Bande. Durch die extremen Bedingungen bei der Umsetzung mit Oxalylchlorid und Ultraschall, ist die Schichtanzahl gesunken und es liegen mehr freie Methylgruppen im Kantenbereich vor. Bei 1767 cm^{-1} ist eine neue Valenzschwingung zu sehen. Diese Bande ist charakteristisch für

3. Planung und Resultate

Säurechloride. Die Bande bei 1639 cm^{-1} ist weniger ausgeprägt als bei GO **10**. In diesem Bereich befindet sich die Valenzschwingung von Carbonylverbindungen, die sich ebenfalls signifikant verändert hat. Die Deformationsschwingung der δ OH-Bindung bei 1384 cm^{-1} ist nicht mehr vorhanden. Stattdessen sind zwei neue Banden im Fingerprintbereich zu sehen. Die Valenzschwingung bei 1258 cm^{-1} resultiert aus der ν C-O Schwingung von Carbonsäuren und die intensive Bande bei 813 cm^{-1} ist die δ C-H Deformationsschwingung, welche als Nebenreaktion aus einer Decarboxylierung resultiert.

Aus den AFM-Aufnahmen geht hervor, dass GO_{Cl} **26** eine relativ einheitliche Höhe von 1.4-3 nm hat (Abb. 3.9). Dies entspricht einer Schichtdicke von 4-9 Lagen. Im Vergleich zu GO **10**, hat sich die Schichtzahl von 6-18 um die Hälfte reduziert. Die Partikelbreite hat dagegen mit durchschnittlich 0.1-0.8 μm um fast das Zwanzigfache zugenommen. Durch die Funktionalisierung zu den gewünschten Säurechloriden **26** haben sich demnach bevorzugt Agglomerate gebildet. Diese bilden dünne Graphenfilme in horizontaler Richtung, welche durch die Bildung der Suspension in n-Hexan oder durch Anhydrid-Verknüpfung entstanden sind.

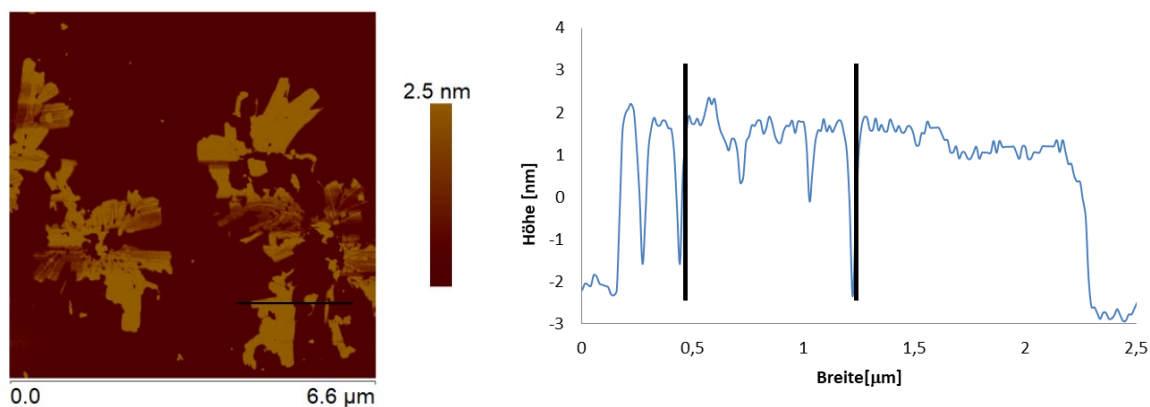
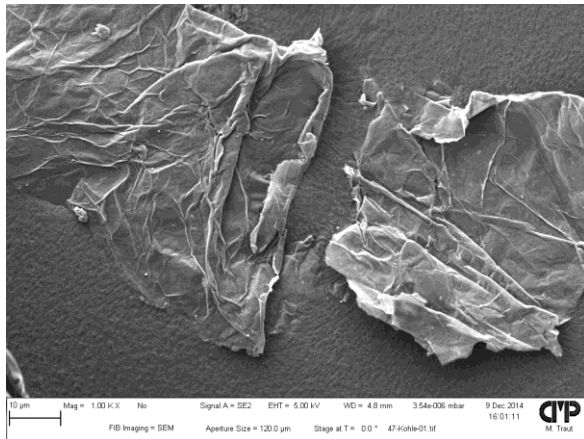


Abb. 3.9: AFM-Aufnahme (links), sowie Breitenprofil (rechts) von GO_{Cl} **26** (gem. auf einer mica Oberfläche).

In Abbildung 3.10 ist die REM-Aufnahme von GO_{Cl} **26** zu sehen. Die Resultate aus der AFM-Spektroskopie stimmen mit der AFM-Aufnahme überein.

3. Planung und Resultate

a)



b)

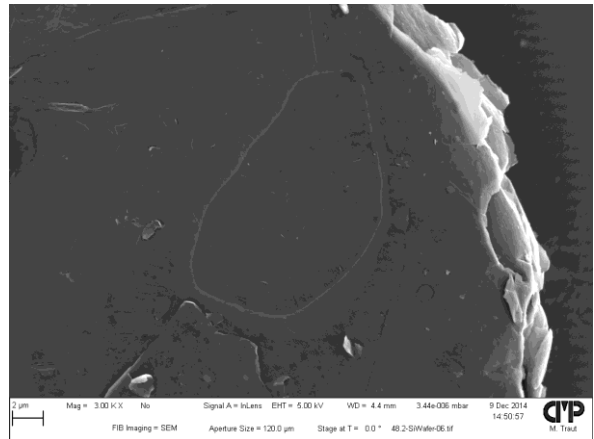


Abb. 3.10: a) REM-Aufnahme von GO_{C1} 26 (gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: $\overline{\text{---}}$ 10 µm). b) REM-Aufnahme mehrerer GO 10-Cluster (gem. auf Silicium-Wafer, Skala: $\overline{\text{---}}$ 2 µm).

Wie zu erkennen ist, bildet GO_{C1} 26 einen sehr dünnen, großen Film aus. Die Schicht ist sehr feinstrukturiert und bildet leichte Falten. Die Kantenbereiche sind im Vergleich zu GO 10 viel abgerundeter.

3.3 Synthese von GO/TiO₂ Kompositen

Die Synthese der Komposite soll sowohl durch homogenes Vermengen zweier Stoffe, sowie durch Behandlung mit hohen Temperaturen in einem Röhrenofen erfolgen. Um optimale Versuchsbedingungen zu erreichen, wird sich vorerst an bereits publizierte Synthesen zur Kompositherstellung orientiert.^[247] Der Arbeitskreis von *Lin et al.* veröffentlichte unter anderem 2010 die erfolgreiche Synthese von Graphen/TiO₂ Nanokompositen.^[248] Dabei wurde zunächst Graphenoxid 8 nach der Hummers Methode hergestellt. Nachdem in Gegenwart von Natriumborhydrid zu Graphen reduziert worden war, wurde TiO₂ hinzugegeben. Das Komposit wurde letztendlich nach Wärmebehandlung für 2 h bei einer Temperatur von 450 °C erhalten. Generell werden in Gegenwart von hohen Temperaturen entweder durch Sintern oder mittels Pyrolyse die gewünschten Komposite hergestellt.^[249] Eine weitere gängige Methode ist das homogene vermischen zweier unterschiedlicher Stoffe. Durch unterschiedliche Porengrößen und Oberflächen können Komposite ohne chemische Reaktion hergestellt werden. Durch den direkten Kontakt der Materialien und durch schwache

3. Planung und Resultate

Wasserstoffbrückenbindungen sowie *Van-der-Waals*-Kräfte entsteht ein neues Verbundmaterial. In einer optimierten Variante wird in Gegenwart von Säuren gearbeitet um ein stabileres Komposit zu erhalten.^[247] Mit dieser Methode veröffentlichte *Fu et al.* 2013 die Herstellung eines Hum-GO/TiO₂ Komposits.^[250] Zunächst wurde Graphenoxid **8** nach der Hummers Methode hergestellt. Sowohl das TiO₂ als auch das Hum-GO **8** wurden separat in Gegenwart von Wasser 30 min mittels Ultraschall dispergiert. Nachdem beide Dispersionen miteinander vermengt worden waren, wurde 24 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Anschließend wurde Oxalsäure zu dem Gemisch hinzugegeben und 2 h unter N₂-Atmosphäre mit UV-Licht bestrahlt. Titandioxid bildet in Gegenwart von Wasser, Luft und UV-Licht Radikale und Ionen, die zusätzlich zu stabilen kovalenten und ionischen Bindungen führen können.^[251] Nach Beenden der Reaktion wurde mehrere Male mit Reinstwasser gewaschen um letztendlich die unterschiedlichen TiO₂-GO_{x%} Hybride in hohen Umsätzen zu erhalten.^[250] Generell kann gesagt werden, dass TiO₂ Komposite in der Regel entweder durch Wärmebehandlung oder durch Suspension zweier unterschiedlicher Nanomaterialien (nasschemisch) gebildet werden.^[252–255]

In der folgenden Arbeit soll unter anderem eine Kombination aus beiden Varianten zum gewünschten Komposite führen. Weiterhin sollen unterschiedliche Herstellungsmethoden in Bezug auf Reaktivität in Photoredoxreaktionen miteinander verglichen werden. Nachdem zunächst durch Ultraschall eine geeignete Dispersion hergestellt wurde, sollen mittels Pyrolyse aus verschiedenen TiO₂-Materialien mit GO **10** oder Hum-GO **8** neue heterogene Katalysatoren hergestellt werden. Für das Mischverhältnis werden jeweils 2-50 wt.-% TiO₂, bezogen auf die Masse des jeweiligen oxidierten Graphens eingesetzt. Die Probenpräparation erfolgt auf zwei unterschiedlichen Routen. Zum einen soll mittels Mörser und Pistill auf mechanischer Weise ein relativ homogenes Gemisch hergestellt und anschließend mit Wärme behandelt werden. Die Zweite Route erfolgt über kolloidale Dispersionen. Durch zufügen eines geeigneten Lösungsmittels soll eine Suspension erstellt werden. Anschließend wird mit Hilfe von Ultraschall eine homogene Dispersion hergestellt. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, sollen die Komposite ebenfalls mit Wärme behandelt werden. Die Charakterisierung erfolgt lediglich über REM und EDX. Sämtliche eingesetzte Materialien liegen entweder vollständig charakterisiert vor oder wurden schon im Vorfeld analysiert (z.B. GO **10**). Da es sich um relativ große Nanopartikel handelt, die nicht löslich sind, ist die Auswahl an Analysemethoden generell beschränkt.

3. Planung und Resultate

3.3.1 Synthese und Charakterisierung der Nanokomposite

In einer typischen Reaktion wurde GO **10** oder Hum-GO **8** mit jeweils unterschiedlichen TiO₂-Derivaten vermischt. Als Titandioxid wurde entweder AEROXIDE® TiO₂ P25, VP TiO₂ 1580S oder VP TiO₂ 545S der Firma EVONIK verwendet. Bei VP TiO₂ 1580S handelt es sich um ein Gemisch aus 15 wt.-% SiO₂ und TiO₂ mit einer spezifischen Oberfläche von $80 \pm 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. VP TiO₂ 545S ist wiederum ein Gemisch aus 5 wt.-% SiO₂ und TiO₂ mit einer spezifischen Oberfläche von $45 \pm 10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Das kommerziell erhältliche P25 liegt mit einer BET Oberfläche von $50 \pm 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ genau im mittlerem Bereich. Im Gegensatz zu P25, das aus Rutil und Anatas besteht, sind die beiden Silicium-dotierten Materialien hauptsächlich aus Anatas. Darüber hinaus wird das Anatas in 545S und 1580S in Gegenwart von Temperaturen über 800 °C nicht in die stabilere Form Rutil umgewandelt. Das Siliziumoxid wirkt stabilisierend und führt demnach zu unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften.^[256]

Für jede Versuchsreihe wurden 100 mg des jeweiligen Titandioxids eingesetzt. Der graphenische Anteil wurde jeweils auf 2-, 5-, 10- oder 50-wt % gesetzt. Die mechanisch vermengten Proben wurden mit Mörser und Pistill hergestellt. Einige Proben wurden zusätzlich in Ethanol suspendiert und ca. 2 Minuten mit Ultraschall dispergiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Alle hergestellten Hybride wurden schließlich in Gegenwart einer N₂-Atmosphäre und hohen Temperaturen zum gewünschten Produkt überführt. Hierfür wurde ein Röhrenofen Typ 12/750 der Firma CARBOLITE verwendet. Sämtliche Proben wurden bei einer Heizrate von 2 °C/min behandelt. Zu Beginn wurde jeweils die gleiche Probe 4 h bei 200 °C, 300 °C und 400 °C im Röhrenofen erhitzt.

3. Planung und Resultate

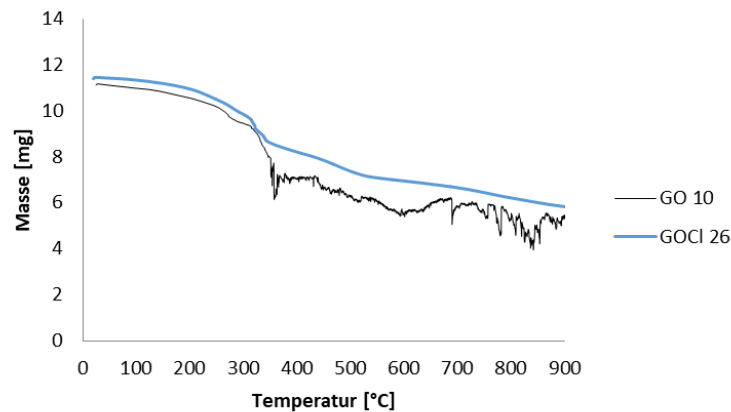


Abb. 3.11: TGA-Aufnahme von GO **10** und GO_{Cl} **26**.

Die Proben zeigten bei 200 und 300 °C keine optische Veränderung. Die Probe die für 4 h bei 400 °C behandelt wurde, zeigte bei einem Masseverlust von ca. 10 % eine fast dreifache Volumenzunahme. Dies deckt sich auch mit der Auswertung der TGA-Daten, sowie mit der Literatur.^[257] Wie in Abbildung 3.11 zu sehen ist, tritt sowohl bei GO **10** als auch bei dem Säurechlorid **26** ab einer Temperatur von 300 °C ein hoher Massenverlust auf. Aus TGA-MS Daten geht hervor, dass es sich hauptsächlich um Kohlenstoffdioxid, bzw. bei **26** auch Chlorwasserstoff, handelt.

Um die Komposite vollständig zu Charakterisieren und den Massenverlust zu deuten, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Hierfür wurde reines GO **10**, sowie die reinen Titandioxide ebenfalls unter den optimierten Bedingungen bei 400 °C behandelt. Wie aus der Tabelle 3.1 zu entnehmen ist, tritt nur bei GO **10** ein Massenverlust auf. Durch die hohen Temperaturen wurde teilweise Kohlenstoffdioxid, Wasser und Kohlenmonoxid abgespalten. Dabei wurde das mehrlagige GO **10** innerhalb der Schichten auseinandergedrückt. Die vergleichsweise kleineren TiO₂-Partikel wurden so teilweise zwischen die Schichtstruktur gedrückt. Es resultiert ein Massenverlust mit einer Volumenzunahme.

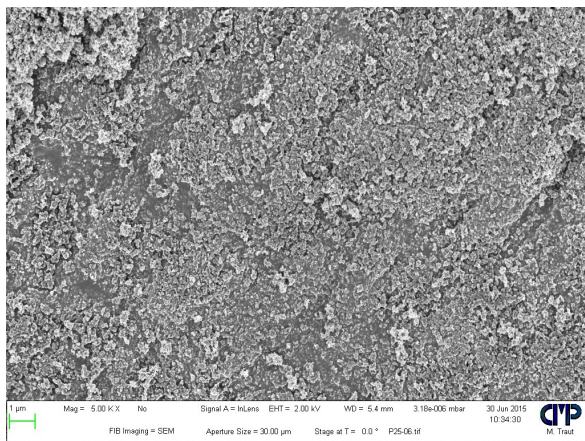
3. Planung und Resultate

Tab. 3.1: Massenverlust der reinen Stoffe nach Behandlung bei 400 °C im Röhrenofen.

Material	Masse [mg]	Masse [mg]	Masseverlust
	vorher	nachher	[%]
GO 10	11	6.3	43
P25	51.3	51.3	0
545S	125.5	124.5	0.8
1580S	62.8	62.8	0

Um die Oberfläche zu charakterisieren wurden REM-Aufnahmen vor und nach der Behandlung bei 400 °C aufgenommen. In Abb. 3.12 ist zunächst reines P25 dargestellt. Wie zu erkennen ist, handelt es sich um ein fein poröses Nanomaterial. Die Partikelverteilung ist sehr fein und zeigt eine kugelförmige, dichtgepackte Struktur. Gleichzeitig haben alle Partikel eine ähnliche Größe.

a)



b)

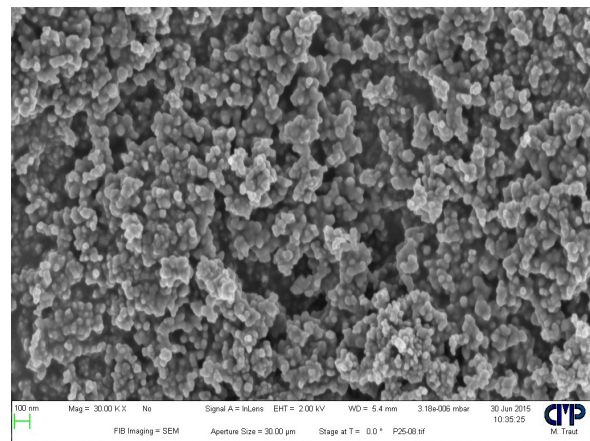


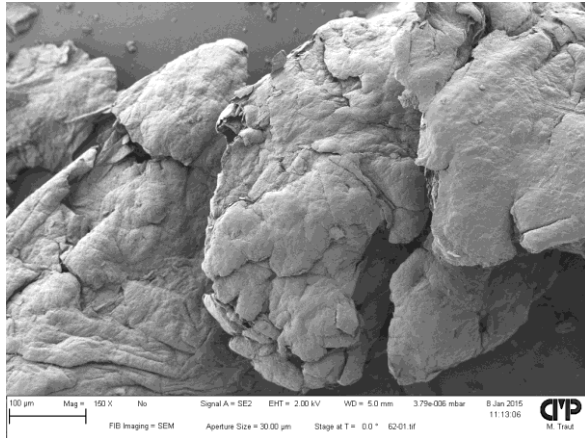
Abb. 3.12: REM-Aufnahmen von reinem P25. **a)** gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: \perp 10 µm.
b) gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: \perp 100 nm.

Um signifikante Schlüsse aus der Wärmebehandlung zu erhalten, wurden zwei Proben zur Oberflächenanalyse hergestellt und untersucht. In einem Massenverhältnis von 1:1 wurde GO 10 jeweils mit 545S und 1580S homogen vermischt und mittels Ultraschall dispergiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Bei beiden

3. Planung und Resultate

Proben wurden einige Milligramm als Rückstellprobe behalten. Diese sollten im Anschluss für die REM-Untersuchung als Vergleichsprobe dienen.

a)



b)

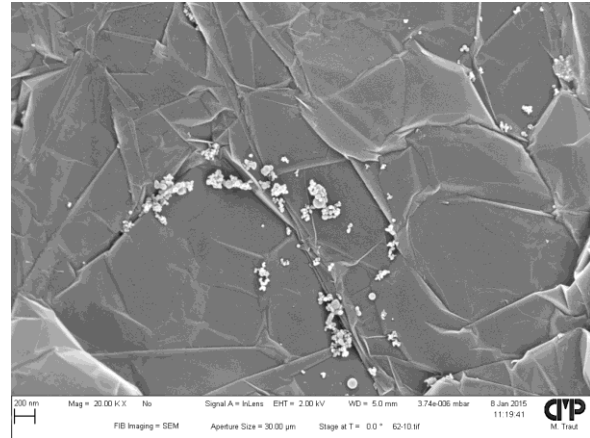


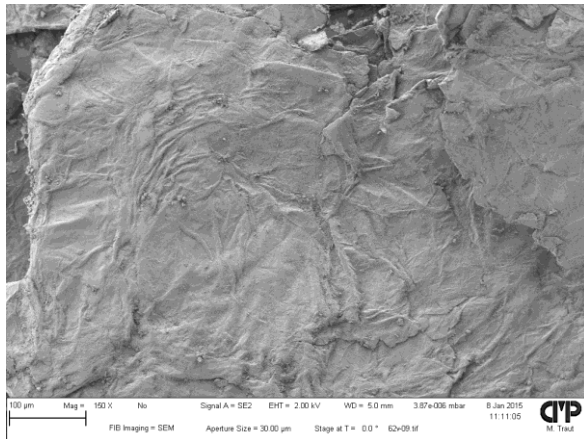
Abb. 3.13: REM-Aufnahme von GO 10/545S (1:1) nach Wärmebehandlung (400 °C). **a)** gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: --- 100 μm . **b)** gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: --- 200 nm.

In Abb. 3.13 a) ist eindeutig zu erkennen, dass das Komposit aus mehreren voluminösen Graphenschichten mit abgerundeten Kanten besteht. Das voluminöse, stark elektrostatische, sowie leichtere Material besteht aus großen wabenförmigen Clustern, die eine ovale Form annehmen. Die vergrößerte Aufnahme b) zeigt, dass die TiO_2 - und SiO_2 -Partikel sich auf der Oberfläche vermehrt im Kantenbereich befinden. Die Oberfläche der GO 10 Cluster ist demnach viel größer als die der reinen TiO_2 -Derivate. Weiterhin kann dies als Indiz gelten, dass zwischen den hydrophilen Sauerstoffgruppen des Titandioxids und dem seitenfunktionalisiertem GO 10 eine Verknüpfung stattgefunden hat.^[258] Aus TGA-MS und dem Massenverlust geht hervor, dass Kohlenstoffdioxid ab einer Temperatur von 400 °C abgespalten wird. In diesen Bereichen kann es zu einer kovalenten Verknüpfung zwischen dem Kohlenstoff des Graphens 10 und dem Sauerstoff im Titandioxid kommen.

In Abb. 3.14 ist die Probe GO 10/545S (1:1) ohne Wärmebehandlung zu sehen. Beide Aufnahmen haben die gleiche Skalierung wie die REM-Aufnahmen der bei 400 °C behandelten Proben in Abb 3.13. Das im Mikrometerbereich aufgenommene Bild a) zeigen, dass die Probe ohne Wärmebehandlung aus größeren Schichten mit schärferen Kanten besteht. Darüber hinaus weist die Probe keine ovale Wölbung auf.

3. Planung und Resultate

a)



b)

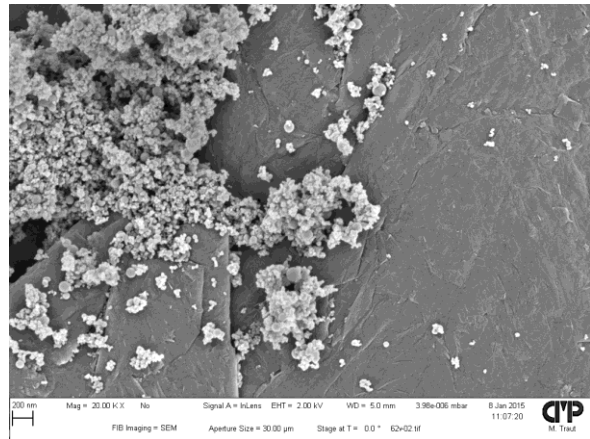


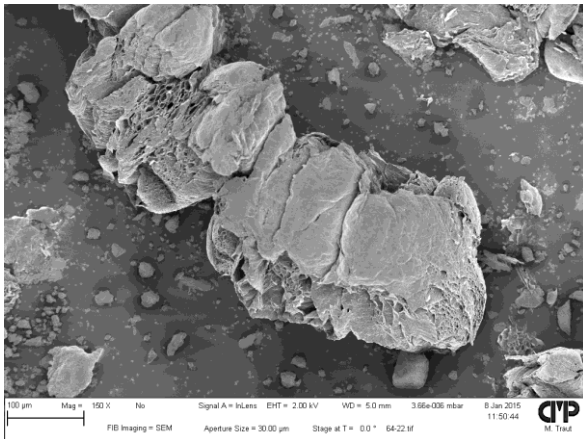
Abb. 3.14: REM-Aufnahme von GO 10/545S (1:1) ohne Wärmebehandlung. **a)** gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: $\bar{\text{H}}$ 100 μm . **b)** gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: $\bar{\text{H}}$ 200 nm.

In Abb. 3.14 b) ist die Skalierung im Nanometerbereich. Ein Vergleich der Probe mit und ohne Wärmebehandlung zeigt, dass vorher eine viel größere graphenische Schichtstruktur zu erkennen ist. Die 545S Partikel sind überall verteilt und bilden größere Agglomerate (Abb. 3.14 b). Die thermisch behandelte Probe zeigt nur noch vereinzelt 545S Partikel, die sich alle im Faltenbereich einer einheitlichen großen Graphenschicht befinden (Abb. 3.13 b).

Für das Komposit GO 10/1580S (1:1) wurden ebenfalls REM-Analysen zur Charakterisierung durchgeführt. Im Vergleich zum Material 545S besitzt 1580S mit einer BET von ca. $80 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ die doppelte spezifische Oberfläche.^[256] Aus Abb. 3.15 a) wird ersichtlich, dass sich auch bei dieser Probe voluminöse, ovale Graphencluster gebildet haben. In diesem Fall sind die Poren in den Schichten so groß, dass sie nicht wie in Abb. 3.13 geschlossene Kapseln darstellen, sondern an den Seiten aufgesprungen sind. Die Struktur ähnelt einer "Honigwabenstruktur". Auch dies spricht für eine Einlagerung der 1580S Partikel innerhalb der Schicht, die in diesem Fall größer sind und so zum Öffnen der Kapseln führen. Auffällig ist auch, dass weder Siliciumdioxid noch Titandioxid auf den Bildern zu erkennen ist. Dies spricht ebenfalls für eine Einlagerung der Nanopartikel in den Hohlräumen der GO 10 Netzstruktur.

3. Planung und Resultate

a)



b)

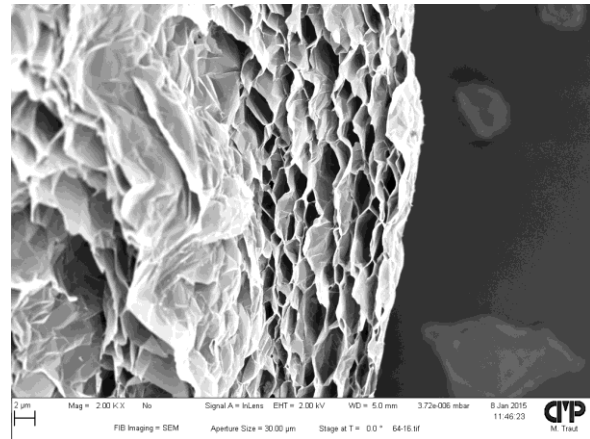
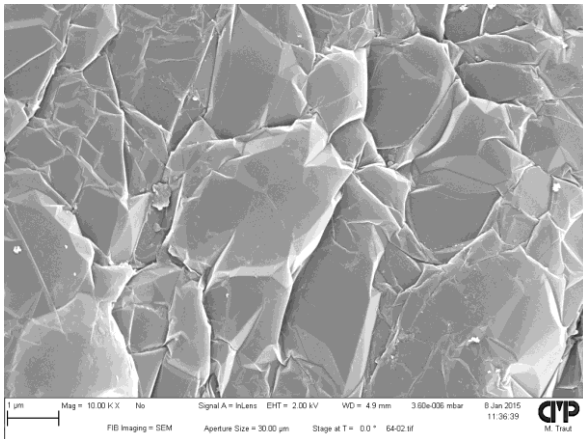


Abb. 3.15: REM-Aufnahme von GO 10/1580S (1:1) nach Wärmebehandlung (400 °C). **a)** gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: \perp 100 µm. **b)** gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: \perp 2 µm.

In der folgenden REM-Abbildung ist sowohl die unbehandelte (Abb. 3.16 b) als auch die thermisch behandelte (Abb. 3.16 a) Probe GO 10/1580S (1:1) zu sehen. Beide weisen signifikante Unterschiede auf.

a)



b)

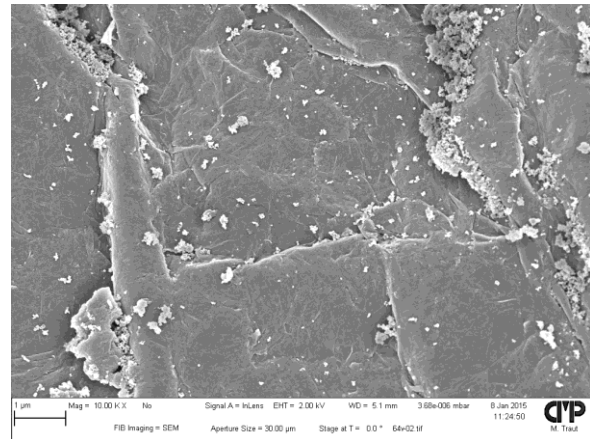


Abb. 3.16: REM-Aufnahme von GO 10/1580S. **a)** nach Wärmebehandlung (400 °C), gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: \perp 1 µm. **b)** ohne Wärmebehandlung, gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: \perp 1 µm.

Das bei 400 °C umgesetzte Komposit zeigt einen fein strukturierten homogenen Graphenfilm. Bis auf ganz wenige 1580S Partikel, die sich in den Falten aufhalten, besteht die Oberfläche

3. Planung und Resultate

aus reinem Kohlenstoff. Die nicht thermisch behandelte Probe in Abb. 3.16 b) weist dagegen eine viel kantigere und rauere Graphenstruktur auf. Es handelt sich dabei um mehrstufige Schichten und nicht um einen homogenen faltigen Film. Weiterhin sind vermehrt 1580S Partikel vorhanden, die agglomeriert auf der Oberfläche vorliegen.

Zusammengefasst konnte aus den REM-Aufnahmen in Kombination mit TGA-MS, dem Masseverlust und der Volumenzunahme auf eine erfolgreiche Methode zur Synthese von Hybridmaterialien geschlossen werden. Für die Herstellung der unterschiedlichen Komposite für die heterogene Photokatalyse wurden die optimierten Bedingungen festgelegt. Nachdem das jeweilige TiO₂-Derivat mit jeweils 2-, 5-, 10- oder 50-wt % des jeweiligen GO-Derivates versetzt worden war, wurde die Probe entweder mechanisch oder mit Ultraschall als Dispersion vermischt. Jede Probe wurde anschließend im Röhrenofen unter N₂-Atmosphäre bei 400 °C thermisch behandelt.

Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen von *Jo et al.* aus dem Jahr 2016.^[259] Der Arbeitskreis publizierte knapp ein Jahr nach der Untersuchung zur optimalen Temperatur, ebenfalls die Synthese von Hum-GO-TiO₂ Hybriden. Die Ergebnisse waren analog. Dabei sind die Komposite ebenfalls durch Dispersion mit Ultraschall hergestellt und anschließend jeweils bei 200, 300, 400 und 500 °C thermisch behandelt worden. Die Charakterisierung erfolgte durch den Vergleich mit den jeweiligen nicht-thermisch umgesetzten Proben in der später noch detaillierter diskutierten Reduktion von Benzaldehyd. Für eine signifikante Aussage sind alle Komposite auf katalytische Aktivitäten untersucht worden. Dabei stellte sich heraus, dass die Hybride, die thermisch behandelt wurden, eine viel höhere photokatalytische Aktivität aufwiesen. Basierend auf vorherigen Arbeiten von unter anderem *Tang et al.*, wurde eine vollständige Charakterisierung durchgeführt.^[260] Diese publizierten schon 2011 die erfolgreiche Synthese von Hum-GO/TiO₂ Kompositen durch Flüssigphasen-Deposition mit anschließender Wärmebehandlung. Die Umsetzung fand im Gegensatz zu *Jo et al.* bei lediglich 200 °C statt. Anschließende Untersuchungen zeigten, dass das Hybridmaterial eine viel größere spezifische Oberfläche aufweist als reines P25 oder TiO₂ welches nicht Wärmebehandelt wurde. Darüber hinaus wurde auch die photokatalytische Aktivität untersucht. Hierfür wurden zum einen die oxidativen Eigenschaften durch Zersetzung von Azofarbstoffen, sowie die reduktive Photokatalyse durch Umwandlung von Cr(VI) in Cr(III) untersucht. *Tang et al.* stellten fest, dass die Aktivität der Komposite viel höher ist als die vom reinem P25.^[260] Mittels REM, Raman, XRD und TGA wurden die Komposite vollständig analysiert. Als Hauptgrund für die erhöhte katalytische Aktivität

3. Planung und Resultate

wurde die vergrößerte spezifische Oberfläche genannt. Das Graphenoxid **8** im Hybridmaterial hat eine dünne zweidimensionale Schichtstruktur mit einer großen Oberfläche. Kombination beider Materialien führt zu einer erhöhten Adsorptionsfähigkeit. Die Fähigkeit von Hum-GO **8** als Elektronenakzeptor zu fungieren, führt ebenfalls zu einer erhöhten katalytischen Aktivität. Zeitmessungen ergaben, dass die Katalyse in Gegenwart des Hybrides 5.4-7.4 mal schneller ist, als vom reinen P25. Basierend auf den Ergebnissen postulierten *Tang et al.* schließlich, dass der Transfer der photogenerierten Elektronen im Leitungsband von Titandioxid zum Hum-GO **8** begünstigt wird.^[260]

Jo et al. griff die Ergebnisse auf und untersuchte explizit den thermischen Einfluss auf das Hybridmaterial.^[259] Der Arbeitskreis kam zu dem Entschluss, dass eine Wärmebehandlung zwischen 100-300 °C zu keiner Verknüpfung zwischen TiO₂ und Graphenoxid führt. Die Temperaturen reichen für die Pyrolyse nicht aus. Das bei 300 °C synthetisierte Material hat demnach dieselben Eigenschaften, wie das aus einer kolloidalen Dispersion hergestellte. Ab einer Temperatur von 300 °C ändert sich die Morphologie der Hybride signifikant. Demnach hat ein Komposite aus TiO₂ und Hum-GO **8** eine höhere Aktivität als reines Titandioxid oder Hum-GO **8**, aber eine geringere als thermisch behandeltes.

Tab. 3.2 Thermisch hergestellte Komposite (400°C).

Komposit	GO 10 [wt%]	545S [wt%]	1580S [wt%]	P25 [wt%]
27	50	-	-	100
28	10	-	-	100
29	5	-	-	100
30	2	-	-	100
31	50	100	-	-
32	10	100	-	-
33	5	100	-	-
34	2	100	-	-
35	50	-	100	-
36	10	-	100	-
37	5	-	100	-
38	2	-	100	-

3. Planung und Resultate

In der Tabelle 3.2 ist eine vollständige Übersicht über die Zusammensetzung der neu hergestellten Komposite. Die Massenprozent der Graphenoxide beziehen sich immer auf 100 % eingesetztes Titandioxid. Um eine vollständige Charakterisierung durchführen zu können, wurden die Komposite **39-42** hergestellt (Tab. 3.3).

Tab. 3.3: Bei 400 °C thermisch behandelte Referenz-Komposite.

Komposite	Hum-GO 8	Graphit 6	P25
39	50	-	100
40	2	-	100
41	-	50	100
42	-	10	100

Weiterhin wurden Komposite, mit bereits funktionalisierten GO **10** hergestellt. Hierfür wurde in vorherigen Arbeiten *in situ* das Säurechlorid **26** erfolgreich in einer Peptidverknüpfung zu GO_{DA}**43** (DA; Dodecylamin) und GO_{EA}**44** (EA; Ethoxyethanolamin) umgesetzt.^[229] Die Synthese fand unter basischen Bedingungen in DMF als Lösungsmittel statt. Zusätzlich wurde DMAP als Kupplungsreagenz eingesetzt. Bei 100 °C unter Stickstoffatmosphäre wurde **26** erfolgreich mit dem jeweiligen Amin verknüpft (Abb. 3.17).

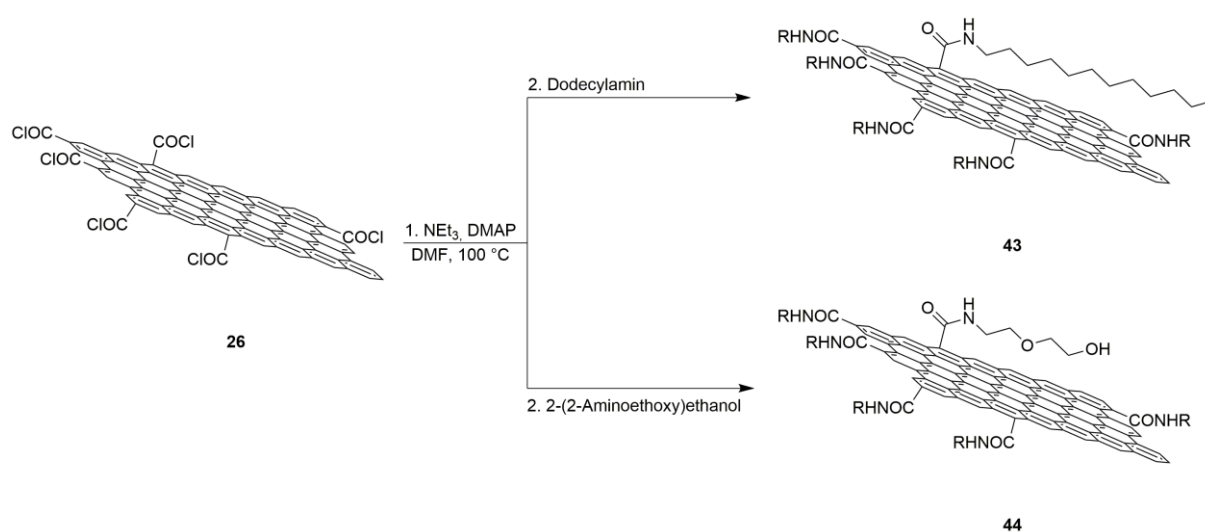


Abb. 3.17: Peptidverknüpfung nach den Reaktionsbedingungen von *Murakami et al.*^[229,233]

3. Planung und Resultate

Sowohl **43** als auch **44** wurden ausführlich charakterisiert und untersucht.^[261] Die beiden Derivate sind im Gegensatz zu reinem GO **10** und GO_{Cl} **26** in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich. Die Herstellung der Hybride erfolgte als kolloidale Dispersion. Zunächst wurde das jeweilige modifizierte Graphenoxid in Ethanol gelöst. Anschließend wurde Titandioxid dazu gegeben und 2 min in Gegenwart von Ultraschall dispergiert. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt worden war, wurde das Gemisch bei 400 °C im Röhrenofen behandelt. In Tab. 3.4 ist die Zusammensetzung der Hybride und der jeweiligen Komponenten aufgeführt.

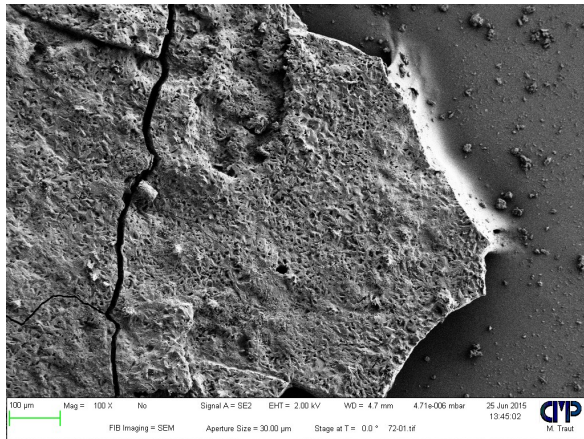
Tab. 3.4: Nasschemisch und thermisch bei 400 °C hergestellte Komposite.

Komposit	GO_{DA} 43 [wt%]	GO_{EA} 44 [wt%]	P25 [wt%]
45	50	-	100
46	10	-	100
47	-	50	100
48	-	10	100

Die hergestellten Hybride **45-48** bestehen alle aus einem homogenen, bräunlichen Pulver. Die Synthese der GO-Derivate ist sehr aufwendig bei relativ geringem Umsatz.^[261] Um signifikante Aussagen über die Aktivitäten treffen zu können, wurden Hybride mit 50-wt% und 10-wt% Graphenanteil hergestellt. Auf diese Weise konnte gewährleistet werden, dass es sich tatsächlich um photokatalytische Aktivität und nicht um Adsorption von MO an den GO-Derivaten handelt. Dies war vor allem für die oxidativen Untersuchungen relevant. Bei der Zersetzung von Methylorange wurden zunächst optisch und anschließend mittels UV-VIS-Spektroskopie Rückschlüsse auf die Reaktivität getroffen.

3. Planung und Resultate

a)



b)

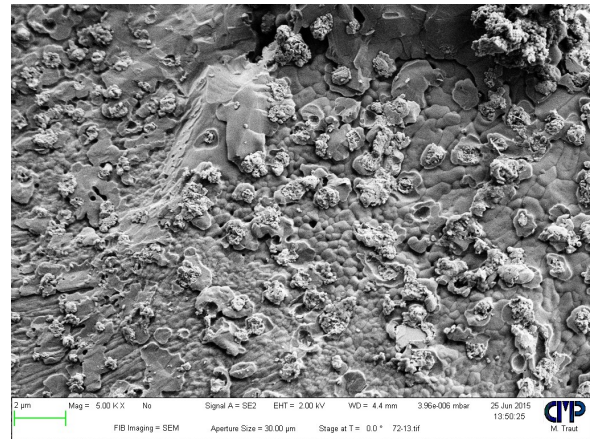


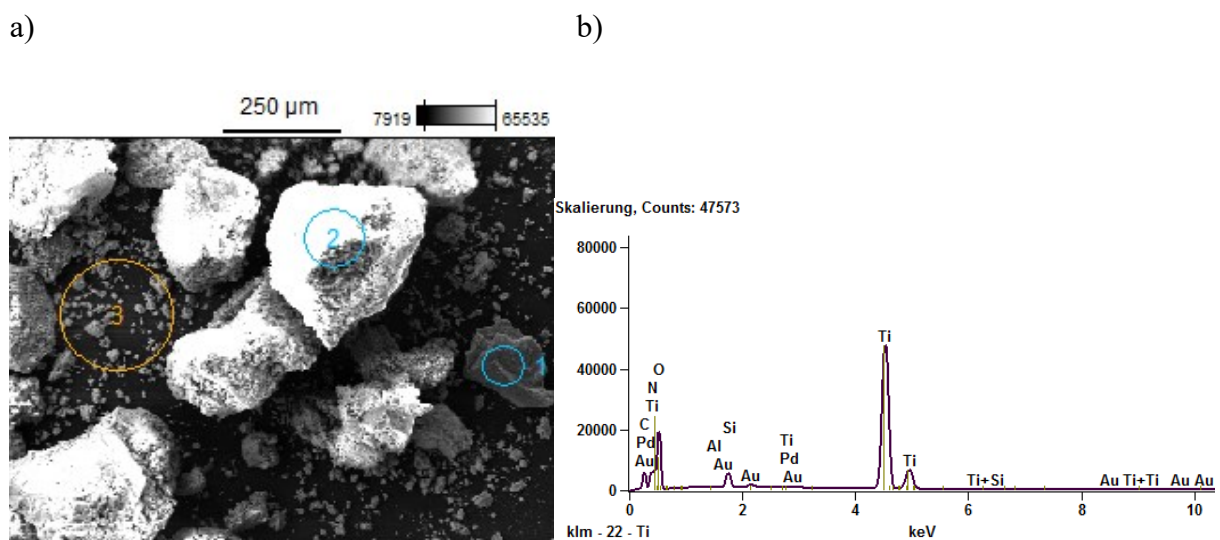
Abb. 3.18: REM-Aufnahme der lipophilen GO_{DA}/P25 Hybride, gem. auf Kohlenstoff-Pad. **a)** 45 (50-wt%), Skala: $\text{---} \text{---} \text{---}$ 100 μm . **b)** 46 (10-wt%), Skala: $\text{---} \text{---}$ 2 μm .

In Abbildung 3.18 sind die REM-Aufnahmen der mit Dodecylamin funktionalisierten GO_{DA}/P25 Hybride dargestellt. In Abbildung a) ist ein vergrößerter Ausschnitt von **45** zu sehen. Im Gegensatz zu den gemörsterten Proben ist hier klar zu erkennen, dass sich ein relativ homogenes Hybrid gebildet hat. Das Material ist ein sehr feines Pulver, das nach nasschemischer Auftragung Risse bildet. Die Fasern sind alle dicht ineinander verankert und bilden eine einheitliche Struktur. Während die Komposite **27-42** aus relativ großen Graphenfilmen mit fein verteilten kleineren TiO₂-Partikeln bestehen, sind die in Lösung hergestellten eher gleichmäßig verteilt. In Abb. 3.18 b) ist das 10-wt% GO_{DA}/P25 **46** dargestellt. Auch hier ist klar zu erkennen, dass die Graphenpartikel im gleichen Verhältnis zu den Titandioxidpartikeln liegen. Die Vergrößerte REM-Aufnahme zeigt ein relativ homogenes Material. Die Partikel scheinen ineinander verschmolzen zu sein. Um genauere Aussagen über die Zusammensetzung treffen zu können, wurden zusätzlich EDX-Aufnahmen gemessen. Hierfür wurden einige Proben zusätzlich mit einem Gemisch aus Gold und Palladium im Verhältnis 80 : 20 gesputtert. Dies wurde gemacht, um eine höhere Leitfähigkeit in der Messmethodik zu erhalten. Dabei werden die Ionen in das Trägermaterial mit eingebaut. Dies macht sich anschließend vor allem in der EDX-Auswertung bemerkbar und ist für die Analyse zu vernachlässigen.

In Abbildung 3.19 ist die EDX-Analyse von **45** zu sehen. Hierfür wurden drei Regionen auf dem Probenträger ausgewählt und auf ihre Zusammensetzung auf der Oberfläche untersucht. Auf Grund der charakteristischen Röntgenstrahlung können so Schlüsse auf die elementare Zusammensetzung geschlossen werden. Jedes angeregte Atom emittiert somit eine spezifische

3. Planung und Resultate

Röntgenstrahlung. Anschließend wird energiedispersiv ein Spektrum erhalten (Abb. 3.19 b)). In der Tabelle 3.29 c) sind die prozentualen Atomverhältnisse zu sehen. Hierbei darf nicht vernachlässigt werden, dass auch benachbarte Atome angeregt werden, die das Ergebnis ein wenig verfälschen. Der berechnete Atom-% Fehler (± 1 Sigma) liegt in einem Intervall von ± 0.05 -1.66 für Titan, Kohlenstoff und Stickstoff. Der Fehlerbereich für Sauerstoff liegt mit ± 0.75 -2.09 etwas höher als für alle anderen Elemente. Dies liegt in erster Linie daran, dass Sauerstoff in einem gewissen Prozentsatz in jeder Probe vorhanden ist und die direkte Nachweisgrenze damit höher liegt.



c)

45	C-K	N-K	O-K	Ti-K	Pd-L	Au-L
Punkt 1	15.27	4.20	51.53	23.47	0.00	2.35
Punkt 2	03.71	6.02	64.42	23.96	0.08	0.11
Punkt 3	57.08		31.62	10.20	0.04	0.15

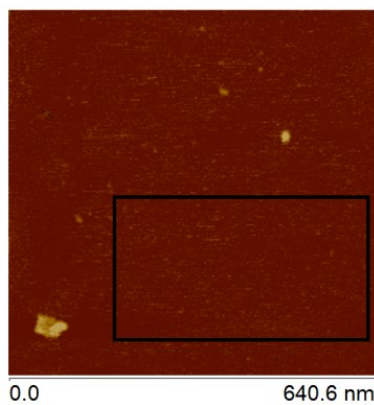
Abb. 3.19: EDX-Aufnahme des 50-wt% GO_{DA} /P25 Hybrid **45**, gem. auf Kohlenstoff-Pad. **b)** Spektrum der gefundenen Elemente (Punkt 1). **c)** rel. Atom-% der drei untersuchten Punkte.

Als Hauptkomponenten sind Titan und Sauerstoff, sprich Titandioxid vorhanden. Für den Kohlenstoffanteil muss Punkt **3** aus der Gewichtung herausgenommen werden, da hier auch der Untergrund (Kohlenstoff-Pad) mit einberechnet wurde. Der Bereich **3** wurde gemessen, um zu sehen, ob die kleineren Partikel auch Titandioxid beinhalten. Aus den Daten geht eindeutig hervor, dass sich die Partikel nicht auf der Graphenebene verteilen, sondern

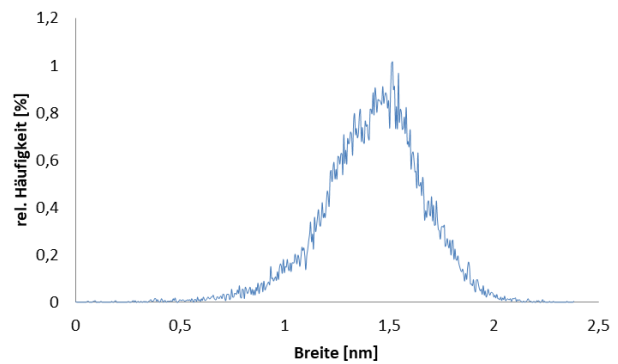
3. Planung und Resultate

homogen in der Schicht integriert sind. Analysen der reinen mit Dodecylamin funktionalisierten GO-Partikel **43** untermauern dieses Ergebnis. Aus AFM-Aufnahmen, sowie ausführlichen Untersuchungen zur Charakterisierung geht hervor, dass **43** eine maximale Partikelhöhe von 0.38 nm-1.51 nm hat. Dies entspricht einer Schichtzahl von 1-4 Graphenlagen (Abb. 3.20). Darüber hinaus besitzen die Partikel eine relative Breite von 0.5-2 nm. Die Partikel sind demnach genauso hoch wie breit und liegen mit unter 10 nm per Definition im Bereich von Graphen Quantum Dots.^[262]

a)



b)



c)

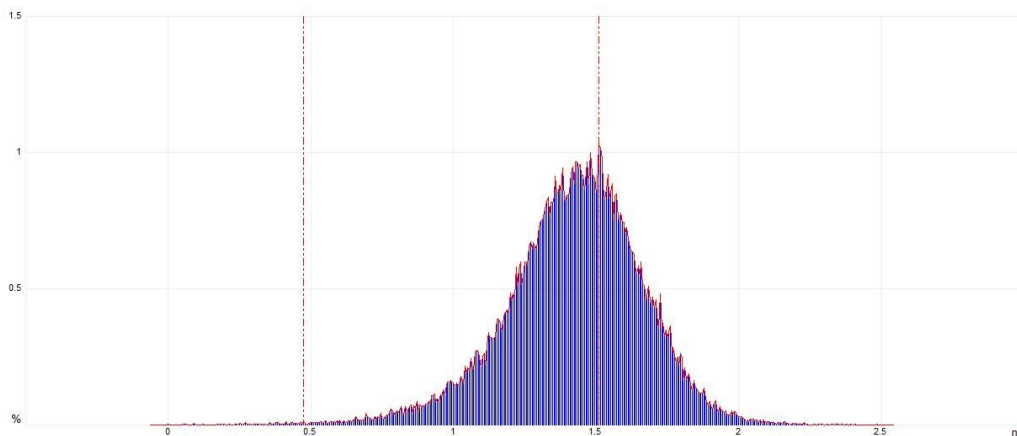


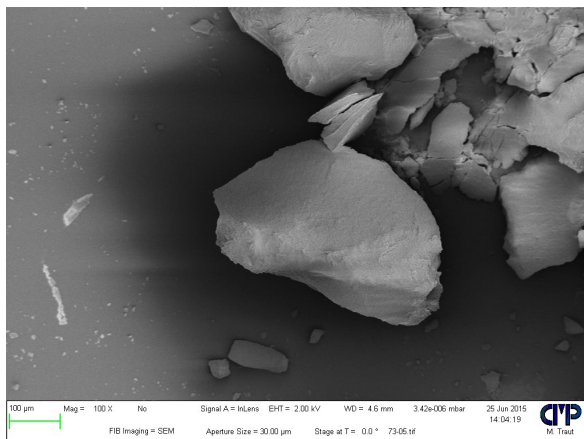
Abb. 3.20: a) AFM Aufnahme (gem. auf einer mica Oberfläche) von Dodecylamin funktionalisiertem GO **43**. b) Breitenprofil und c) Höhenprofil des ausgewählten rechteckigen Bereichs.

3. Planung und Resultate

Laut EVONIK hat das eingesetzte AEROXIDE[®] TiO₂ P25 eine durchschnittliche Partikelgröße von 21 nm.^[263] Kombination beider Partikel bildet daher ein relativ homogen Verteiltes Hybrid-Material.

Die hydrophilen Komposite **47** und **48** haben dagegen eine signifikant andere Morphologie. Wie in Abbildung 3.20 zu sehen ist, zeigen die REM-Aufnahmen relativ große Partikel, die mit P25 beschichtet sind. Das Ethoxyethanol GO_{EA}-Derivat **44** ist generell größer als das mit Dodecylamin funktionalisierte **43**. Die REM-Aufnahmen in Abb. 3.21 zeigen, dass die Partikel des hydrophilen GO_{EA}/P25-Hybrides **47** (50-wt%) aus relativ großen GO_{EA}-Einheiten **44** besteht. Jedes dieser Graphencluster ist komplett mit P25 Partikeln beschichtet.

a)



b)

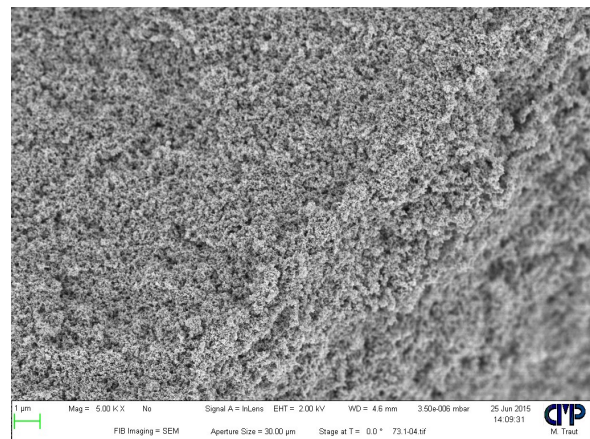
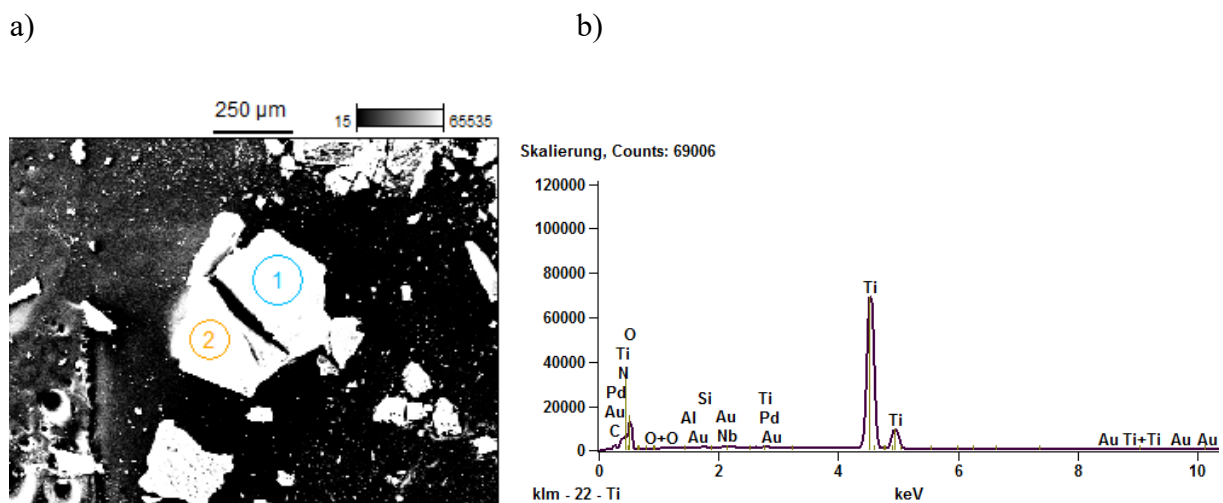


Abb. 3.21: REM-Aufnahme des hydrophilen GO_{EA}/P25-Hybrides **47** (50-wt%), gem. auf Kohlenstoff-Pad. **a)** Skala: ---|--- 100 μm . **b)** Skala: ---|--- 1 μm .

Reines P25 hat einen stark hydrophilen Charakter. Das mit Ethoxyethanol funktionalisierte GO_{EA} **44** bildet sowohl durch π - π -Wechselwirkungen, als auch über die hydrophilen Gruppen größere Cluster aus. Während der thermischen Behandlung fand mittels Hydrolyse eine kovalente Verknüpfung der P25-Partikel auf der GO_{EA} **44** Oberfläche statt. Da das reine P25 im Überschuss eingesetzt wurde, haben die restlichen Partikel über Wasserstoffbrückenbindung eine agglomerierte Schicht auf der Oberfläche des mit Ethoxyethanol funktionalisierten Graphenoxids **44** gebildet.

3. Planung und Resultate

In Abb. 3.22 ist die EDX Aufnahme des $GO_{EA}/P25$ -Hybrid **47** (50-wt%) zu sehen. Sowohl aus dem Spektrum als auch aus der Tabelle wird ersichtlich, dass kaum Kohlenstoff vorhanden ist. Aus den Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie kann entnommen werden, dass die GO_{EA} **44** Partikel im neuen Hybrid **47** vollständig mit P25 beschichtet sind. Dies deckt sich auch mit der EDX-Analyse. Die ausgewählten Punkte liegen auf relativ großen Hybrid-Partikeln **47**. Verglichen mit dem Komposite $GO_{DA}/P25$ **45** (Abb. 3.19 c)) mit einem relativen C/Ti-Verhältnis von 0.75 haben die Partikel **47** ein Verhältnis von 0.03.



c)

47	C-K	N-K	O-K	Ti-K	Pd-L	Au-L
Punkt 1	0.00	5.43	54.80	39.31	0.10	0.04
Punkt 2	1.75		49.10	48.73	0.10	0.03

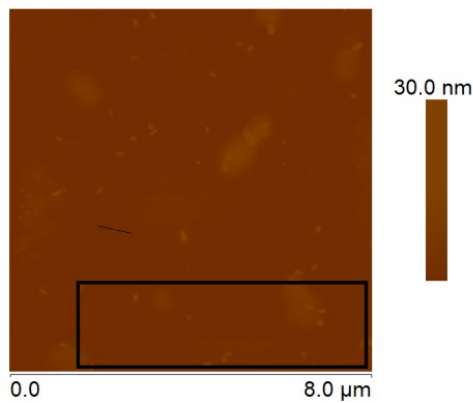
Abb. 3.21: EDX-Aufnahme des $GO_{EA}/P25$ -Hybrid **47** (50-wt%), gem. auf Kohlenstoff-Pad. **b)** Spektrum der gefundenen Elemente (Punkt 2). **c)** rel. Atom- % der zwei untersuchten Punkte.

Die C/Ti-Verhältnisse werden aus dem Quotienten der relativen Atom-% von Titan und Kohlenstoff berechnet. Die Werte dienen als qualitative Beschreibung der Oberfläche. Die Daten können demnach als Indiz verwendet werden. In Kombination mit AFM und weiteren Festphasenanalysen können die Interpretationen verifiziert werden.

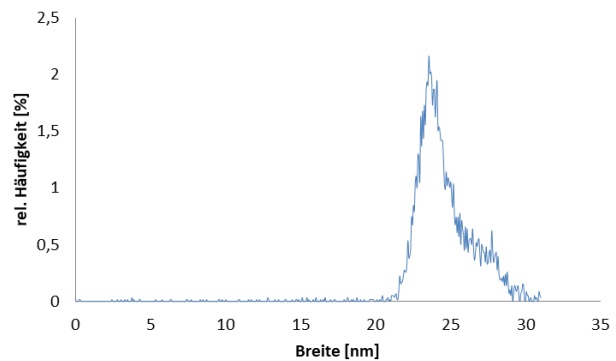
Untersuchung der AFM-Aufnahmen von reinem mit Ethoxyethanol funktionalisiertem GO_{EA} **44** zeigen, dass die Partikel im Vergleich zu dem Derivat **43** viel größer sind. Das mit Dodecylamin funktionalisierte GO_{DA} **43**, hat eine Partikelgröße von ca. 2 nm (Abb. 3.20).

3. Planung und Resultate

a)



b)



c)

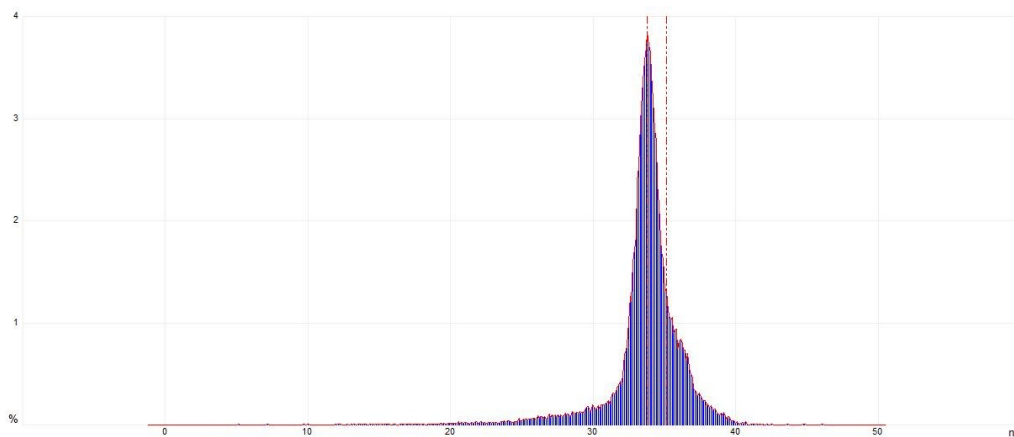


Abb. 3.22: a) AFM Aufnahme (gem. auf einer mica Oberfläche) von Ethoxyethanol funktionalisiertem GO_{EA} **44**. b) Breitenprofil und c) Höhenprofil des ausgewählten rechteckigen Bereichs.

Wie in Abbildung 3.23 zu erkennen ist, haben die Partikel **44** eine Breite von ca. 25 nm bei einer Höhe von ca. 35 nm. Es handelt sich demnach um relativ große Cluster die in kubischer Form vorliegen. Die Partikel bestehen aus ca. 100 Lagen und fallen damit nicht in die Definition von Graphen Quantum Dots.^[262] Dennoch handelt es sich um kubische Partikel die im Nanobereich liegen. Der große hydrophile Charakter von **44** führt zur Bildung von Agglomeraten. Durch Kombination mit einem Überschuss an P25 liegt es nahe, dass sich Titandioxid mit einer Größe von 21 nm auf der Oberfläche von **44** anlagert.

In einer weiteren Synthese wurden mehrere Kompositen ohne thermische Behandlung hergestellt. Hierfür wurde zunächst P25 mit unterschiedlichen, kommerziell erhältlichen Graphen-Derivaten in Methanol mit Ultraschall dispergiert. Anschließend wurde das

3. Planung und Resultate

Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und die Komposite unter Hochvakuum getrocknet. In der folgenden Tabelle 3.5 sind die neuen Hybridmaterialien mit der jeweiligen prozentualen Zusammensetzung aufgelistet.

Tab. 3.5: Mechanisch hergestellte Hybridmaterialien.

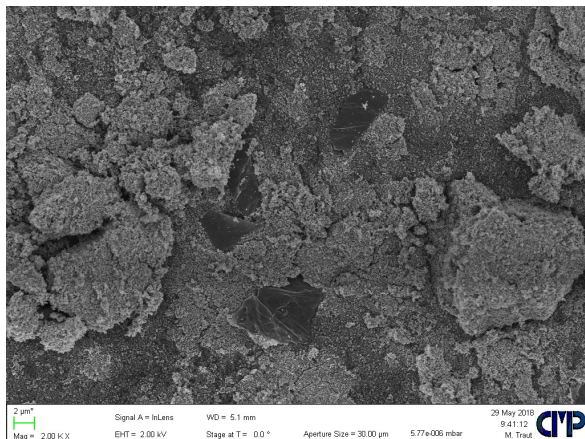
Komposite	wt-% des Kohlenstoffs	Eingesetzter Kohlenstoff	P25
49	1	red-GO	100
50	1	N-Graphen	100
51	1	B-Graphen	100
52	1	Graphite Flakes	100
53	1	MWCNT	100
54	1	Aktivkohle	100
55	1	N-B-Graphen	100
56	1	Hum-GO	100

Sämtliche hergestellten Komposite wurden in unterschiedlichen photokatalytischen Reaktionen getestet und optimiert. Die Hybride **49-56** wurden mittels einer Pinakol-Kupplung untersucht und charakterisiert. Dabei stellte sich heraus, dass das Bor-dotierte B-Graphen/P25 **51** die höchste photokatalytische Aktivität aufweist. In Hinblick auf die Aktivität wurden von dieser Probe ebenfalls rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zur Analyse der Oberfläche gemacht.

In Abbildung 3.24 a) ist zu sehen, dass die Partikel des Komposites **51** nicht homogen verteilt vorliegen. Einige B-Graphen-Sheets liegen frei von P25 vor. Rein statistisch gesehen, sollte das Graphen, das nur mit 1-wt % bezogen auf P25 eingesetzt wurde, vollständig von P25 bedeckt worden sein. Die BET-Oberfläche des eingesetzten B-Graphens beträgt über 500 m²/g. Das ist 10-mal so groß wie die des reinen P25 mit 35-65 m²/g.^[263]

3. Planung und Resultate

a)



b)

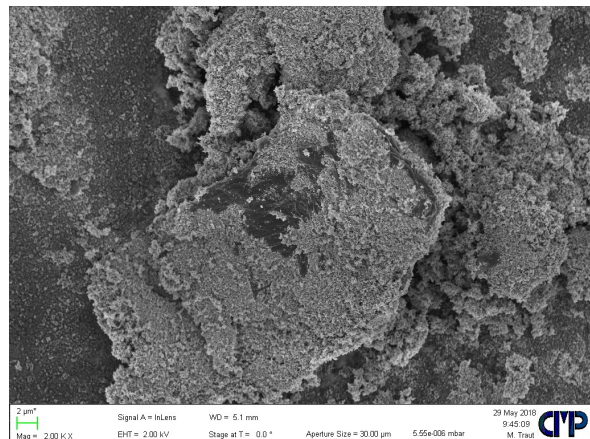
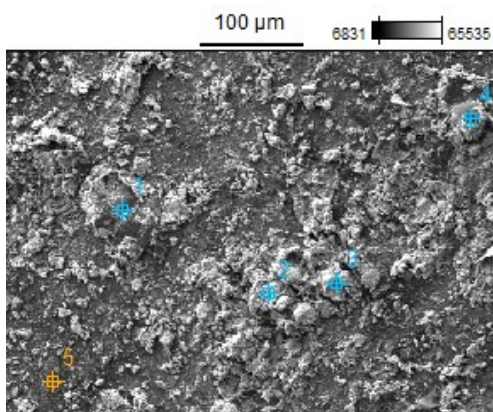


Abb. 3.23: REM-Aufnahme des Bor-dotiertem B-Graphen/P25-Hybrides **51** (1-wt%), gem. auf Kohlenstoff-Pad. **a)** Skala: $\bar{\bar{}} 2 \mu\text{m}$. **b)** Skala: $\bar{\bar{}} 2 \mu\text{m}$.

Da keine direkte Funktionalisierung stattgefunden hat, liegt das Komposite heterogen vermischt vor. Dennoch ist zu erkennen, dass die meisten B-Graphen-Partikel vollständig besetzt sind (Abb. 3.24 b). Dies liegt an den dotierten Bor-Atomen, die mit 2-4 Atom-% in die Graphenschicht eingebaut sind (GRAPHITENE, *Boron-doped Graphene-Powder*).^[264] Durch den Lewis aciden Charakter des Bors finden Wechselwirkungen mit dem Sauerstoff des Titandioxids statt.^[265]

a)



b)

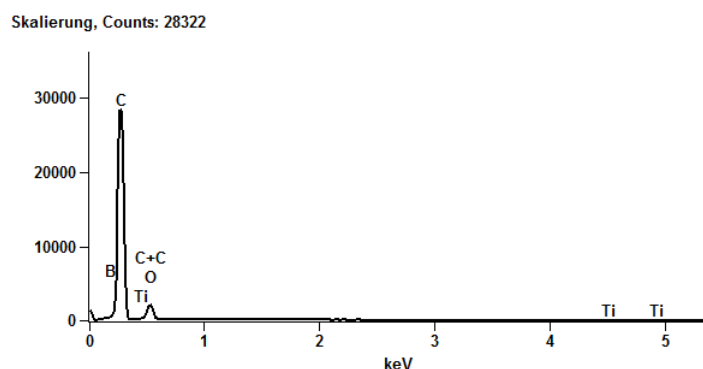


Abb. 3.24: EDX-Aufnahme des 1-wt% B-Graphen/P25-Hybrid **51**, gem. auf Kohlenstoff-Pad. **b)** Spektrum der gefundenen Elemente (Punkt 2).

3. Planung und Resultate

Aus der Punktanalyse der EDX-Aufnahme geht hervor, dass alle eingesetzten Elemente vorhanden sind (Abb. 3.25 b). Die Agglomerate, die auf den REM-Aufnahmen zu sehen sind (Abb. 3.24), bestehen eindeutig aus Bor-dotierten Graphen, welche mit P25 beschichtet sind. Es handelt sich demnach nicht um großflächig agglomeriertes P25. Zusätzlich zu der Punktanalyse wurde eine Flächenanalyse durchgeführt. Das Ergebnis der großflächigen Elementanalyse ist in Tab. 3.6 zu sehen.

Tab. 3.6: REM-EDX Flächenanalyse von B-Graphen/P25 51.

Element Linie	Netto Impulse	Netto Fehler	Gew.- Konz %	Gew. % Fehler	Atom Konz %	Atom- % Fehler
B-K	3928	+/- 256	1.65	+/- 0.11	3.48	+/- 0.23
C-K	54567	+/- 568	13.31	+/- 0.14	25.35	+/- 0.26
N-K	1450	+/- 672	1.02	+/- 0.47	1.66	+/- 0.77
O-K	35096	+/- 581	30.72	+/- 0.51	43.94	+/- 0.73
Na-K	304	+/- 67	0.19	+/- 0.04	0.19	+/- 0.04
Ti-L	15919	+/- 1131	53.12	+/- 3.77	25.38	+/- 1.80
Total			100.00		100.00	

Die Flächenanalyse wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 5.0 kV bei einem Abnahmewinkel von 35.1 ° gemessen. Die Lebenszeit der angeregten Elektronen betrug etwa 30 Sekunden. Aus der Tabelle 3.6 geht hervor, dass Stickstoff und Natrium zu einem gewissen Teil vorhanden sind. Dies ist auf die Herstellung des B-Graphens zurückzuführen. Die Firma GRAPHITENE synthetisiert das Graphene nach der Methode von *Stride et al.*^[266] Es handelt sich dabei um eine direkte chemische Synthese. Diese Ein-Topf-Reaktion hat im Vergleich zu herkömmlichen Synthesen einige Vorteile. Zum einen kann gezielt einzelnes oder mehrlagiges Graphen hergestellt werden. Der Prozess ist sehr kostengünstig und kann auf Grund des *scale-up* auch großtechnisch eingesetzt werden. Weiterhin erlaubt der Prozess das gezielte substitutionelle Dotieren mit Bor oder Stickstoff. Die Synthese findet in einem

3. Planung und Resultate

mit Teflon beschichteten Autoklaven für 72 h bei 220 °C statt (1×10^2 bar). Für die Synthese des Graphen-Präkursors wird Natrium und Ethanol in einem Verhältnis von 1 : 1 umgesetzt. Der große Anteil an Natrium ist demnach auf die Synthese des B-Graphens zurückzuführen. Auch der vorhandene Stickstoff resultiert aus der Graphensynthese. Während der Synthese entstehen Fehlstellen, die hochreaktiv und thermisch instabil sind. Stickstoff ist in einem geringen Maß während der Synthese im Autoklaven ebenfalls vorhanden. Demnach ist ein geringer Anteil an N-dotiertem Graphen nicht auszuschließen.

3.3.2 Photokatalytische Aktivität der Kompositen

3.3.2.1 Zersetzung von Methylorange (MO)

Zunächst wurden die neu synthetisierten Komposite in oxidativen photokatalytischen Reaktionen untersucht. Hierfür wurde der redoxabhängige Zerfall eines Azofarbstoffes gewählt. Einige Farbstoffe können ab einer bestimmten Aktivierungsenergie zerfallen. Dies kann unter anderem thermisch oder photokatalytisch stattfinden. Generell kann ein photokatalytischer Abbau sowohl reduktiv als auch oxidativ stattfinden.^[267]

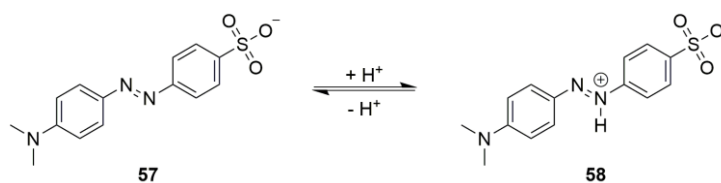


Abb. 3.25: Darstellung des Azofarbstoffes Methylorange (MO). Deprotonierte Form **57** ist gelb, stabil bei pH = 4.4. Protonierte Form **58** ist rot, stabil ab pH = 3.1.

Der photokatalytische Zerfall von MO in Gegenwart von Titandioxid wurde bereits von vielen Arbeitsgruppen untersucht (Abb. 3.25).^[268] Diese Reaktion kann einen schnellen Überblick über die katalytische Aktivität verschaffen. Darüber hinaus bietet die Zersetzung von Farbstoffen eine gute Alternative für energetisch günstige Wasserreinigung. Findet eine Reaktion statt, können optisch direkte Schlüsse über das Redoxverhalten gezogen werden. Reines Titandioxid adsorbiert Photonen lediglich im UV-Bereich bei einer Wellenlänge < 400 nm, mit einem Absorptionsmaximum bei 350 nm. Dies macht sich durch eine

3. Planung und Resultate

Entfärbung der wässrigen MO-Lösung bemerkbar. Der oxidative Zerfall in Gegenwart von Titandioxid erfolgt über mehrere Schritte. Die Gleichungen (5) - (10) zeigen das Oberflächenverhalten von Titandioxid nach Photonen-Absorption in wässrigen Lösungen. Im ersten Reaktionsschritt wird durch Absorption geeigneter Photonen ein Elektron/Loch-Paar generiert (5).^[269] Die gebildeten Elektronen im Valenzband sind nun in der Lage, Substanzen in der Umgebung zu reduzieren.



Auf der TiO_2 -Oberfläche findet je nach Reaktionsbedingung eine Stabilisierung der Oberfläche statt.^[270] Dabei bilden die generierten Elektronen mit dem vorhandenen Sauerstoff sehr reaktive $\text{O}_x^{\cdot n-}$ -Spezies.^[271] Dies kann radikalisch oder ionisch stattfinden. Für den Zerfall von Methylorange in einer wässrigen Lösung und in Gegenwart von Luft soll eine Kombination aus beiden betrachtet werden.^[270]



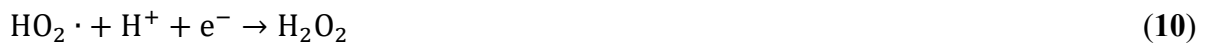
Zunächst nimmt Sauerstoff als Elektronenakzeptor die generierten Elektronen auf und wird zur reaktiven $\cdot \text{O}_2^-$ -Spezies (6).



Zusätzlich findet die Eigendissoziation von Wasser statt (7). Protonen, Hydroxidionen, sowie Sauerstoff reagieren über mehrere Redoxreaktionen zu Wasserstoffperoxid (8-10).^[272]



3. Planung und Resultate



Wasserstoffperoxid als starkes Oxidationsmittel führt anschließend zur oxidativen Zersetzung von Methylorange (Bleichen).

Rives-Arnaud et al. postulierten 1978, dass sich nach kürzester Zeit an der Oberfläche von Titandioxid eine gesättigte Schicht an Hydroxidionen und Radikalen bildet.^[271] Gleichzeitig bewegen sich innerhalb der Titandioxidschicht Exzitonen. Ein Exziton ist ein gebundenes Elektronen-Loch-Paar.^[273,274] In einem Halbleiter wird bei Anregung durch Photonen ein Elektron aus dem Leitungsband in das Valenzband angehoben. Wenn sich das entstandene positiv geladene Loch und das angehobene Elektron über Coulomb-Kräfte stark anziehen, wird von einem Exziton gesprochen.^[275] Exzitone können sich in einem Halbleiter frei bewegen und dabei Anregungsenergien transportieren. Ist die Oberfläche mit Hydroxidionen gesättigt, bildet sich ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen Hydroxidionen und den Exzitonen, die sich unter der Schicht ansammeln.^[271] Dies führt teilweise zu einer Hemmung der Photonen-Absorption. Durch Kombination mit einem elektronenliefernden Material wie Graphen soll die natürliche Rekombination des angeregten Zustandes minimiert werden. Zusätzlich soll der Absorptions-Hemmung, ausgelöst durch das Konzentrationsgleichgewicht, entgegengewirkt werden.



Gleichung (11) und (12) zeigen die Stabilisierung zwischen Exziton und der hydroxylierten Titandioxidoberfläche. Das OH-Radikal (11) kann anschließend ein adsorbiertes Reduktionsmittel oxidieren und in den Grundzustand zurückkehren. Umgekehrt kann das stabilisierte Elektron (12) ein adsorbiertes Oxidationsmittel reduzieren.

Ziel ist die Aktivität von P25, 545S und 1580S durch Kombination mit Graphen und neu dargestellten Graphenderivaten zu optimieren und das Absorptionsmaximum in den

3. Planung und Resultate

sichtbaren Bereich zu verschieben. Gleichzeitig soll die Aktivität von thermisch und mechanisch hergestellten Kompositen charakterisiert und miteinander verglichen werden.

In der folgenden Tabelle ist ein Überblick über alle hergestellten Komposite, die in der Zersetzung von Methylorange untersucht wurden.

Tab. 3.7: Bei 400 °C unter N₂-Atmosphäre hergestellte Kompositen.

Komposite	wt%	Zusammensetzung	Methode
27	50	GO 10/P25	mechanisch
28	10	GO 10/P25	mechanisch
29	5	GO 10/P25	mechanisch
30	2	GO 10/P25	mechanisch
31	50	GO 10/545S	mechanisch
32	10	GO 10/545S	mechanisch
33	5	GO 10/545S	mechanisch
34	2	GO 10/545S	mechanisch
35	50	GO 10/1580S	mechanisch
36	10	GO 10/1580S	mechanisch
37	5	GO 10/1580S	mechanisch
38	2	GO 10/1580S	mechanisch
39	50	Hum-GO 8/P25	mechanisch
40	2	Hum-GO 8/P25	mechanisch
41	50	Graphit 6/P25	mechanisch
42	10	Graphit 6/P25	mechanisch
45	50	GO _{DA} 43/P25	nasschemisch
46	10	GO _{DA} 43/P25	nasschemisch
47	50	GO _{EA} 44/P25	nasschemisch
48	10	GO _{EA} 44/P25	nasschemisch

3. Planung und Resultate

Der Zerfall von Methylorange deutet auf oxidierende Spezies in einem Reaktionsgemisch hin. In der analytischen Chemie wird dies vor allem in der Bromatometrie genutzt. Es handelt sich dabei um eine Redox titration, in der über mehrere Schritte Bromid zu Brom oxidiert wird. Der Nachweis erfolgt anschließend durch die Zersetzung des Farbstoffes. Brom als starkes Oxidationsmittel zersetzt den Azofarbstoff durch Abspaltung von Stickstoff. Dies macht sich durch eine Entfärbung der Lösung erkennbar. Anschließend kann mittels UV/VIS-Absorption eine genaue Charakterisierung des katalytischen Systems durchgeführt werden.

Für die Untersuchung der photokatalytischen Aktivität wurde zunächst eine wässrige Methylorange Stammlösung (600 mL, 0.4 g/L) hergestellt. Auf diese Weise kann der systematische Fehler gering gehalten werden. Um sicherzustellen, dass die Entfärbung der MO-Lösung auf die katalytische Aktivität der neuen Komposite zurückzuführen ist, wurde vorab ein Kontrollexperiment durchgeführt. Ein Teil der Lösung wurde 3 Stunden unter Verwendung von UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$, $\lambda = 366 \text{ nm}$, 12 W) bestrahlt. Die Lösung zeigte keine Zersetzung des Farbstoffes. Demnach kann durch einen Zerfall des Farbstoffes eindeutig auf eine katalytische Aktivität des Katalysators geschlossen werden. Weiterhin wurde zur Einstellung des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtes von Methylorange jede Probe 1 Stunde unter Ausschluss von Licht gerührt.

Für die Probenpräparation wurden jeweils 10 mg der Komposite in 12 mL wässriger MO-Lösung (0.04 mol/L) suspendiert. Nachdem 1 h unter Ausschluss von Licht gerührt worden war, wurden 3 mL aus dem Reaktionsgemisch entnommen. Der Katalysator wurde durch einen Spritzenfilter entfernt. Hierfür wurde ein PTFE *millipore filter* mit einer Porengröße von 0.2 μmol verwendet. Anschließend wurde jede Probe jeweils 30 min mit sichtbarem Licht (weiße LED-Lampe, 20 W, $500 < \lambda > 570 \text{ nm}$), Laborlicht (400 nm-750 nm) und mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$, $\lambda = 366 \text{ nm}$) bestrahlt. Die Probenentnahme erfolgte analog zur Dunkelprobe. Die Lichtquelle befand sich jeweils 3 cm vom Reaktionsgemisch entfernt. Die gemessenen UV/VIS-Spektren wurden zwischen 200 nm und 700 nm aufgenommen und mit dem Programm *Lambda 45* analysiert.

In der ersten Versuchsreihe wurde untersucht, inwiefern die Temperatur der behandelten Proben einen Einfluss auf die Aktivität nimmt. Hierfür wurde exemplarisch für die eingesetzten Titandioxide 545S und 1580S gewählt. In Abbildung 3.26 sind die resultierenden Spektren dargestellt. Die Absorptionskurve von Methylorange wurde zu Beginn gemessen und als Vergleichsverlauf in allen Versuchsreihen mit aufgeführt. Für einen genauen Vergleich wurden jeweils die Spektren unter Lichtausschluss analysiert. Alle Messungen

3. Planung und Resultate

wurden direkt nach Reaktionsablauf durchgeführt. Auf diese Weise konnte der systematische Fehler minimiert werden. Fehler durch Konzentrationsunterschiede wegen geringen Mengen an verdampftem Lösungsmittel können nicht ganz ausgeschlossen werden. Da es sich jedoch um Wasser mit einem relativ hohen Siedepunkt handelt, kann dies vernachlässigt werden. Darüber hinaus ist innerhalb einer Versuchsreihe jeweils das gleiche Reaktionsgemisch untersucht worden.

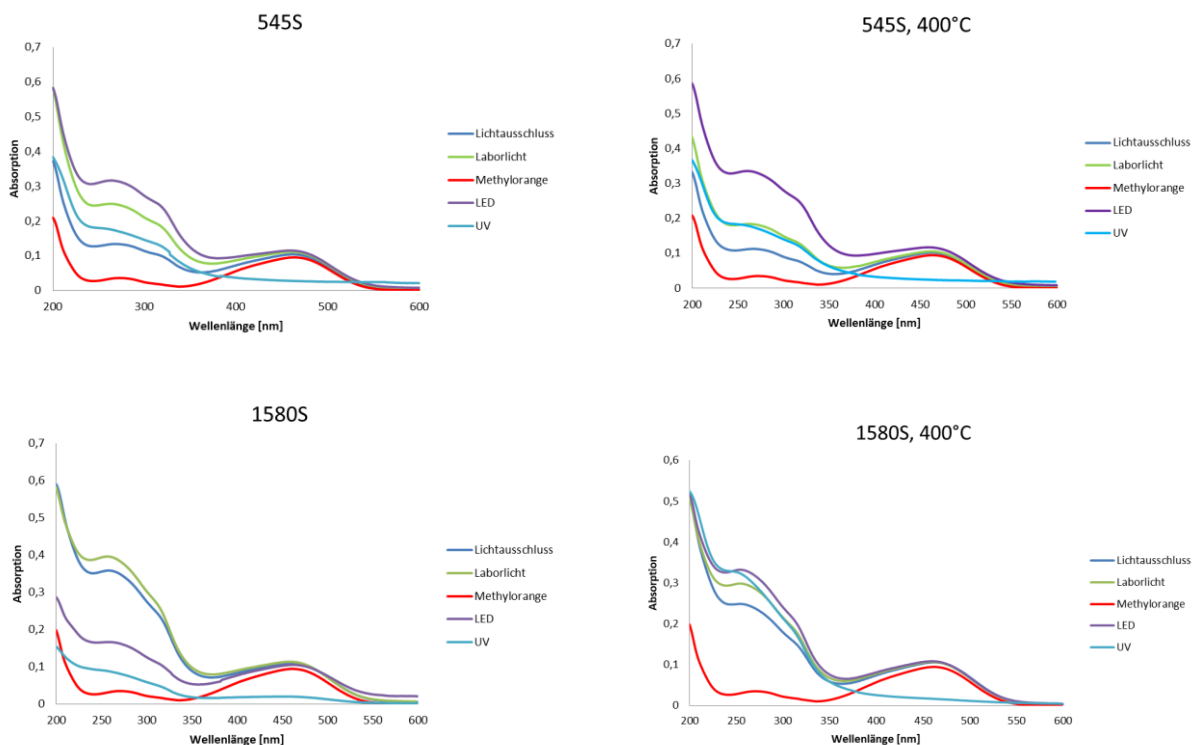


Abb. 3.26: UV/VIS-Spektren von der Zersetzung des MO. Vergleich der reinen Titandioxide 545S und 1580S vor und nach der thermischen Behandlung.

Wie in Abb. 3.26 zu sehen ist, weist reines 525S und 1580S die gleichen photokatalytischen Eigenschaften wie das thermisch behandelte auf. Eine Zersetzung von MO findet lediglich unter Verwendung von UV-Licht statt. 545S sowie 1580S bestehen aus einer Kombination aus Siliziumdioxid und P25. Die Herstellung der Ti-O-Si-Komposite findet mittels sintern bei einer Temperatur von 800 °C, bzw. für 1580S bei 1000 °C, statt.^[256] Demnach dürfte die Behandlung bei 400 °C keinen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der reinen Stoffe nehmen. Die beiden Versuchsreihen bestätigen damit das zu erwartende Ergebnis. Ohne Zusatz von weiteren Komponenten sollten die beiden kommerziell

3. Planung und Resultate

erworbenen Kompositen bis zu einer Temperatur von $\leq 800\text{ °C}$ stabil sein. Reines Methylorange weist zwei Absorptionsmaxima auf. Das Erste bei 270 nm und das Zweite bei 465 nm. *Salman et al.* untersuchten 2001 den photokatalytischen Zerfall von MO in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen.^[276] Dabei stellte sich heraus, dass bis zum vollständigen Abbau von MO nach 5 h, die Banden bei 270 nm und 465 nm reziprok zueinander zu- und abnehmen. Das Maximum bei 465 nm resultiert aus der -N=N-Azoverbindung in Methylorange.^[277] Eine Entfärbung und vollständige Zersetzung dieser Bindung ist Lichtabhängig und nur durch Absorption von UV-Licht möglich (Abb. 3.26).

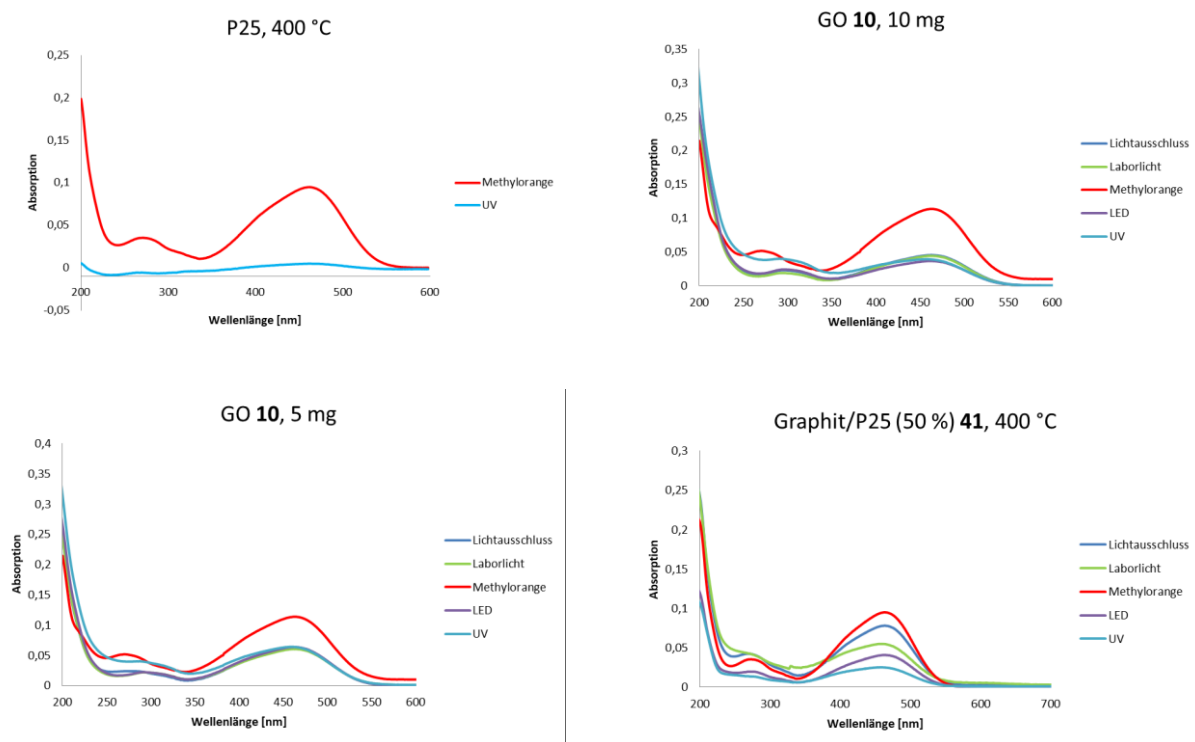


Abb. 3.27: UV/VIS-Spektren von der Zersetzung von MO. Vergleich der eingesetzten Materialien und Massenabhängigkeit.

Die Bande bei 270 nm resultiert aus den aromatischen Ringen in MO. Im Vergleich zu GO 10 (Abb. 3.27) findet in Gegenwart von 545S und 1580S bei gleicher Belichtungszeit eine Anregung der MO-Aromaten statt. 545S und P25 unterscheiden sich lediglich durch den Zusatz von 5-wt% SiO₂. Das Absorptionsverhalten beider Materialien ist nahezu gleich. Um die photokatalytische Aktivität der Kompositen vollständig zu charakterisieren, wurden zusätzlich Referenzspektren aufgenommen (Abb. 3.27). In Gegenwart von reinem P25 findet

3. Planung und Resultate

nach kürzester Zeit eine vollständige Zersetzung von Methylorange statt. Weiterhin ist zu erkennen, dass reines GO **10** keine katalytische Aktivität aufweist. Um sicherzustellen, dass die katalytische Aktivität nicht durch Streueffekte gehemmt wird, wurde zusätzlich eine Messung mit geringerer Katalysatorkonzentration (5 mg) durchgeführt. Das Resultat war analog. Demnach fungiert GO **10** in den neu hergestellten Kompositen lediglich als Sensibilisator und nicht als CO-Katalysator. Zusätzlich wurde eine Referenzmessung mit thermisch behandeltem Graphit/P25 **41** durchgeführt. Im Gegensatz zu den reinen Titandioxid findet in Gegenwart von Graphit schon eine geringe Zersetzung in Gegenwart von Laborlicht statt. Dabei nimmt die Aktivität konstant unter Verwendung von Laborlicht bis zum energiereichen UV-Licht zu.

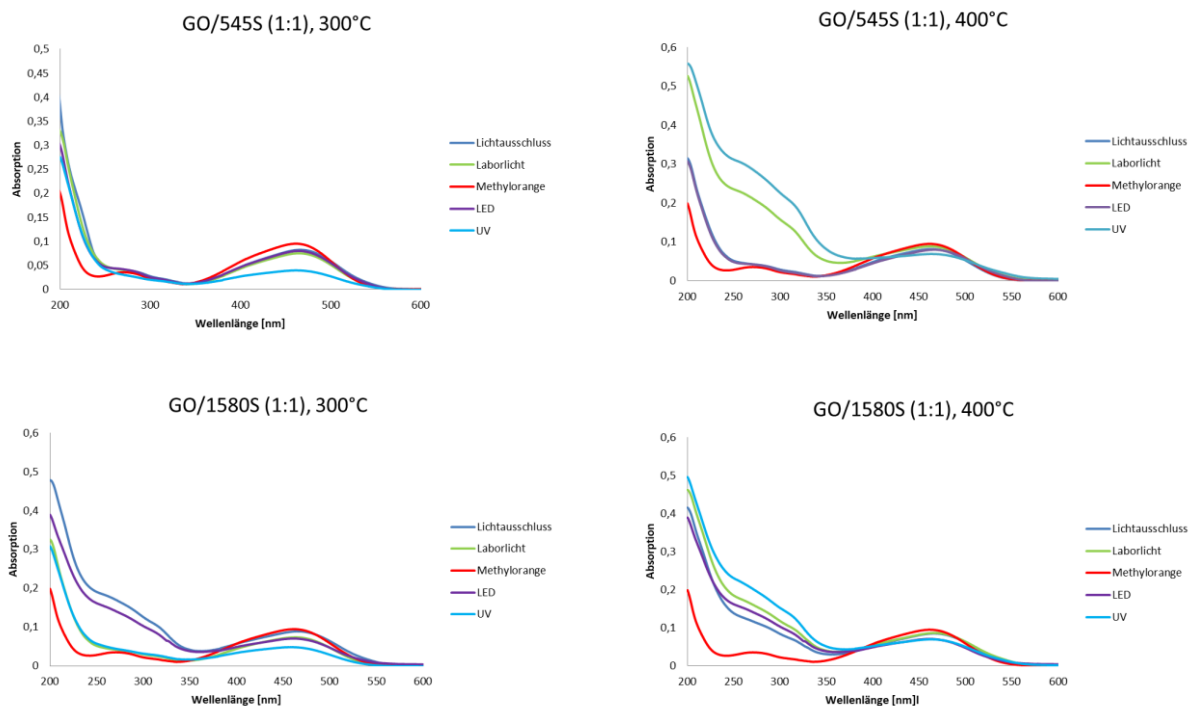


Abb. 3.28: Temperatur- und Massenabhängigkeit der neu hergestellten Kompositen.

Um sicherzustellen, dass die thermische Umsetzung bei 400 °C eine höhere Aktivität aufweist als bei 300 °C, wurden die Kompositen GO/545S und GO/1580S im Verhältnis von 1 : 1 hergestellt und miteinander verglichen (Abb. 3.28). Es stellte sich heraus, dass eine zu hohe Konzentration an GO **10** die photokatalytische Aktivität vollständig hemmt. Selbst unter Verwendung von UV-Licht findet kein Zerfall von Methylorange statt. Die hohe Konzentration an GO **10** führt dazu, dass die aktiven P25-Partikel vollständig abgeschirmt

3. Planung und Resultate

werden. Zusätzlich streuen die silbernen Nanopartikel **10** an der Außenseite des Reaktionsgefäßes die Lichtquanten. Eine Absorption der Photonen ist damit nicht mehr möglich. Weiterhin ist zu sehen, dass die bei 400 °C behandelten Komposite im aromatischen Bereich bei 270 nm des MO eine höhere Absorptionsintensität zeigen. Dies unterstützt zusätzlich die Theorie, dass mindestens eine Temperatur von 400 °C bei der Synthese der Komposite verwendet werden sollte.

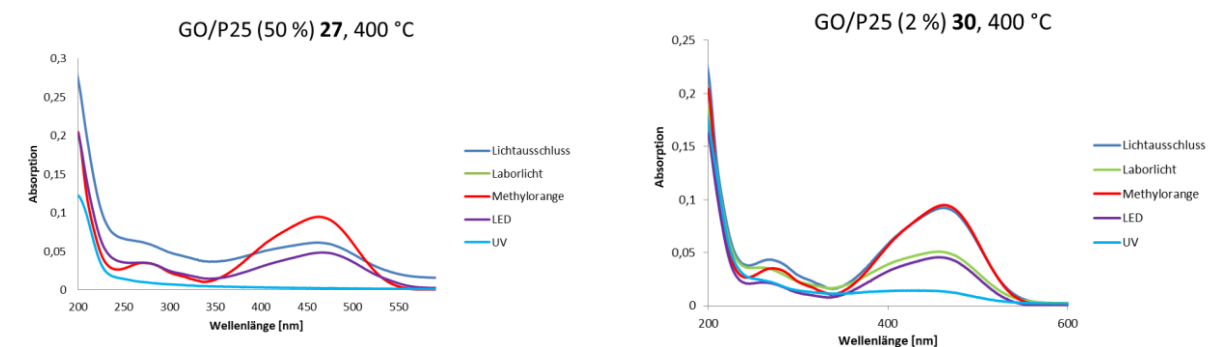


Abb. 3.29: Vergleich der UV/VIS-Spektren der Komposite **27** und **30**.

In Abbildung 3.29 sind die UV/VIS-Spektren der beiden Kompositen GO/P25 **27** und **30** dargestellt. Beide zeigen im Vergleich zu Titandioxid eine erhöhte photokatalytische Reaktivität (Abb. 3.26). Als Referenz wird die unter Lichtausschluss vermessene Probe betrachtet. Im Gegensatz zu **27**, findet bei Verwendung von **30** schon in Gegenwart von Laborlicht eine Zersetzung von MO statt. In Abb. 3.31 sind die Kompositen **31-34** zu sehen. Die höchste Aktivität zeigt **31**. Unter Verwendung von 50 wt% GO **10** findet in Gegenwart von weißen LED-Licht eine vollständige Zersetzung von MO statt. Reines Laborlicht reicht nicht aus. Gleichzeitig nimmt die Aktivität ab, je weniger GO **10** vorhanden ist. Reines 545S zersetzt MO lediglich unter Verwendung von UV-Licht. Theoretisch müsste bei einem Hybrid, indem nur 2-wt% GO **10** vorhanden sind, ebenfalls eine Zersetzung stattfinden. Die Spektren in Abb. 3.30 zeigen jedoch ein ganz anderes Verhalten. Je weniger GO **10** vorhanden ist, desto schlechter die katalytische Aktivität. Dennoch ist zu erkennen, dass sich bis auf **33** alle Hybride ähnlich verhalten. In Gegenwart von Laborlicht sowie in Dunkelheit findet keine Absorption statt. Weiterhin ist zu erkennen, dass schon unter Verwendung von LEDs fast das komplette Zersetzungsmaximum erreicht ist. Der Kurvenverlauf bei Bestrahlung mit LEDs ist nahezu identisch mit der von UV. Damit konnte erfolgreich nachgewiesen werden, dass durch Verwendung von GO **10** eine Verschiebung des

3. Planung und Resultate

Absorptionsverhaltens in den sichtbaren Bereich stattgefunden hat. Graphenoxid **10** fungiert als Sensibilisator und führt zum herabsenken des Leitungsbandes.^[278] Die benötigte Energie zum Anregen der Elektronen ist geringer, sodass langwelligeres Licht ausreicht.^[279]

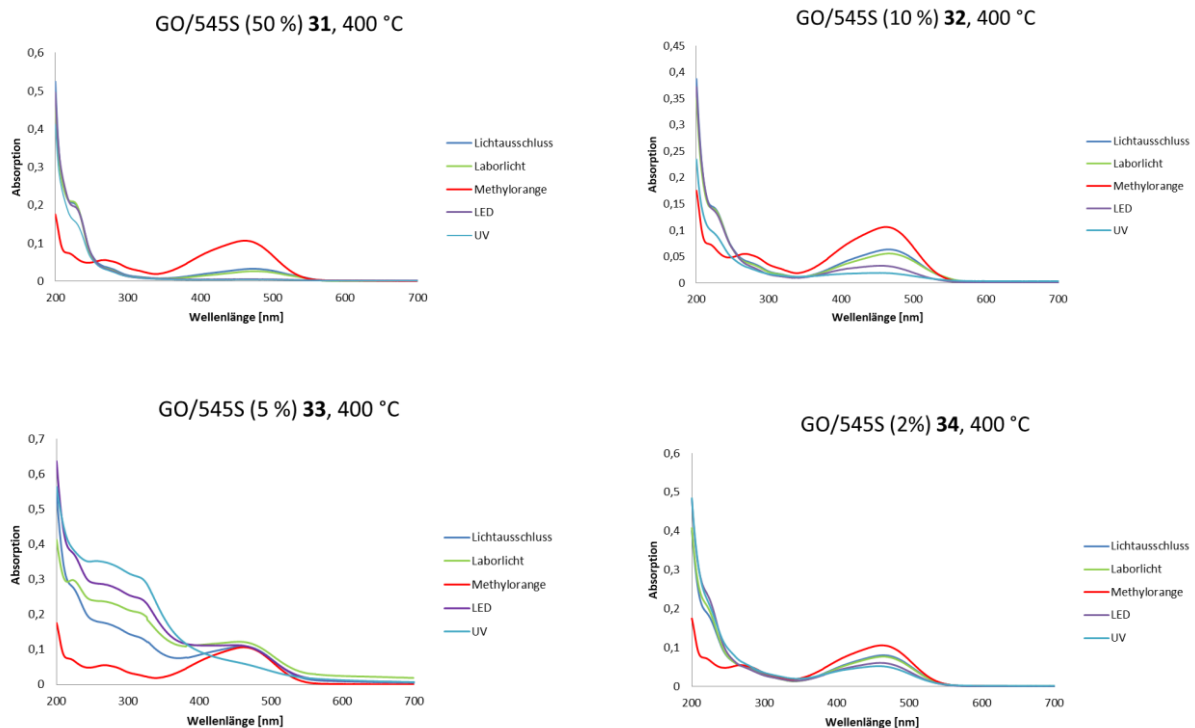


Abb. 3.30: Vergleich der UV/VIS-Spektren der Kompositen GO/545S **31-34** (545S; 5-wt% SiO₂).

Abbildung 3.31 zeigt die photokatalytische Aktivität der GO/1580S-Kompositen **35-38**. Im Vergleich zu GO/545S, beträgt der Siliziumdioxid Anteil in 1580S 15 wt%. Ein direkter Vergleich von **31** mit **35** zeigt, dass ein höherer Anteil an Siliziumdioxid das Absorptionsverhalten stark beeinflusst. Bei einer hohen Konzentration von GO **10** (50-wt%) findet bei **35** keine Zersetzung von MO statt. Die Konzentration der vermessenen Probe ist im Gegensatz zur MO-Referenz geringer. Zum Vergleich wurde der Bereich zwischen 400- und 600 nm vergrößert dargestellt. Offensichtlich finden in der Probe mehrere Streu- und Diffusionsprozesse statt. Die Komposite **36-38** verhalten sich ähnlich wie **32-34**. Mit abnehmender GO **10**-Konzentration sinkt die Absorptionsintensität im sichtbaren Bereich. Die höchste photokatalytische Aktivität zeigt das Komposit GO/1580S **36** mit einem Massenanteil von 10 % GO **10**. In Gegenwart von weißen LEDs findet auch hier fast eine vollständige Zersetzung von MO statt.

3. Planung und Resultate

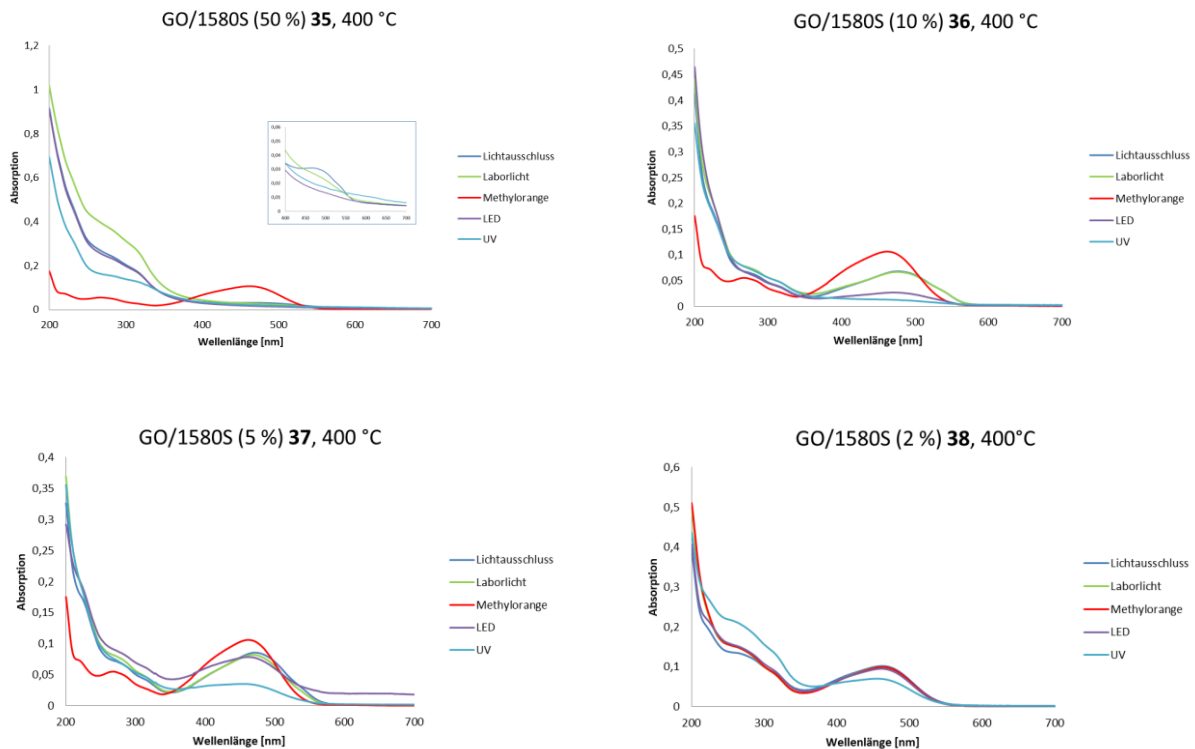


Abb. 3.31: Vergleich der UV/VIS-Spektren der Komposite GO/1580S **35-38** (1580S; 15-wt% SiO₂).

Die höchsten photokatalytischen Aktivitäten fanden bei den Kompositen statt, die mit 50-wt% und 10-wt% GO **10** versetzt worden sind. Daher wurde bei der Synthese der Komposite **45-48** auf 2- und 5-wt% verzichtet. Zunächst wurde das nasschemisch synthetisierte Komposit GO_{DA}/P25 **46** unter Standardbedingungen untersucht (Abb. 3.32). Unter Verwendung von 10 mg Katalysatorkonzentration fand keine Zersetzung von MO statt. Anschließend wurde die Konzentration auf 5 mg verringert und auf 30 mg erhöht, wobei ebenfalls keine Aktivität beobachtet werden konnte. Das Komposit **45** mit 50-wt% GO **43** ist leicht katalytisch aktiv. Die Zersetzung von MO nimmt unter Verwendung von Laborlicht bis hin zum UV-Licht stetig zu. Dennoch ist die Gesamtbilanz viel geringer als bei den mechanisch hergestellten Kompositen. Die Ursache liegt dabei an der Morphologie der Komposite. Bei den mechanisch hergestellten Hybriden ist das eingesetzte GO **10** im Vergleich zu P25 viel größer. Die Titandioxidpartikel verteilen sich auf der Graphenebene sowie teilweise in den Hohlräumen des Schichtsystems. Für ein heterogenes Katalysatorsystem bietet dieser Aufbau die höchste Aktivität. Titandioxid absorbiert als Katalysator die Photonen und GO **10** minimiert die Rekombinationsrate der Elektronen-Loch-Paare und dient als Sensibilisator.

3. Planung und Resultate

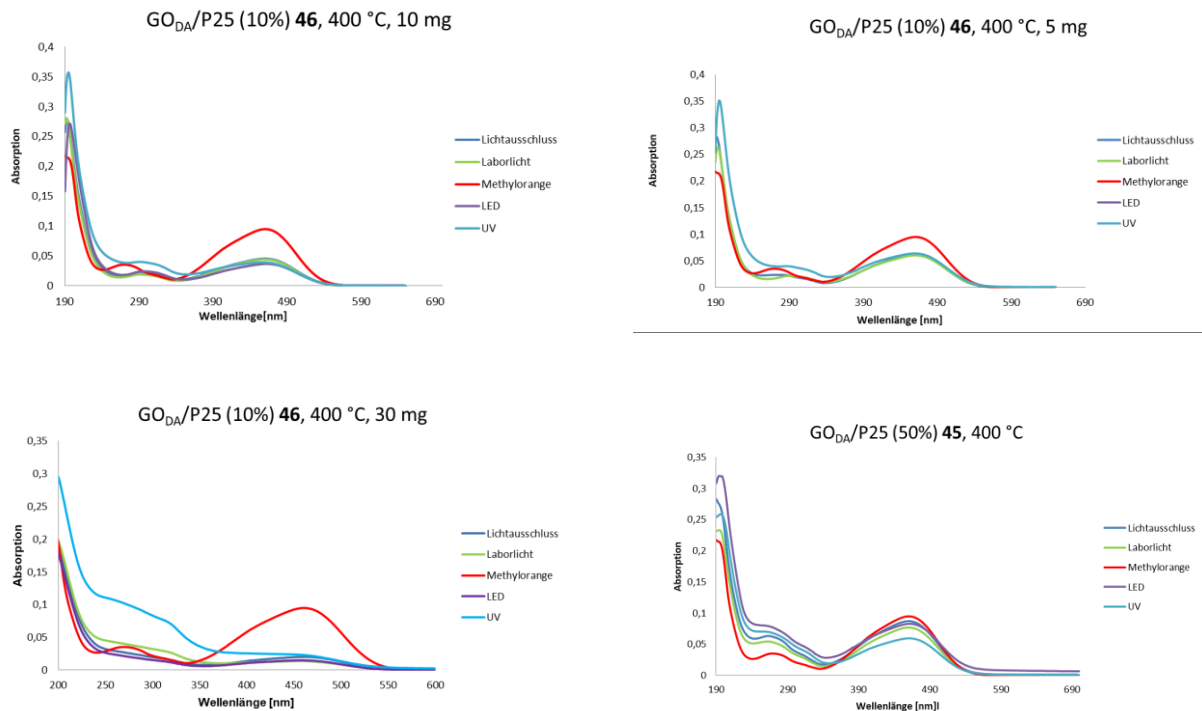


Abb. 3.32: Vergleich der UV/VIS-Spektren der nasschemisch hergestellten Kompositen $GO_{DA}/P25$ 45-46.

Die nasschemisch hergestellten Komposite **45-46** bilden ein homogen verteiltes Hybridmaterial. Wie die REM-Aufnahmen in Abb. 3.18, sowie die AFM-Analyse deutlich zeigen, sind die GO_{DA} **43** sowie P25 relativ ähnliche Größe. Die Hemmung der katalytischen Aktivität unter Verwendung von UV-Licht ist auf die Funktionalisierung zurückzuführen. Das gesamte Material ist wie ein Netzwerk aus Agglomeraten aufgebaut, welches über die Dodecylamidketten durch *Van-der-Waals*-Kräfte zusammengehalten wird. In Abb. 3.18 ist dies anhand des Fasersystems zu erkennen. Als heterogenes Katalysatorsystem eignet sich die Synthese der $GO_{DA}/P25$ Komposite nicht. Das aufwendig hergestellte GO_{DA} **43** weist bemerkenswerte physikalische und chemische Eigenschaften auf. Dennoch ist es für die Umsetzung als Sensibilisator oder Co-Katalysator nicht geeignet. Die P25 Partikel werden von **43** so abgeschirmt, dass keine Photonen absorbiert werden können oder Reaktanden die Oberfläche des TiO_2 erreichen können. In Abb. 3.33 sind die UV-Vis Spektren der nasschemisch hergestellten $GO_{EA}/P25$ **47** und **48** dargestellt. Die Komposite zeigen ebenfalls keine Aktivität. Auch hier findet unter UV-Strahlung keine Zersetzung von MO statt. REM, sowie EDX-Aufnahmen zeigen, dass die GO_{EA} **44** Partikel in den Komposite **47** und **48**, vollständig mit P25 beschichtet sind (Abb. 3.21).

3. Planung und Resultate

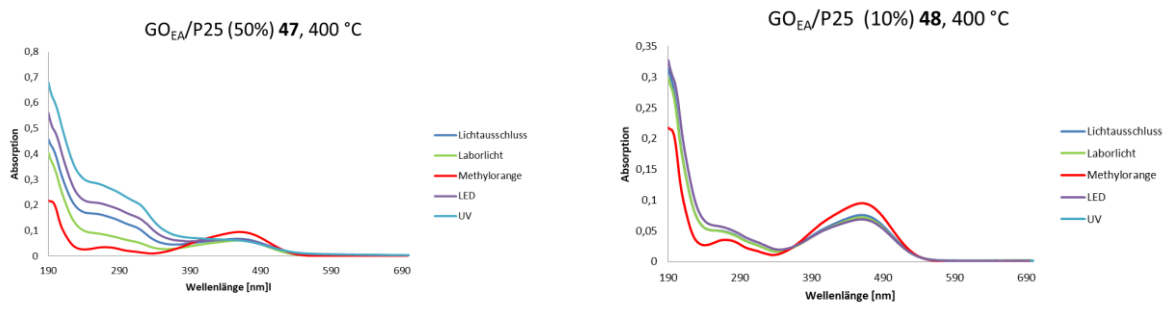


Abb. 3.33: Vergleich der UV/VIS-Spektren der nasschemisch hergestellten Komposite $\text{GO}_{\text{EA}}/\text{P25}$ **47** und **48**.

Das mit Ethoxyethanol funktionalisierte GO **44** weist eine hemmende Wirkung auf die Titandioxid Partikel. Im Gegensatz zu den Kompositen **45-46**, liegt das P25 in **47** und **48** frei zugänglich für die Lichtabsorption. Dennoch findet selbst unter UV-Einstrahlung keine Zersetzung von MO statt. Dies lässt vermuten, dass nicht nur der Katalysator, sondern auch der Sensibilisator im Reaktionsmedium frei zugänglich sein muss. Wird davon ausgegangen, dass GO **10** als temporärer Donor fungiert, muss das Elektronendefizit durch eine Akzeptorfunktion kompensiert werden. Die kovalente Verknüpfung und oder die H-Brücken zwischen den hydrophilen GO **44** und Titandioxid in **47** und **48** führen zu einer Hemmung der Redoxvorgänge an der Titandioxidoberfläche.^[278]

Zusammengefasst zeigen alle neu hergestellten heterogenen Katalysatoren unterschiedliche photokatalytische Eigenschaften. Die reinen Titandioxide P25, 545S und 1580S zeigten lediglich unter Verwendung von UV-Licht hohe Aktivitäten. Reines GO **10** zeigte dagegen gar keine photokatalytische Reaktivität. Es konnte erfolgreich gezeigt werden, dass alle neu hergestellten Komposite aus Titandioxid und Graphenoxid **10** aktiver als reines Titandioxid sind. Wenn die Komposite thermisch bei 400 °C behandelt wurden, war die Aktivität am höchsten. Die Zersetzung von MO findet unter Verwendung der Hybride schon bei langwelligerem Licht statt (20 W, 400-700 nm). Gleichzeitig konnte festgestellt werden, dass die löslichen nasschemisch hergestellten Graphenderivate **43** und **44** für die heterogene Katalyse nicht geeignet sind. Sowohl P25, als auch der verwendete Sensibilisator muss im Reaktionsmedium frei zugänglich sein. Diffusionsprozesse der aktiven Spezies im Titandioxid dürfen nicht blockiert werden. Gleichzeitig darf die Konzentration an GO **10** nicht zu hoch sein, da sonst die Absorptionsprozesse durch Streuung gehemmt werden. Weiterhin diene die Zersetzung von Methylorange als Optimierungsreaktion. Für $\text{GO}/\text{P25}$ zeigte das mit 2-wt% umgesetzte Hybrid **30** die höchste Aktivität. Unter Verwendung von

3. Planung und Resultate

Laborlicht konnte ein Zerfall von Methylorange nachgewiesen werden. Die mit Siliciumdioxid versetzten Hybride zeigten beide jeweils bei 50-wt% und 10-wt% eine hohe Katalysatoraktivität.

3.3.2.2 Photokatalytische Aktivität der heterogenen Katalysatoren basierend auf Hum-GO 8

Basierend auf den Ergebnissen aus der oxidativen Zersetzung von Methylorange wurden unter optimierten Synthesebedingungen weitere Komposite hergestellt (Tab. 3.8). Da die höchsten Aktivitäten mit 50-wt% und 2-wt% GO 10/P25 beobachtet werden konnten, wurden die weiteren Hum-GO/P25 Komposite analog hergestellt.

Tab. 3.8: Bei 400 °C unter N₂-Atmosphäre hergestellte Kompositen.

Komposite	wt%	Zusammensetzung	Methode
39	50	Hum-GO 8/P25	mechanisch, 400 °C
40	2	Hum-GO 8/P25	mechanisch, 400 °C
59	2	Hum-GO 8/P25	nasschemisch, 400 °C
60	50	Hum-GO 8/P25	mechanisch
61	2	Hum-GO 8/P25	nasschemisch

Obwohl eine hohe photokatalytische Aktivität bei den TiO₂/SiO₂ Kompositen nachgewiesen werden konnte, ist diese im Vergleich zu GO 10/P25 geringer. TiO₂/SiO₂ Komposite werden aufgrund ihrer einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften häufig als Katalysatoren verwendet. Durch den Größenquantisierungseffekt wird in Titan-Silizium Hybriden die Bandlückenenergie verringert und die Lichtabsorption in einen langwelligeren Spektralbereich verschoben.^[279] Darüber hinaus besitzen die Hybride einen hohen aciden Charakter.^[280] Die zusätzliche Kombination mit GO 10 als Sensibilisator bietet eine vielversprechende Alternative zu gängigen zwei-Komponenten Kompositen. Die höchsten

3. Planung und Resultate

Aktivitäten wurden bei 50-wt% und 10-wt% GO **10** bezogen auf 545S und 1580S gemessen. Verglichen mit 2-wt% GO/P25 **30** war die Reaktivität jedoch geringer. Für die Charakterisierung und Untersuchung weiterer Katalysereaktionen wurden daher aus der ersten Versuchsreihe lediglich die Komposite **30**, **31**, **32**, **35** und **36** weiter verwendet.

Die 50-wt%, sowie 2-wt% Hum-GO Hybride wurden mechanisch und nasschemisch hergestellt (Tab. 3.8). Ziel ist der direkte Vergleich zwischen dem selbst hergestelltem GO **10** nach *Murakami et al.* und dem kommerziell erhältlichen Hum-GO **8**.^[233] Die beiden Graphenoxide sollten aufgrund ihres spezifischen Aufbaus unterschiedliche elektrochemische Eigenschaften aufweisen. Während GO **10** aus bis zu 12 Schichten aufgebaut ist, besteht Hum-GO **8** aus 2-6 Lagen. Darüber hinaus ist GO **10** nur selektiv an den Seiten mit Carbonsäuren funktionalisiert. Hum-GO **8** ist dagegen sowohl auf der Oberfläche, als auch an den Seiten oxidiert. Dabei treten neben der Carbonsäurefunktion auch Epoxy- und Hydroxylgruppen auf. Das Adsorptionsverhalten beider Graphenoxide ist signifikant verschieden. Dies ist auf die unterschiedlichen π - π -Wechselwirkungen, elektrostatischen Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen der beiden Graphenderivate zurückzuführen.^[281] In Kombination mit katalytisch aktiven Halbleitern ist zu erwarten, dass GO **10** eine höhere Effektivität aufweist. Das defektfrei konjugierte π -System minimiert die Rekombinationsrate der photogenerierten Elektronen-Loch-Paare. Auf der anderen Seite kann Hum-GO **8** über die vielen oxidativen Gruppen eine stärkere Verknüpfung mit Titandioxid eingehen.^[279] Über die hohe Anzahl an kovalenten Bindungen, wie z.B. Estergruppen, kann anschließend eine höhere Sensibilisierung stattfinden.

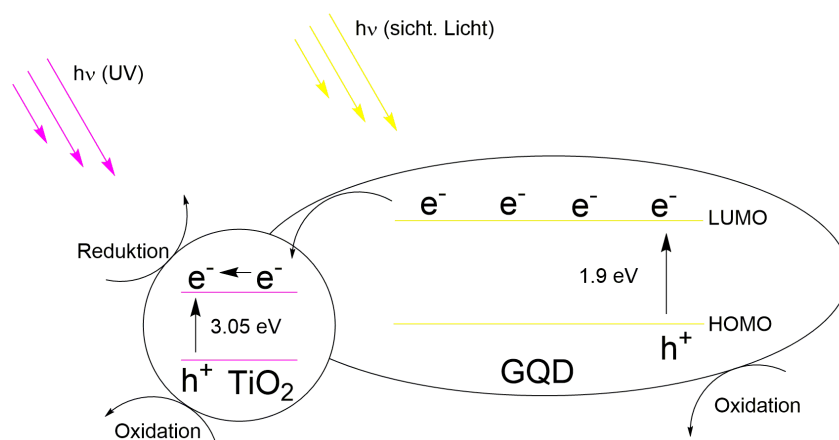


Abb. 3.34: Schematische Darstellung der photokatalytischen Sensibilisierung von kohlenstoffbasierten Nanomaterialien.

3. Planung und Resultate

Zur Veranschaulichung des Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 3.34 das Prinzip der Sensibilisierung schematisch dargestellt.^[279] GQD steht exemplarisch für alle graphenischen Nanomaterialien. An der Oberfläche des GQD/TiO₂-Komposits finden mehrere Redoxprozesse statt. Das kohlenstoffhaltige Nanomaterial dient dabei als e⁻-Donor und kann das leicht angeregte Elektron über SET in das Valenzband von TiO₂ übertragen. Auf diese Weise wird die Rekombinationsrate der Elektronen-Loch-Paare im TiO₂-Komposit verzögert und die Aktivität erhöht.^[282]

Für die Untersuchung der photokatalytischen Aktivität wurde zunächst die Reaktion in Abb. 3.35 gewählt. *Pal et al.* postulierten 2015 die erfolgreiche Reduktion von Dinitrobiphenyl **62** zu 2,2'-Azobiphenyl **63** (95 %) und 2,2'-Biphenyldiamin **64** (5 %).^[283] Der Arbeitskreis verwendete eine Dispersion aus Isopropanol (IPA) und TiO₂ (50 Vol%) in Gegenwart von UV-Licht. Die Produkte wurden nach 20 h durch rühren unter Schutzgasatmosphäre erhalten.

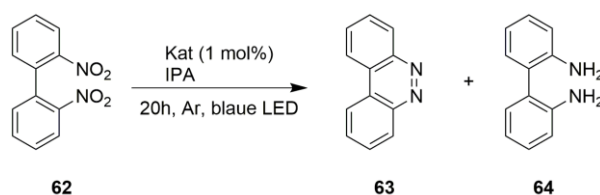


Abb. 3.35: Reduktion von Dinitrobiphenyl **62**.

Um einen direkten Vergleich des neuen Komposits auf die bereits bekannte Synthese zu erlangen, wurde lediglich die Lichtquelle verändert. Statt UV-Licht wurden blaue LEDs ($\lambda = 450\text{-}500\text{ nm}$) verwendet. Der Abstand zwischen Reaktionsmedium und Lichtquelle betrug 2 cm. Als Katalysator wurde 1 mol% GO/P25 **30** (2-wt%) eingesetzt. Nach 20 h rühren in Gegenwart von Argon konnte kein Umsatz nachgewiesen werden.

Eine der gängigsten Synthesen um die Aktivität neuer Katalysatoren zu prüfen, ist die reduktive Pinakol-Kupplung. In Gegenwart einer geeigneten Base und unter Schutzgas können sowohl homogene als auch heterogene Katalysatorsysteme untersucht werden. Erstmals wurde die Kupplungsreaktion von *Hanna et al.* im Jahre 1973 postuliert.^[284] Titantetrachlorid als starke Lewis-Säure reagiert dabei mit Zink zur aktiven Titandioxid-Spezies, welche wiederum reduzierend auf Carbonylverbindungen wirkt. Vorreiter in Hinblick auf ein heterogenes photokatalytisches System waren unter anderem

3. Planung und Resultate

Li et al. im Jahre 1992.^[285] In einer Suspension aus Isopropanol und Titandioxid wurde durch Bestrahlung mit UV-Licht (350 nm) Benzaldehyd **65** zu einem Gemisch aus Benzylalkohol, Aceton, Wasserstoff und Spuren an Hydrobenzoin **66** reduziert. In der homogenen Photokatalyse waren es *Sakurai et al.*, die durch Anwendung eines Photosensibilisators die Reduktion von Carbonylverbindungen prägten.^[286] Der Arbeitskreis verwendete $\text{Ir}(\text{bipy})_3^{2+}$ (bipy = 2,2'-bipyridin) als aktive Katalysatorspezies. Durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 450 nm wurde der Komplex angeregt. Anschließend fand über SET eine redoxkatalysierte Reduktion der Carbonylverbindung statt.^[287] Den Grundbaustein für die lichtinduzierte Pinakol-Kupplung lieferte die Paterno-Büchi-Reaktion.^[288] In einer photochemischen [2+2]-Cycloadditionen wird dabei eine Carbonylverbindung mit einem Olefin zu einem Oxetan umgesetzt.^[289] Unter Verwendung von UV-Licht werden die π -Elektronen des Olefins in den angeregten Zustand versetzt. Die Addition findet anschließend entweder über einen Triplett- oder Singulettzustand statt. Die Paterno-Büchi-Reaktion wurde 1909 von *Paterno et al.* entwickelt und 1954 von *Büchi et al.* analysiert und charakterisiert.^[290] *Schreiber et al.* veröffentlichten, basierend auf der Paterno-Büchi-Photocycloaddition, die erfolgreiche photoinduzierte Aldoladdition.^[291] Die Verwendung von Carbonylen als Ausgangsverbindung in einer photochemischen Reaktion reicht demnach bis in die Fünfzigerjahre zurück.

Um die Aktivität der Komposite zu evaluieren, wurde sich zunächst an die Vorschrift von *Rueping et al.* gehalten.^[287] Dieser veröffentlichte 2015 die Synthese von Hydrobenzoin **66** durch Reduktion von Benzaldehyd **65** (Abb. 3.36).

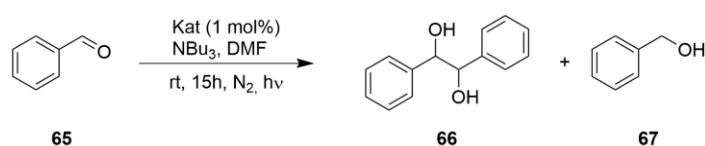


Abb. 3.36: Pinakol-Kupplung nach *Rueping et al.*^[287]

In der photoredoxkatalysierten Pinakol-Kupplung wurden Ketone sowie Aldehyde in Gegenwart von unterschiedlichen $[\text{Ir}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -Komplexen reduziert. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen zeigte, dass in Dimethylformamid (DMF) und Tributylamin (NBU_3) als Base die höchsten Umsätze beobachtet werden konnten. Nach 15 h Reaktionszeit konnte **66** mit einem Umsatz von 73 % erhalten werden. NMR-Analysen zeigten weiterhin, dass ein

3. Planung und Resultate

geringer Anteil auch zu Benzylalkohol **67** umgesetzt worden war. Basierend auf vorherigen Arbeiten postulierten *Rueping et al.* den in Abbildung 3.37 dargestellten Mechanismus.^[287,292,292]

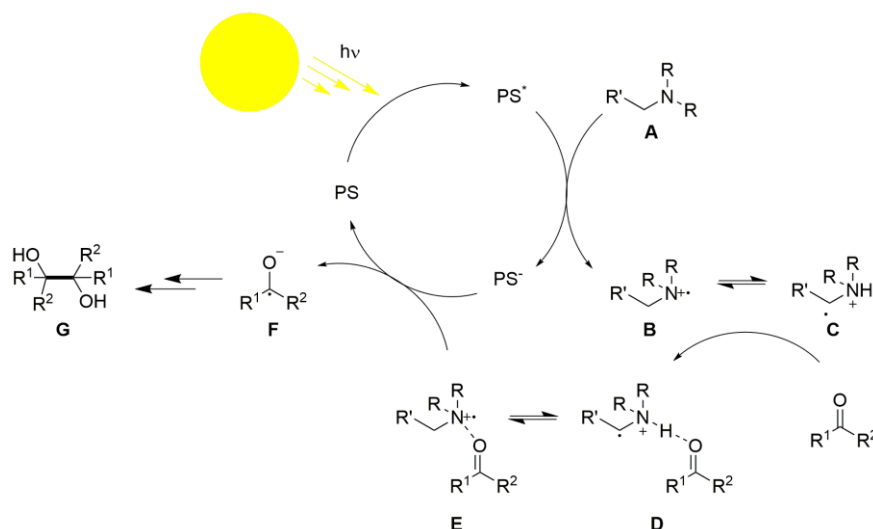


Abb. 3.37: Postulierter Reaktionsmechanismus nach *Rueping et al.*^[287]

In ausführlichen Untersuchungen wurde schon 2009 von *Stephenson et al.* festgestellt, dass tertiäre Amine in photokatalytischen Reaktionen als reduktive Quencher fungieren.^[293] Während der angeregte Photosensibilisator (PS^*) über SET reduziert wird (**A**), findet eine Oxidation von Amin zum kationischem Aminoradikal (**B**) statt.^[287] Laut *Beilstein et al.* wird dieser Reaktionsschritt im Katalysezyklus durch polare Lösungsmittel bevorzugt.^[294] Wobei Dimethylformamid (DMF) besonders gut geeignet ist.^[293] Darüber hinaus muss das Reduktionspotential des eingesetztenamins geringer sein, als das des Photosensibilisators. Hierfür kann mittels Cyclovoltammetrie das Redoxverhalten untersucht werden.^[294] Das gebildete Aminoradikal (**B**) liegt durch einen 1,2-Protonenwechsel im Gleichgewicht mit dem α -Aminoradikal (**C**).^[295] Beide Radikale sind in der Lage über entweder 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung (**E**) oder über Wasserstoffbrücken (**D**) mit dem eingesetzten Carbonyl zu interagieren.^[296,297] Welche Wechselwirkung bevorzugt stattfindet, ist von Substituenteneffekten und vom Ionisierungspotenzial der kationischen Spezies abhängig. Nach *Rueping et al.* kann durch Verwendung von spezifischen Donatoren die Bildung der Intermediate **D** und **E** gesteuert werden.^[287,298]

3. Planung und Resultate

Zheng *et al.* postulierten 2016 die Reduktion von Benzaldehyd **65** zu Hydrobenzoin **66** in Gegenwart von CNTs.^[299] In Abbildung 3.38 ist der postulierte Katalysezyklus schematisch dargestellt.

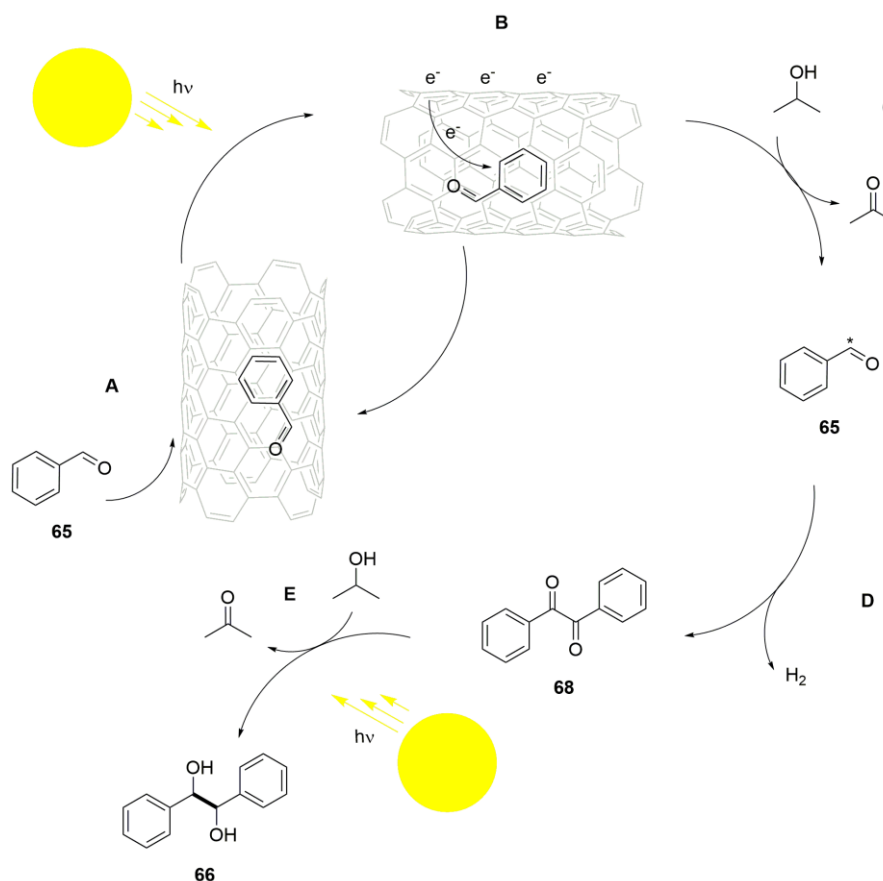


Abb. 3.38: Darstellung des heterogenen Katalysezyklus bei der Reduktion von Benzaldehyd nach Zheng *et al.*^[299]

Für die Reduktion von Benzaldehyd **65** zu Hydrobenzoin **66** wurde als Lösungsmittel ein Gemisch aus KOH und Isopropanol (0.1 mol/L^{-1}) verwendet. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ und Schutzgasatmosphäre (Ar) gerührt. Als Lichtquelle haben Zheng *et al.* Xenon-Lampen mit geeignetem Filter (300 W , 749 mW/cm^2 , $200\text{-}400 \text{ nm}$), sowie unterschiedliche LEDs (375 nm , 400 nm und 450 nm) verwendet.^[299] Es stellte sich heraus, dass die Reduktion zu Benzylalkohol **67** in Gegenwart von CNTs lichtunabhängig ist. Die Bildung von Hydrobenzoin **66** ist dagegen stark von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichts abhängig. Weiterhin fand der Arbeitskreis heraus, dass für die Bildung von **66** unter Verwendung von Kohlenstoffnanomaterialien mindestens eine Wellenlänge von 400 nm benötigt wird. Zum Vergleich wird für die Reduktion unter Verwendung von reinem

3. Planung und Resultate

Titandioxid mindestens eine Wellenlänge von 350 nm benötigt.^[285] Kohlenstoffnanomaterialien fungieren somit nicht nur als Sensibilisatoren, sondern können auch unter gewissen Reaktionsbedingungen als Katalysatoren eingesetzt werden. Die Verwendung von CNTs ist dabei energetisch günstiger als von reinem Titandioxid, da die Photokatalyse im nahen UV stattfindet.^[285] Weiterhin zeigten kinetische Messungen, dass zunächst vollständig Benzil **68** gebildet und anschließend zu Hydrobenzoin **66** reduziert wird.^[299] Basierend auf den Ergebnissen wurde anschließend der Zyklus aus Abb. 3.38 postuliert. Zunächst findet über π - π -Wechselwirkung eine Adsorption der benzyllischen Edukte **65** statt (**A**). Durch Absorption von Lichtquanten der Wellenlänge 400 nm werden Kohlenstoffradikale generiert (**B**). Gleichzeitig findet eine Oxidation von Isopropanol zu Aceton statt (**C**). Durch Dehydrierung des angeregten Benzaldehydradikals **65** entsteht über C-C-Kupplung Benzil **68** (**D**). Eine weitere Absorption von Photonen (400 nm) führt letztendlich zur Reduktion von **68** zu Hydrobenzoin **66**, während Isopropanol oxidiert wird (**E**).

Basierend auf den Ergebnissen von *Rueping et al.* und *Zheng et al.* wurden die neu hergestellten Komposite in der reduktiven Pinakol-Kupplung eingesetzt.^[287,299] Zunächst wurden einige Hybride in Gegenwart von Tributylamin und Acetonitril untersucht. Nach 15 h Rühren bei Raumtemperatur wurden lediglich Spuren an Hydrobenzoin **66** nachgewiesen (Tab. 3.9). Untersuchung der photokatalytischen Aktivität unter Verwendung unterschiedlicher Lichtquellen zeigte, dass der Absorptionsbereich der Kompositen im sichtbaren Bereich liegt. Während **35** unter Verwendung von UV keine Reaktivität zeigt, kann in Gegenwart von weißen LEDs (20W, 400-700 nm) Spuren von Hydrobenzoin **66** nachgewiesen werden.

Das NMR-Verhältnis bezieht sich auf die Anzahl der Protonen im NMR. Der Quotient aus Produkt und Edukt soll einen Überblick über den Umsatz geben. Ein NMR-Verhältnis von 0 bedeutet eine vollständige Umsetzung zum Produkt. Bei einem Verhältnis von 1 wurden genau 50 % umgesetzt. Dabei werden leichte Verunreinigungen nicht mit einberechnet. Zu Beginn der Synthesepaltung wurde noch säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyclohexan/EtOAc, 10 : 3). Es stellte sich jedoch heraus, dass der Produktverlust in Relation zur Aufreinigung, zu hoch ist. Für die Auswertung der katalytischen Aktivität reicht die alternative Reinigung durch mehrfaches Waschen mit Wasser, gesättigter NaCl-Lösung, sowie Extraktion mit Chloroform aus. Abbildung 3.39 zeigt das ¹H-NMR nach der vollständigen Umsetzung von Benzaldehyd **65** zu Benzylalkohol **67** in Gegenwart von blauen

3. Planung und Resultate

LEDs. Das Spektrum dient als Maß einer leichten Verunreinigung. Im Bereich von 0-4 ppm sind die Spuren der Nebenprodukte zu sehen. Im Vergleich zum Produkt sind die Intensitäten vernachlässigbar klein.

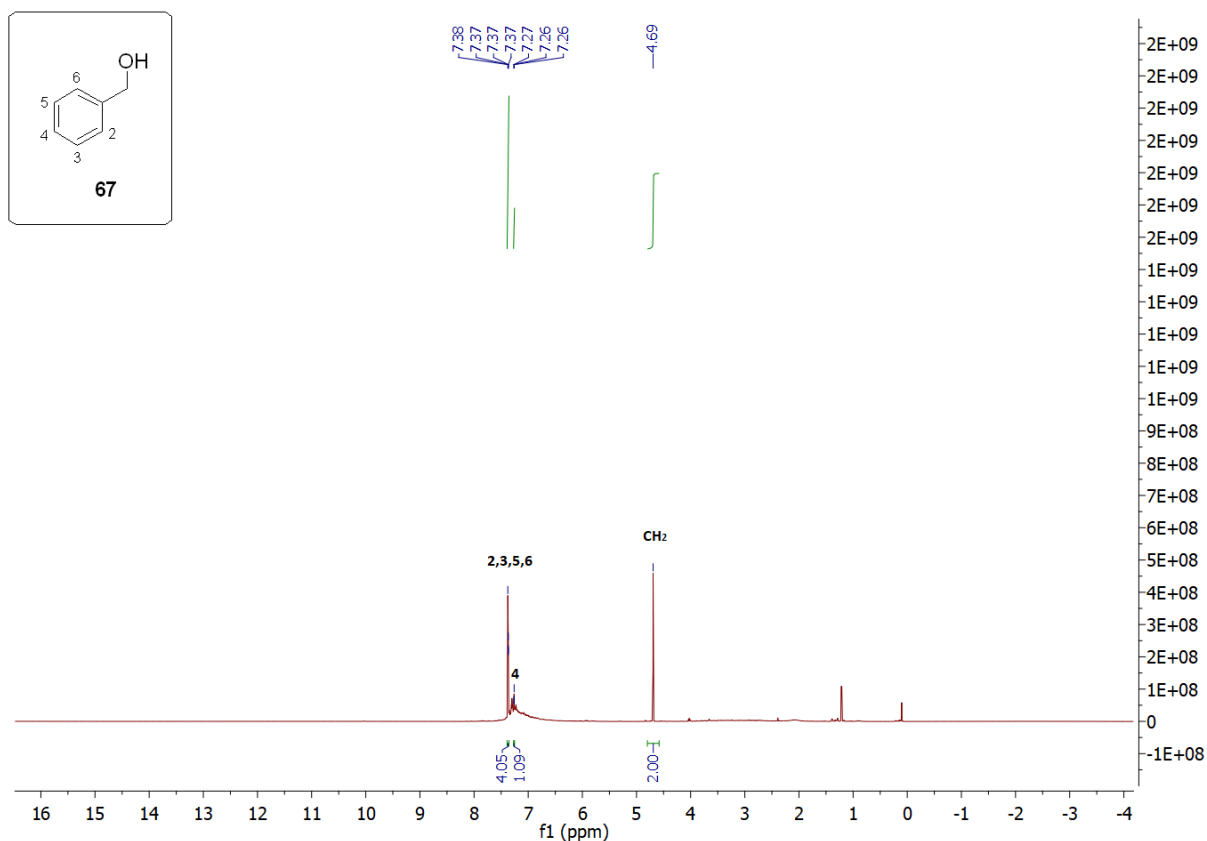


Abb. 3.39: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) der Pinakol-Kupplung nach vollständiger Umsetzung zu Benzylalkohol **67**, gemessen in deuteriertem Chloroform.

In Tabelle 3.9 ist weiterhin zu erkennen, dass $\text{GO}_{\text{DA}}/\text{P25}$ (10-wt%) **46** keine Reaktivität zeigt. Dies deckt sich mit dem Ergebnis aus der Zersetzung von Methylorange. Für eine photokatalytische Aktivität muss sowohl der Sensibilisator als auch der Halbleiter-Katalysator für die Lichtabsorption frei zugänglich sein. Unerwarteterweise hat sich herausgestellt, dass das Komposit $\text{GO } 10/1580\text{S}$ (50-wt%) **35** in Gegenwart von UV-Licht keine Reaktivität zeigt. Reines $\text{GO } 10$ ist wiederum im nahen UV-Bereich aktiv. Die Titandioxide sind dagegen nur im UV-Bereich aktiv. Kombination beider zum Hybrid **35** zeigt in der Pinakol-Kupplung ein Umsatz von 13 % im sichtbaren Bereich. Damit konnte erfolgreich gezeigt werden, dass die Synthese der Hybride eine Verschiebung des Absorbtionsbereichs bewirkt hat. Die Komposite zeigen photokatalytische Reaktivität im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums. Da bis auf

3. Planung und Resultate

Spuren von Hydrobenzoin **66** sonst keine weiteren Reduktionsprodukte isoliert werden konnten, können keine direkten Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus gezogen werden. Um die Eigenschaften der neuen Hybride weiter zu charakterisieren und höhere Ausbeuten zu erzielen, wurde für die weiteren Reaktionen zunächst die Reaktionsbedingungen von *Rueping et al.* nicht weiter verwendet.^[287]

Tab. 3.9: Lichteinfluss auf die Katalysatoren in der heterogenen Pinakol-Kupplung.

Katalysator	Lichtquelle	Temperatur	Produkt	NMR-Verhältnis	Ausbeute
GO 10/1580S (50-wt%) 35	LED (20W, 400-700 nm)	rt	HB, B	0.13	Spuren
GO 10/1580S (10-wt%) 36	LED (20W, 400-700 nm)	rt	HB, B	0.10	Spuren
GO 10/1580S (50-wt%) 35	UV (366 nm)	rt	KR	-	-
GO 10	nahes UV (390-400 nm)	rt	HB, B	0.18	Spuren
GO 10/P25 (50-wt%) 27	LED (20W, 400-700 nm)	rt	HB, B	0.03	Spuren
GO _{DA} /P25 (10-wt%) 46	LED (20W, 400-700 nm)	rt	KR	-	-

Reaktionszeit beträgt jeweils 15 h. B = Benzaldehyd **65**, HB = Hydrobenzoin **66**, BA = Benzylalkohol **67**, BE = Benzil **68**, Produkt/Edukt = NMR-Verhältnis (0 entspricht 100 % Umsatz), sowie KR = keine Reaktion.

Stattdessen wurden die Reaktionsbedingungen mehr denen von *Zheng et al.* angepasst.^[299] Dabei fand die Reaktion vollständig unter Schutzgasatmosphäre statt. In einer generellen Synthese wurden 10 mg des heterogenen Katalysators in einem Gemisch aus 10 mL KOH/Isopropanol (0.1 mol/L⁻¹) suspendiert. Das Lösungsmittelgemisch wurde zuvor entgast und trocken gelagert. Anschließend wurde frisch destillierter Benzaldehyd **65** (über N₂) zu der Reaktion hinzugegeben und 15 h bei 75 C gerührt. Als Lichtquelle wurden weiße LEDs (20 W, 400-700 nm), blaue LEDs (45 W, 450-500 nm), Halogen (400 W, 400-700 nm), nahes UV (390-400 nm) und UV (254 nm, 366 nm) verwendet. In Tab. 3.10 wurden zunächst die reinen nicht thermisch behandelten Materialien auf katalytische Aktivität untersucht. Im

3. Planung und Resultate

Vergleich zur vorherigen Untersuchung, findet in Gegenwart von KOH und Isopropanol keine Pinakol-Kupplung statt. In allen Reaktionen wurde Benzaldehyd **65** vollständig zu Benzylalkohol **67** reduziert. Gleichzeitig fand in einigen Fällen eine Aldol-Reaktion zu *trans, trans*-Dibenzylidenacetone **69** (DBA) statt (Abb. 3.40).

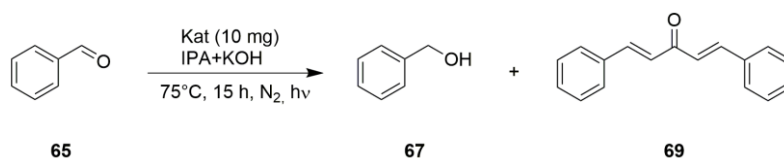


Abb. 3.40: Reduktion von Benzaldehyd **65** in Gegenwart von unterschiedlichen heterogenen Katalysatoren.

Eine Aldol-Reaktion in Gegenwart von Isopropanol bestätigt den Katalysezyklus nach *Zheng et al.* in Abb. 3.38.^[299] Unter redoxaktiver Photokatalyse findet eine Oxidation von Isopropanol zu Aceton statt. Anschließend reagiert das gebildete Aceton sowie nicht adsorbiertes Benzaldehyd **65** teilweise zum Aldol-Produkt **69**. *Albrecht et al.* postulierten 2015 ähnliche Beobachtungen.^[300] In Gegenwart von Rh(III)-Komplexen in einer Lösung aus KOH in Isopropanol wurden unterschiedliche Aldehyde und Ketone reduziert. Gleichzeitig konnte in einigen Reaktionen als Nebenprodukt **69** nachgewiesen werden. Laut *Dhar et al.* katalysieren graphitische Komposite die Aldolkondensation zwischen Aldehyden und Aceton.^[301] Sie veröffentlichten 2018 die erfolgreiche Umsetzung von Aceton und Benzaldehyd **65** zu DBA **69**. In Gegenwart von MnFe_2O_4 /Graphite-Nitride als Katalysator, konnten bei 70 °C Ausbeuten von bis zu 92 % erzielt werden. Die optimale Reaktionsdauer betrug dabei 2 h. Im Gegensatz zur Standard-Aldolreaktion findet die Synthese nach *Dhar et al.* in Abwesenheit einer Base statt.^[301,302] Die Katalyse erfolgt ausschließlich über das Komposite, welche Lewis-Säure-Zentren haben.

Um einen Überblick über die Aktivität der neuen Komposite zu erhalten, wurden zunächst die einzelnen Komponenten in der Reduktion von Benzaldehyd **65** untersucht (Tab. 3.10). Darüber hinaus wurde der Lichteinfluss untersucht und an die gewünschten Reaktionsbedingungen angepasst. Generell findet die Reduktion auch ohne Photokatalysator, sprich basenkatalysiert, statt. Dies wird vor allem deutlich, wenn durch das Entfernen der Base keine Reaktion stattfindet. Auffällig ist, dass auch basenkatalysiert eine Lichtabhängigkeit vorhanden ist. Unter Verwendung von UV-Licht (254 nm) und blauen

3. Planung und Resultate

LEDs (450-500) wurden Ausbeuten von ca. 50 % erhalten. Besonders schlecht funktioniert die direkte Photolyse in Gegenwart von sichtbarem Licht (400-700 nm) mit einer Ausbeute von nur 14 %. Die Verteilung ähnelt einer Gaußschen Glockenkurve, in der das Maximum mit einer Ausbeute von 88 % bei einer Wellenlänge von 395 nm erreicht wurde (Abb. 3.41). In Abwesenheit von Licht sinkt die Ausbeute auf 37 %. Die Lichtabhängigkeit der gewählten Reaktion ist ideal, um die Aktivität der neuen Komposite zu überprüfen und charakterisieren.

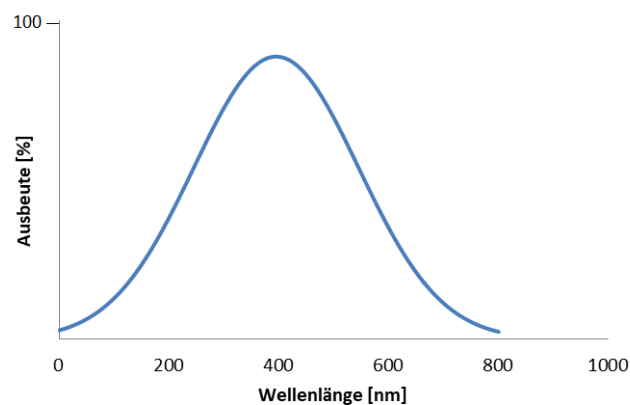


Abb. 3.41: Schematische Darstellung der Umsatzverteilung. Ausbeute in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge in [nm].

Die einzelnen unbehandelten Komponenten wurden daher zu Beginn in Gegenwart von 390-400 nm untersucht und miteinander verglichen (Tab. 3.10). Zunächst sollte geprüft werden, ob in Gegenwart der heterogenen Materialien eine höhere Reaktivität und Selektivität vorhanden ist. Darüber hinaus sollte untersucht werden, unter welchen Bedingungen selektiv nur ein Produkt gebildet wird. Wie in Tab. 3.10 zu sehen ist, führen die reinen Titandioxide sowie das GO **10** lediglich zum Reduktionsprodukt **65**. Die Ausbeuten liegen alle in einem Intervall von 80-100 %, wobei in Gegenwart von 1580S die 100 % erreicht wurden. Reines GO **10** führt zu einer schlechteren Aktivität. Wie auch bei der Zersetzung von Methylorange sind hier die Streueffekte zu hoch, sodass die Photonen nicht optimal absorbiert werden können (siehe Abb. 3.27).

3. Planung und Resultate

Tab. 3.10: Charakterisierung und Optimierung der Reaktivität.

Katalysator	Lichtquelle	Temperatur	Produkt	Ausbeute
GO 10	nahes UV (390-400 nm)	75 °C	BA	79 %
545S	nahes UV (390-400 nm)	75 °C	BA	97 %
1580S	nahes UV (390-400 nm)	75 °C	BA	100 %
P25	nahes UV (390-400 nm)	75 °C	BA	93 %
-	UV (254 nm)	75 °C	BA	43 %
-	nahes UV (390-400 nm)	75 °C	BA	88 %
-	blaue LED (450-500 nm)	75 °C	BA	54 %
-	LED (20W, 400-700 nm)	75 °C	BA	14 %
-	dunkel	75 °C	BA	37 %
-	dunkel	rt	BA DBA	1 % 17 %
-	LED (20W, 400-700 nm)	rt	BA DBA	1 % 12 %
- ^{a)}	LED (20W, 400-700 nm)	75 °C	BA DBA	13 % 38 %
- ^{b)}	LED (20W, 400-700 nm)	75 °C	BA	0 %

Reaktionszeit beträgt jeweils 15 h bei 75 °C. Katalysatormenge entspricht 10-wt% (10 mg).
BA = Benzylalkohol **67**, DBA = Dibenzylidenaceton **69**. a) Keine Schutzgas. b) ohne Base.

Um zu untersuchen, inwiefern die Temperatur Einfluss auf die Reaktion nimmt, wurden zwei weitere Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei wurde deutlich, dass eine Reduktion zu Benzylalkohol **67** nur bei erhöhter Temperatur stattfindet. Bei Raumtemperatur wird bevorzugt das Aldol-Produkt **69** gebildet. Weiterhin ist die Bildung von DBA **69** lichtunabhängig. Die Ausbeuten in Dunkelheit sowie unter Verwendung von LEDs sind nahezu identisch. Ohne Schutzgas ist die Bildung an DBA **69** mit 38 % am höchsten. Dies

3. Planung und Resultate

bestätigt, dass zunächst das Isopropanol oxidiert werden muss. Die Anwesenheit von Sauerstoff fördert die basenkatalysierte Oxidation von Isopropanol zu Aceton. Darüber hinaus ist die Bildung von Benzylalkohol **67** thermodynamisch kontrolliert. Sobald eine gewisse Aktivierungsenergie überschritten wird, wird bevorzugt das thermodynamisch stabilere Produkt **67** gebildet. Die Bildung von DBA **69** ist dagegen kinetisch kontrolliert.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Lichtabhängigkeit von Hum-GO **8**, GO **10** und P25 untersucht und miteinander verglichen (Tab. 3.11). Hum-GO **8** liefert selektiv nur das Aldol-Produkt **69**. Mit 18 % Ausbeute wurde in Gegenwart von weißen LEDs (400-700 nm) die höchste Ausbeute erzielt. Mit reinem Hum-GO **8** kann selektiv nur DBA **69** synthetisiert werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass Hum-GO **8** photokatalytisch nicht aktiv ist. GO **10** und P25 zeigen dagegen eine hohe Aktivität. Selektiv wurde nur zu Benzylalkohol **67** reduziert. Die höchste Aktivität zeigt P25 wie zu erwarten im nahen UV-Bereich.^[303] Die Ausbeute in Gegenwart von weißen LEDs mit 84 % ist dabei ebenfalls sehr hoch. Dies liegt an der Schnittstelle bei 400 nm. Auch wenn das Spektrum von weißen LEDs das Intensitätsmaximum im hochwelligen Bereich hat, reicht bei einer 20 W LED die Energie zum Anregen von Carbonylen aus.

Tab. 3.11: Reaktivität anhand der erhaltenen Ausbeuten der einzelnen Komponenten, in der heterogenen Reduktion von Benzaldehyd **65**.

Katalysator	LED (400-700 nm)	nahes UV (390-400 nm)	UV (254 nm)
Hum-GO 8	DBA (18 %)	DBA (7 %)	DBA (16 %)
GO 10	BA (81 %)	BA (79 %)	-
P25	BA (84 %)	BA (93 %)	BA (70 %)

Reaktionszeit beträgt jeweils 15 h bei 75 °C. Katalysatormenge entspricht 10-wt% (10 mg).
BA = Benzylalkohol **67**, DBA = Dibenzylidenacetone **69**, sowie KR = keine Reaktion.

Um das katalytische Verhalten von reinem Hum-GO **8** näher zu definieren, wurden zusätzlich einige Kontrollreaktionen gemacht. Das Ergebnis ist in Tabelle 3.12 aufgelistet. Daraus wird

3. Planung und Resultate

ersichtlich, dass der saure Charakter von Hum-GO **8** einen erheblichen Einfluss auf die Katalyse hat. Alle Reaktionen wurden unter Schutzgas durchgeführt. Die Oxidation zur Benzoesäure **70** erfolgt daher ausschließlich durch Hum-GO **8**. In Gegenwart von 50-wt% **8** und ohne Base wurde 20 % Benzoesäure **70** erhalten. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass unter Absorption von sichtbarem Licht Benzylalkohol **67** in geringen Mengen synthetisiert wurde. Die Kontrollreaktion bestätigt, dass das Hum-GO **8** sowohl reduzierend als auch oxidierend wirken kann. Als redoxaktiver Katalysator kann in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen, der Katalyseverlauf gesteuert werden.

Tab. 3.12: Kontrollreaktion zur Aktivität von Hum-GO **8**.

Bedingung	Ausbeute BA 67	Ausbeute DBA 69	Ausbeute BS 70
Laborlicht	7 %	12 %	-
LED (400-700 nm), 36 h	4 %	29 %	-
rt	0.1 %	5 %	-
20 mg Katalysator	-	-	5 %
5 mg Katalysator	8 %	26 %	-
Ohne Base (KOH)	-	-	10 %
Ohne Base 50 mg Katalysator	-	-	19 %
NEt₃ statt KOH	-	-	3 %

Reaktionszeit beträgt jeweils 15 h bei 75 °C. Katalysatormenge entspricht 10-wt% (10 mg). Als Lichtquelle wurden LEDs (400-700 nm) verwendet. BA = Benzylalkohol **67**, DBA = Dibenzylidenaceton **69**, BS = Benzoesäure **70**, sowie KR = keine Reaktion.

3. Planung und Resultate

Da Hum-GO **8** in der Reduktion von Benzaldehyd **65** selbst nicht photokatalytisch aktiv ist, wurden anschließend alle Hum-GO **8**/P25-Komposite in Abhängigkeit von Licht untersucht. Weiterhin wurde analysiert, inwiefern die Herstellungsmethode Einfluss auf die Reaktivität der Komposite nimmt. Hierfür wurde sowohl der Unterschied zwischen nicht-thermisch und thermisch behandelten, sowie zwischen mechanisch und nasschemisch hergestellten Hybriden untersucht (Tab. 3.13).

Tab. 3.13: Einfluss der Herstellungsmethode auf die photokatalytische Aktivität.

Katalysator	LED (400-700 nm)	nahes UV (390-400 nm)	UV (254 nm)	Laborlicht
Hum-GO 8 /P25 39 50-wt%, mechanisch 400 °C	BA (91 %)	BA (99 %)	BA (34 %)	BA (71 %)
Hum-GO 8 /P25 40 2-wt%, mechanisch 400 °C	BA (98 %)	BA (88 %)	BA (58 %)	BA (12 %)
Hum-GO 8 /P25 59 2-wt%, nasschem. 400 °C	BA (34 %)	BA (100 %)	BA (82 %)	BA (89 %)
Hum-GO 8 /P25 60 50-wt%, mechanisch	DBA (40 %) BA (9 %)	DBA (28 %) BA (28 %)	-	-
Hum-GO 8 /P25 71 2-wt%, mechanisch	BA (86 %)	BA (94 %)	DBA (22 %) BA (59 %)	-
Hum-GO 8 /P25 61 2-wt%, nasschem.	BA (81 %)	-	DBA (16 %) BA (60 %)	-

Reaktionszeit beträgt jeweils 15 h bei 75 °C. Katalysatormenge entspricht 10-wt% (10 mg). Als Lichtquelle wurden LEDs (400-700 nm) verwendet. BA = Benzylalkohol **67**, DBA = Dibenzylidenaceton **69**, BS = Benzoessäure **70**, sowie KR = keine Reaktion.

Auch hier ist zu erkennen, dass alle Komposite ihr Absorptionsmaximum bei 400 nm haben. Gleichzeitig sinkt die Reaktivität in Gegenwart von UV-Licht und Laborlicht. Weiterhin ist festzustellen, dass die thermisch behandelten Komposite alle selektiv die Reduktion zu Benzaldehyd **65** katalysieren. Nicht thermisch behandelte Komposite **60**, **61** und **71** zeigen ein Mischergebnis aus den einzelnen Komponenten (Tab. 3.11). Reines P25 reduziert, während

3. Planung und Resultate

reines Hum-GO **8** selektiv nur das Aldol-Produkt **69** liefert. Je mehr P25 in den Kompositen vorhanden ist, desto größer ist die Ausbeute durch Reduktion. Je mehr Hum-GO **8** vorhanden ist, desto größer ist der oxidierende Anteil. Isopropanol wird zu Aceton oxidiert wodurch die Bildung von DBA **69** begünstigt wird. Nachdem die Komposite thermisch behandelt worden waren, wurde lediglich selektiv das Reduktionsprodukt **65** gebildet. Dies bedeutet, dass die aktive Spezies in der Aldolreaktion die hydrophilen Gruppen des Hum-Go **8** sind. Der stark acide Charakter von Hum-GO **8** geht durch die thermische Behandlung verloren. Der Vergleich von **39** und **60**, zeigt eindeutig, dass bei der Behandlung mit 400 °C, die chemischen Eigenschaften der Komposite verändert wurden. Ein direkter Vergleich zwischen LED- und UV-Bestrahlung zeigt ein ideales reziprokes Verhalten. Sind die Ausbeuten in Gegenwart von LED-Licht hoch, wurde bei Bestrahlung mit UV-Licht eine geringe Ausbeute erhalten und umgekehrt.

Tab. 3.14: Für den Katalysezyklus relevante Synthesergebnisse.

Katalysator	LED	LED	dunkel
	(400-700 nm)	(400-700 nm)	
	15 h	1 h	
Hum-GO 8 /P25 40 2-wt%, mechanisch 400 °C	BA (98 %)	DBA (38 %) BA (9 %)	-
Hum-GO 8	DBA (18 %)	-	-
Hum-GO 8 /P25 60 50-wt%, mechanisch	DBA (40 %) BA (9 %)	-	-
-	-	-	BA (37 %)
- ^{a)}	-	-	DBA (17 %) BA (1 %)
- ^{b)}	-	-	DBA (38 %) BA (13 %)

Durchgeführt bei 75 °C. BA = Benzylalkohol **67**, DBA = Dibenzylidenacetone **69**. **a)** bei Raumtemperatur. **b)** Ohne Schutzgas.

3. Planung und Resultate

Zusammengefasst konnte erfolgreich gezeigt werden, dass heterogene Katalysatoren aus Titandioxid und oxidiertem Graphen unter Lichteinfluss hohe Reaktivitäten aufweisen. Während P25 und GO **10** schon als einzelne unbehandelte Komponenten photokatalytisch aktiv sind, ist Hum-GO **8** erst in Kombination mit Titandioxid reaktiv. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass thermisch behandelte Komposite selektiver sind als unbehandelte. Weiterhin decken sich die Resultate mit den kürzlich postulierten Ergebnissen von *Dhar et al.*^[299,301] Diese setzten Aceton (5 mmol), Benzaldehyd (10 mmol) und einen heterogenen Katalysator (10 mol%) 2 h bei 70 °C um und erhielten dadurch DBA **69** in Ausbeuten von bis zu 96 %. In Tab. 3.14 sind die für den Katalysezyklus relevanten Daten zusammengefasst. Kombiniert mit dem Katalysezyklus von *Zhang et al.* ergibt sich der in Abb. 3.42 dargestellte Reaktionsmechanismus.^[299]

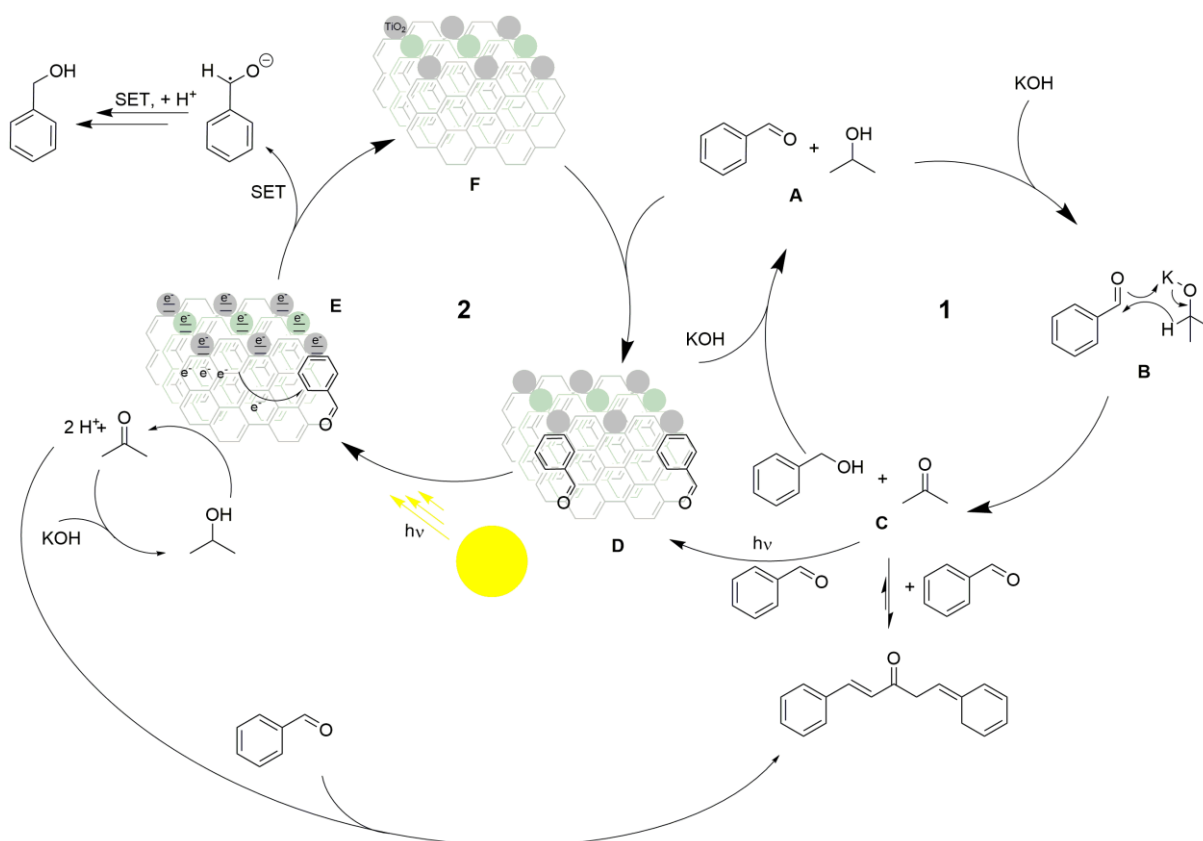


Abb. 3.42: Photokatalytischer Reaktionszyklus unter Verwendung der neu synthetisierten Hybridmaterialien. Exemplarisch am Beispiel von Benzaldehyd **65** dargestellt.

Der postulierte Reaktionsmechanismus aus Abb. 3.42 setzt sich aus einem lichtun- (**1**) und lichtabhängigen (**2**) Reaktionszyklus zusammen. Der lichtunabhängige Katalysezyklus **1** ist

3. Planung und Resultate

basenkatalysiert. Benzaldehyd **65** und Isopropanol reagieren in einer Meerwein-Penndorf-Werley Reduktion zu einem sechsgliedrigen Übergangszustand **B**.^[304] Durch eine Hydridübertragung wird Benzylalkohol **67** und Aceton gebildet (**C**). Anschließende Claisen-Schmidt Kondensation mit 2 eq. nichtumgesetzten Benzaldehyd **65** führen zum Aldol-Produkt DBA **69**.^[305] Es handelt sich dabei um eine reversible Reaktion die in beide Richtungen basenkatalysiert abläuft. Der vollständige Zyklus **1** läuft in einem thermodynamischen Gleichgewicht ab. Die Tatsache, dass in Gegenwart von Hum-GO **8** selektiv nur das C-C Kreuzprodukt **69** gebildet wurde, bedeutet, dass der acide Charakter von **8** die Bildung von DBA **69** begünstigt. Durch Zugabe eines heterogenen Photokatalysators läuft zusätzlich zum Zyklus **1** ein weiterer Pfad ab. Zunächst wird Benzaldehyd **65** auf der Oberfläche des Graphenoxids über π - π -Wechselwirkung und/oder H-Brücken adsorbiert (**D**). Anschließend wurden durch Absorption von Lichtquanten die Elektronen im Katalysator angeregt.^[306] Das graphenische Material dient sowohl als Sensibilisator für Titandioxid als auch als Elektronentransporter (**E**).^[307] Während im letzten Katalyseschritt Benzaldehyd **65** zu Benzylalkohol **67** reduziert wird, findet gleichzeitig die Oxidation von Isopropanol zu Aceton statt.^[285,308] Aus Tabelle 3.14 geht hervor, dass in Gegenwart des Komposites **40** nach 1 h Reaktionszeit bevorzugt DBA **69** gebildet wurde. Nach 15 h bei gleichen Reaktionsbedingungen wurde selektiv nur noch das Reduktionsprodukt **67** gebildet. Daraus resultiert, dass in Gegenwart von heterogenen Katalysatoren zunächst das kinetisch kontrollierte Produkt DBA **69** hergestellt wird. In Gegenwart von Licht mit geeigneter Wellenlänge wird anschließend der thermodynamisch stabilere Benzylalkohol **65** synthetisiert. Gleichzeitig wird die Rückreaktion durch den Verbrauch der Base gehemmt. Wird statt KOH NEt_3 als Base verwendet, findet unter gleichen Reaktionsbedingungen keine Reaktion statt (Tab. 3.12).^[285]

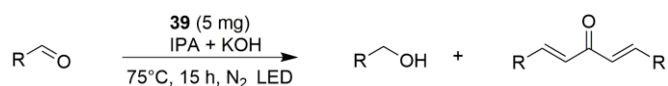



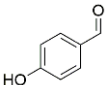
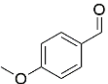

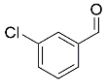
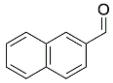
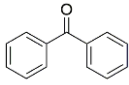
Abb. 3.43: Generelle Synthesebedingungen zur Untersuchung der Reaktivität.

In Abb. 3.43 ist die generelle Reaktionsgleichung der photokatalytischen Reduktion von Aldehyden abgebildet. Unter Verwendung von Hum-GO **8**/P25 **39** (50-wt%, mechanisch 400 °C) soll weiterhin die Reaktivität und Selektivität in Hinblick auf Substituenteneffekte

3. Planung und Resultate

untersucht werden. Wie in Tab. 3.15 zu sehen ist, haben die Substituenten einen erheblichen Einfluss auf die Reaktivität.

Tab. 3.15: Untersuchung der Aktivität unter Verwendung von unterschiedlichen Carbonyl-Derivaten.

Edukt	Aldol [Ausbeute]	Reduktion [Ausbeute]
 65	69 (26 %)	67 (8 %)
 72	KR	KR
 73	78 (15 %)	79 (13 %)
 74	-	80 (100 %)
 75	-	81 (52 %)
 76	82 (36 %)	83 (46 %)
 77	-	84 (1 %)

Reaktionszeit betrug 15 h bei 75 °C unter N₂-Atmosphäre. KR = keine Reaktion, sowie - = kein Umsatz.

Substituenten mit einem starken + I-Effekt erhöhen die Reaktivität des lichtabhängigen photokatalytischen Reaktionszyklus (2). Eine Hydroxylgruppe in *para*-Position wirkt dagegen desaktivierend. Mit einem – I-Effekt an beiden Seiten des aromatischen Systems in 72 findet keine Reaktion statt. Die Hydroxylgruppe führt zusätzlich zu einem starken + M-Effekt und die Carbonylfunktion zu einem – M-Effekt. In dieser Kombination ist

3. Planung und Resultate

4-Hydroxybenzaldehyd **72** für katalytische Reaktionen zu unreaktiv. Die Methoxygruppe in **73** zeigt dagegen geringe Aktivität in der lichtunabhängigen basenkatalysierten Reaktion. In Gegenwart von Substituenten, die als Elektronendonoren fungieren, finden beide Katalysezyklen statt. Halogene und Methoxygruppe führen selektiv zum Reduktionsprodukt. Die Reaktivität ist nicht abhängig von der Position der Zweitsubstituenten. Auch in *meta*-Position wird selektiv das Reduktionsprodukt gebildet. Weiterhin zeigt sich, dass die Reaktion für Ketone mit sperrigen Substituenten nicht geeignet ist. Reduktion von Benzophenon **77** führte lediglich zu 1 % Ausbeute. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen bezogen auf die Verwendung von Ketonen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.^[309]

In einer weiteren Versuchsreihe sollte die Untersuchung der katalytischen Aktivität in Gegenwart von tertiären Aminen ein weiteres Mal aufgegriffen werden. Hierfür wurden die Komposite aus Tab. 3.5 getestet. Alle Hybride **49-56** wurden nasschemisch durch Dispergieren in Methanol hergestellt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die so erhaltenen Komposite wurden nicht weiter behandelt und direkt in der reduktiven Pinakol-Kupplung getestet. Im Gegensatz zum ersten Untersuchungsansatz wurde auf trockenes Arbeiten verzichtet und lediglich desoxygeniert. Die Optimierung zeigte, dass die dotierten Graphen/Hybride in Gegenwart von 415-435 nm die höchste Aktivität. Ein Vergleich der Basen Tributylamin, Triethylamin und Triethanolamin als Reduktionsmittel zeigte, dass Triethanolamin die höchste Reaktivität aufwies. In einer weiteren Messreihe wurde die optimale Reaktionszeit mittels DC untersucht. Hierfür wurden die Umsätze nach 24 h, 48 h und 96 h miteinander verglichen. Die höchsten Umsätze wurden nach 96 h erhalten, wobei das N-dotierten Hybrid **50** sich als katalytisch unreaktiv erwies. Die Auswertung der Katalysereaktion erfolgte anschließend über Bestimmung des Umsatzes aus den NMR-Daten.

3. Planung und Resultate

In Tab. 3.16 sind die Ergebnisse der Versuchsreihe dargestellt. Im Gegensatz zu den vorherigen Untersuchungen wurden diesmal auch Spuren von Benzil **68** gefunden. Dies spricht für einen Katalysezyklus über eine radikalische C-C-Verknüpfung der angeregten Carbonyle. Die höchste Ausbeute wurde in Gegenwart von red-GO **9**/P25 **49** erhalten. Selektiv in einer Pinakol-Kupplung wurde Benzaldehyd **65** zu 45 % Hydrobenzoin **66** umgesetzt.

Tab. 3.16: Reaktivität und Vergleich der Kompositen **49-55**.

Katalysator	Benzil 68 [Ausbeute]	Hydrobenzoin 66 [Ausbeute]
red-GO 9 /P25 49 (1-wt%)	-	45 %
N-Graphen/P25 50 (1-wt%)	KR	KR
B-Graphen/P25 51 (1-wt%)	1 %	26 %
Graphit 6 /P25 52 (1-wt%)	5 %	3 %
MWCNT 5 /P25 53 (1-wt%)	6 %	-
Aktivkohle/P25 54 (1-wt%)	4 %	17 %
N-B-Graphen/P25 55 (1-wt%)	-	2 %

96 h Reaktionszeit in Gegenwart von 415-435 nm und N₂-Atmosphäre. KR = keine Reaktion, sowie - = kein Umsatz.

In Gegenwart von reinem red-GO **9** findet lediglich die Bildung von geringen Mengen Benzil **68** statt. Gleichzeitig zeigt sich, dass reines Titandioxid selektiv zu 25 % Hydrobenzoin **66** führt. Die Kombination beider führt zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität. Red-GO **9** fungiert in der Pinakol-Kupplung als Sensibilisator und steigert damit die katalytische Aktivität von P25. Auch das mit Bor dotierte Graphen-Hybrid **51** in Tabelle 3.16

3. Planung und Resultate

zeigt eine verbesserte Aktivität verglichen mit den reinen Materialien (Tab. 3.17). Weitere Optimierungen in Hinblick auf den eingesetzten Massenanteil an B-Graphen sollte einen Aufschluss über den katalytischen Reaktionsmechanismus liefern. Hierfür wurde die Reaktivität der nicht behandelten eingesetzten Graphene getestet (Tab. 3.17).

Tab. 3.17: Reaktivität der reinen Materialien in der lichtabhängigen Pinakol-Kupplung.

Katalysator	Benzil 68 [Ausbeute]	Hydrobenzoin 66 [Ausbeute]
Hum-GO 8	7 %	-
red-GO 9	8 %	-
B-Graphen	3 %	-
N-Graphen	1 %	-
TiO ₂ ^{a)}	1 %	25 %

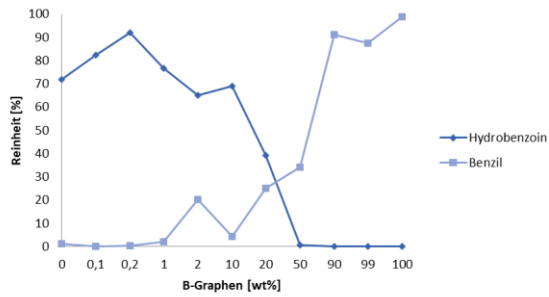
96 h Reaktionszeit in Gegenwart von 415-435 nm und N₂-Atmosphäre. KR = keine Reaktion, sowie - = kein Umsatz. a) zuvor in MeOH dispergiert.

Reinheit und Ausbeute verhalten sich in Gegenwart der Bor-dotierten Kompositen analog zueinander. Die höchste Ausbeute wurde mit B-Graphen/P25 (0.2-wt%) erhalten. Mit einer Reinheit von 92 % konnten 72 % Hydrobenzoin isoliert werden. Je höher der Anteil an B-Graphen in Relation zu P25, desto schlechter ist die Reaktivität. Wie schon bei der Zersetzung von Methylorange und in der Reduktion von Benzaldehyd **65** kann bei einem zu hohen Kohlenstoffanteil keine Absorption von Lichtquanten an der Oberfläche des Halbleiters stattfinden. Weiterhin wurde die Reinheit der Produkte **66** und **68** in Abhängigkeit von Bor-dotierten Graphen untersucht und graphisch ausgewertet. Wie in Abb. 3.44 zu sehen ist, verhalten sich Reinheit sowie Ausbeute der beiden Produkte reziprok zu einander. Mit zunehmendem Anteil an B-Graphen sinkt die Ausbeute an Hydrobenzoin **66**, sowie die Reinheit. Gleichzeitig nimmt die Reinheit an Benzil **68** zu, je weniger Hydrobenzoin **66**

3. Planung und Resultate

vorhanden ist. Daraus resultiert, dass die Bildung des Diketons **68** eine Vorstufe von **66** ist. Die Reinheit gibt weiterhin Auskunft über den Verlauf des Katalysezyklus. Die photokatalytische Pinakol-Kupplung findet radikalisch statt.

a)



b)

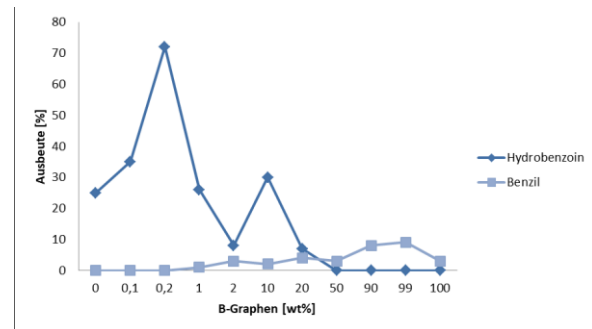


Abb. 3.44: a) Reinheit und b) Ausbeute in Abhängigkeit des Massenanteils [wt%] an B-Graphen bezogen auf Titandioxid.

Basierend auf der Auswertung und in Kombination mit den Ergebnissen von *Sudo et al.* und *Zhang et al.* wird der folgende Reaktionszyklus in Abb. 3.45 postuliert.^[299,303,310]

3. Planung und Resultate

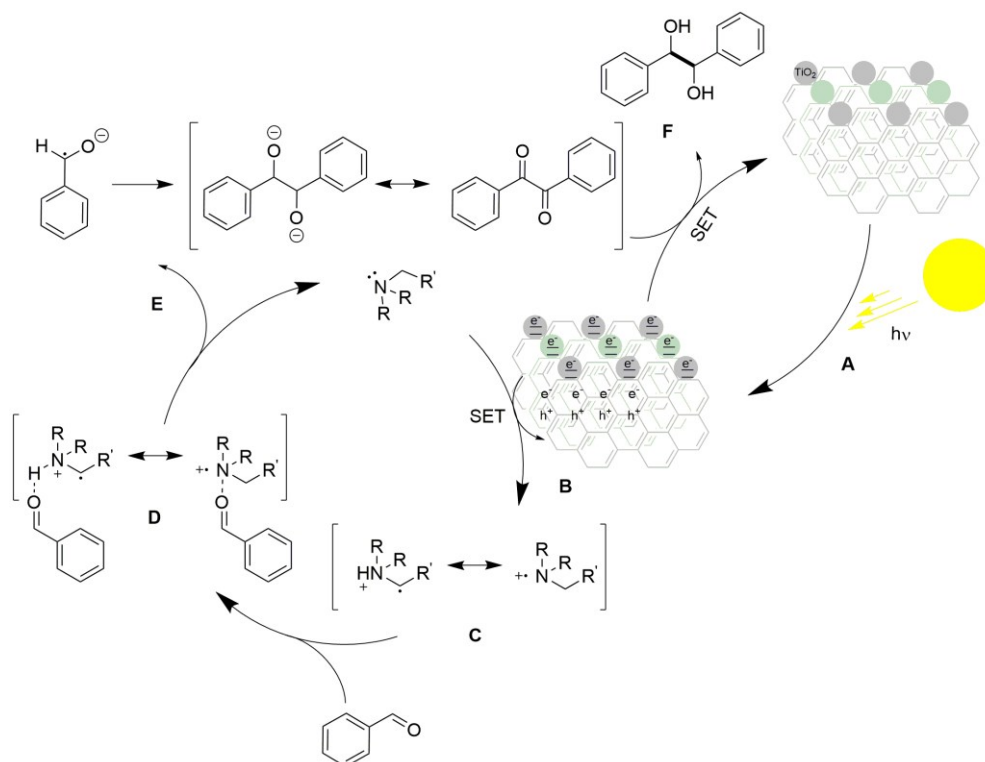


Abb. 3.45: Katalysezyklus der heterogenen photokatalytischen Pinakol-Kupplung.

Zunächst findet eine Anregung des Katalysators durch Absorption der Photonen der Wellenlänge 415-435 nm statt (A). Mittels SET wird anschließend das Amin zur Zwischenstufe (C) oxidiert.^[311] Durch Absorption von Photonen entstehen im Komposit Elektronen-Loch-Paare (B). In dem Graphen als Sensibilisator Elektronen an das angeregte P25 liefert, entsteht im graphenischen Teil ein Elektronendefizite. Die anschließende Oxidation von tertiären Aminen über SET ist schon seit den siebziger Jahren bekannt. Davidson *et al.* beschäftigten sich ausgiebig mit der radikalischen Aktivierung von tertiären Aminen durch Photosensibilisierung.^[311] Der Arbeitskreis postulierte, dass die Reaktion nur in Gegenwart vom polaren Lösungsmittel möglich ist. Darüber hinaus muss sauerstofffrei gearbeitet werden, da es sonst zum Quenchen der radikalischen Reaktion kommt.^[311] Im Reaktionsschritt (D) kommt es zwischen dem angeregten Amin und der Carbonylverbindung sowohl zu einer Dreizentrenbindung, als auch zur einer Wasserstoffbrückenbindung.^[287] Dabei liegt das Gleichgewicht eher auf der Seite der 2-Zentren-3-Elektronen-Bindung, da die Wechselwirkung über die Lewis-Säure stärker ist als die Wasserstoffbrückenbindung in (D).^[296] Über einen weiteren SET wird das tertiäre Amin reduziert und kann im Grundzustand in einem weiteren Zyklus aktiviert werden E. Das angeregte Carbonylradikal reagiert

3. Planung und Resultate

wiederum in einer C-C-Kupplung zu Benzil **68** und wird anschließend über SET zu Hydrobenzoin **66** reduziert **F**.^[312]

3. Planung und Resultate

3.4 Synthese von Chelatkomplexen

Die Synthese der Chelatkomplexe umfasst ein großes Teilgebiet dieser Forschungsarbeit. Chelatliganden auf Basis von Terpyridinen finden in photokatalytischen Reaktionen selten Anwendung.^[313] Meistens wird auf die Anwendung von Bipyridinen zurückgegriffen. Diese können im Katalysezyklus leichter einen Liganden abspalten und so in den angeregten Zustand übertreten. Generell finden homoleptische Bis(terpyridin)-Komplexe in der Photokatalyse selten Anwendung. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes ist Verglichen mit Tris(bipyridin)-Komplexen sehr gering.^[230] Der am häufigsten eingesetzte Photokatalysator ist $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Während $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ eine Lebensdauer von bis zu 600 ns im angeregten Zustand hat, ist die Lebensdauer von $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ lediglich bei 0.12-0.25 ns.^[161,230] Weiterhin ist bekannt, dass die Lebensdauer von aktiven terpy-Komplexen stark von den Substituenten abhängig ist und in den meisten Fällen relativ kurz ist.^[313] Kombination mit Graphen soll dem entgegenwirken und ein stabiles photokatalytisches System bilden.^[314] Ziel ist daher die Herstellung eines vielseitig einsetzbaren photokatalytisch aktiven Materials auf Graphenbasis. Hierfür sollen zunächst Komplexe hergestellt werden, die kovalent an Graphen gebunden werden können. Zusätzlich sollen weitere Komplexe synthetisiert werden, die anschließend über π - π -stacking mit Graphen funktionalisiert werden sollen.

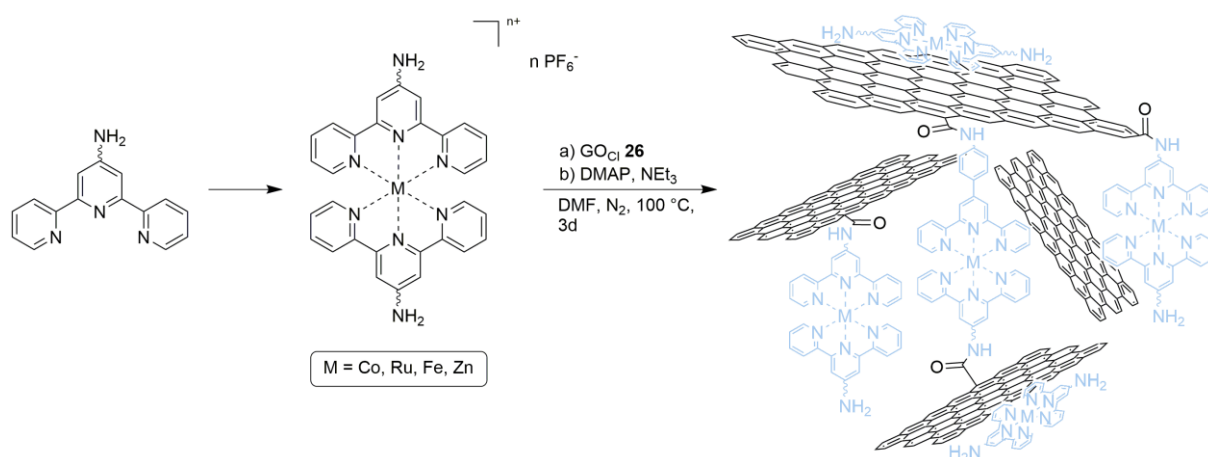


Abb. 3.46: Syntheseroute zur Darstellung der Graphen-Komplex Komposite.

3. Planung und Resultate

In Abb. 3.46. ist die geplante Syntheseroute schematisch dargestellt. Die Synthese von homoleptischen Bis(terpy)-Komplexen bietet weiterhin den Vorteil, dass sobald die Liganden hergestellt wurden, die Umsetzung zum Komplex relativ leicht ist.

Aus vorherigen Arbeiten geht hervor, dass eine kovalente Verknüpfung zwischen funktionellen organischen Molekülen und Graphenoxiden möglich ist.^[229,315] Dabei findet mittels Amidierung eine Peptidverknüpfung statt.^[233,316] Aus diesem Grund sollten zunächst Liganden mit einer Aminofunktion hergestellt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sich für die Synthese von 4'-substituierten 2,2':6',2''-Terpyridinen als Liganden entschieden. In Verbindung mit Übergangsmetallen wie unter anderem Eisen (II), Cobalt (II) oder Ruthenium (II) bilden die mehrzähligen terpy-Liganden sehr stabile Komplexe.^[317] Die Syntheseroute soll zunächst mit der Herstellung geeigneter 4'-substituierter 2,2':6',2''-Terpyridinene beginnen. Anschließend sollen diese mit verschiedenen Metallen zum gewünschten Chelatkomplex umgesetzt werden. Die Charakterisierung soll über UV/VIS-Spektroskopie, Kernspinresonanzspektroskopie, Cyclovoltammetrie, Raman-Spektroskopie, ATR-, sowie FTIR-Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie erfolgen. Um die photokatalytische Aktivität zu überprüfen sollen die Komplexe in der Reduktion von Benzaldehyd und Nitrophenol getestet werden. Anschließend soll der photokatalytisch reaktivste Chelatkomplex, sowohl kovalent, als auch über π - π -Wechselwirkungen und H-Brücken mit Hum-GO **8** und GO **10** verknüpft werden.^[318,319] Nach vollständiger Charakterisierung über Raman-Spektroskopie, Röntgendiffraktometrie (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), UV/VIS-Spektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden die neuen heterogenen Materialien auf ihre photokatalytische Aktivität untersucht.^[316,320,321]

3. Planung und Resultate

3.4.1 Darstellung der Liganden

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit sollte eine Synthesestrategie zur Darstellung eines kovalent funktionalisiertem Graphen-Komposits entwickelt werden. Dabei wird der Fokus auf die Herstellung eines Liganden mit Aminofunktion gelegt. Anschließend erfolgt die Synthese der Chelate, welche letztendlich mittels Amidierung mit den jeweiligen Graphenoxiden verknüpft werden sollen.

Als erstes Synthesziel dient daher die Herstellung, eines Aminofunktionalisierten 2,2':6',2''-Terpyridins, als Liganden. Hierfür sollte zunächst nach einer Veröffentlichung von *Andres et al.* 4'-Chloro-2,2':6',2''-terpyridin **87** als Grundbaustein hergestellt werden.^[322] Dem Arbeitskreis gelang ausgehend von **87** die Darstellung unterschiedlicher Terpyridinderivate durch nucleophile aromatische Substitution mit Alkoholen in Gegenwart von KOH und DMSO. Ausgehend von Chlor als Substituent, sollte anschließend die Umsetzung zum gewünschten Amin erfolgen. Hierfür soll nach einer Synthesevorschrift von *Su et al.* gearbeitet werden.^[323] Unter Verwendung von Chinolinderivaten konnte 4-Chloro-2-methylchinolin erfolgreich in das korrespondierende Amin überführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher getestet werden, ob die Synthesevorschrift nach *Su et al.* auch auf Terpyridine übertragen werden kann.

Zu Beginn musste zunächst eine geeignete Synthese zur Darstellung von 4'-Chloro-2,2':6',2''-terpyridin **87** gefunden werden. Hierfür wurde die Synthesevorschrift nach *Ward et al.* gewählt (Abb. 3.47).^[324,325] Im ersten Reaktionsschritt wurde der Picolinsäureester **84** mit Aceton in einer Claisen-Kondensation umgesetzt. Als Base wurde Natriumhydrid in Gegenwart von Dimethoxyethan (DME) als Lösungsmittel verwendet. Nach 6 h Reaktionszeit bei 90 °C wurde das Triketon **85** mit einer Ausbeute von 19 % erhalten. Anschließend wurde in einer Hantsch-Pyridinsynthese **85** zu **86** mit einer Ausbeute von 90 % umgesetzt. Die Chlorierung wurde in Gegenwart von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid durchgeführt und lieferte 4'-Chloro-2,2':6',2''-Terpyridin **87** mit einer Ausbeute von 5 %.

3. Planung und Resultate

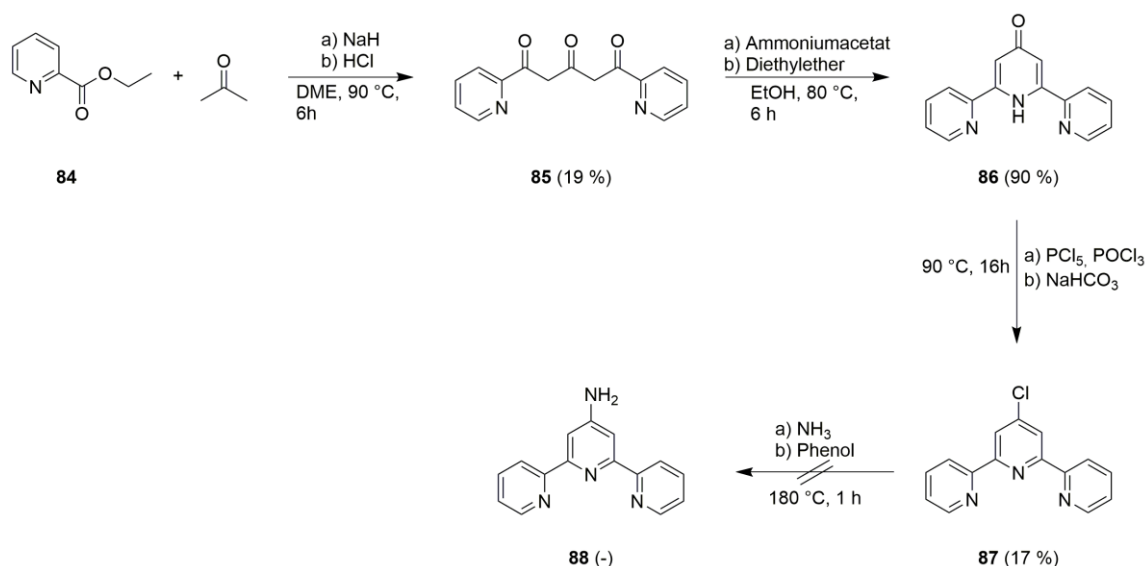


Abb. 3.47: Syntheseroute zur Darstellung von 4'-Amino-2,2':6',2''-terpyridine **88**.

In einer aromatischen Substitution sollte schließlich **87** zu **88** umgesetzt werden. Hierfür wurde 4'-Chloro-2,2':6',2''-terpyridin **87** in Gegenwart von Ammoniak und Phenol 1 h bei 180 °C unter Rückfluss gerührt.^[323] Da mittels DC kein Umsatz erkannt werden konnte, wurde die Reaktionszeit auf 5 h verlängert. Nach Beenden der Reaktion konnte keine Ausbeute Isoliert werden.

Einen alternativen Syntheseweg bietet die Versuchsvorschrift nach *Hanan et al.*^[326] Dabei werden in einer Ein-Topf-Reaktion das jeweilige Benzaldehyd-Derivat mit einem Überschuss an 2-Acetylpyridin **90** in Gegenwart von KOH und Ammoniumhydroxid zum gewünschten Terpyridin-Derivat umgesetzt. Die Synthese findet je nach Substituenten des Aldehyds in einem Zeitintervall von 2-24 Stunden statt. Auf diese Weise gelang ihnen die erfolgreiche Synthese von unter anderem Bromsubstituierten sowie Nitrosubstituierten Terpyridinen. Die Darstellung einer Aminogruppe wird in der Publikation nicht diskutiert.

Um auf weitere Synthesestufen zu verzichten und dadurch die Ausbeute hoch zu halten, wurde durch Verwendung von 4-Aminobenzaldehyd **89** die direkte Umsetzung zu **91** versucht (Abb. 3.48). Unter milden Reaktionsbedingungen sollte die Aldolkondensation gefolgt von einer Michaeladdition *in situ* zum gewünschten Produkt **91** führen. Nach 2 h Reaktionszeit konnte mittels DC kein Umsatz erkannt werden. Daher wurde die Reaktionstemperatur von Raumtemperatur zunächst auf 45 °C und anschließend auf 90 °C erhöht. Nach Aufarbeitung und waschen mit Ethanol konnte weder das Michael-Addukt noch das Produkt **91** isoliert werden.

3. Planung und Resultate

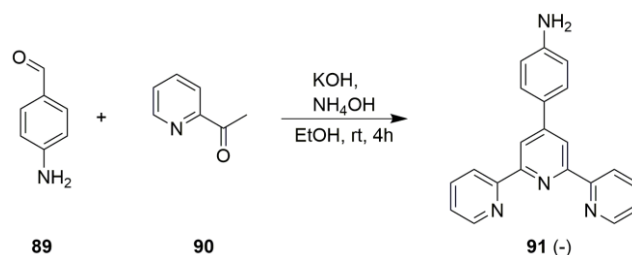


Abb. 3.48: *In situ* Bildung von 4'-Aminobenzol-Terpyridin **91**.

Die Synthese von Terpyridinen ist stark von den Substituenten abhängig. Daher muss praktisch für jedes Terpyridin-Derivat ein neuer Syntheseweg optimiert werden. Der starke +M-Effekt der Aminogruppe scheint desaktivierend für die Aldol-Reaktion zu wirken. Generell wird die Ein-Topf-Synthese nach *Hanan et al.* in Gegenwart von elektronenziehenden Substituenten begünstigt.^[326] Durch einen starken -I-Effekt bzw. -M-Effekt sind Halogene und Nitrogruppen besonders geeignet. Trotz Präferenz zu Donorsubstituenten findet mit Ausbeuten von bis zu 43 % die Reaktion auch in Gegenwart von einigen Akzeptorsubstituenten statt. Die höchste Aktivität erzielt der Arbeitskreis in Gegenwart von 4-Brombenzaldehyd mit 56 % bei einer Reaktionszeit von 2 Stunden, sowie mit 4-Nitrobenzaldehyd mit 51 % nach 4 Stunden.

Daher wurde im nächsten Ansatz versucht, die Reaktion nach *Hanan et al.* zu reproduzieren und ausgehend von 4'-Brombenzol-Terpyridin **93** das Brom in die gewünschte Aminofunktion zu überführen (Abb. 3.49).^[326] Für die Reaktionsbedingungen der Aminierung soll sich an der Vorschrift von *Chen et al.* orientiert werden.^[327] Diese postulierten 2010 eine milde Kupferkatalysierte Aminierung durch Umsetzung von Aryl-Halogeniden mit Ammoniak oder kurzkettigen Alkyl-Aminen. In Gegenwart von Luft wurden Ausbeuten von bis zu 99 % erzielt. Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, ob die Synthesebedingungen auf die Umsetzung mit Terpyridinen übertragen werden kann.

3. Planung und Resultate

Zunächst wurde mit der Darstellung von 4'-Brombenzol-Terpyridin **93** begonnen. Dabei wurde 4-Brombenzaldehyd **92** mit 2-Acetylpyridin **90** in Gegenwart von Kaliumhydroxid und Ammoniumhydroxid 4 Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Reaktion führte zum gewünschten Terpyridin **93** mit einer Ausbeute von 51 %.

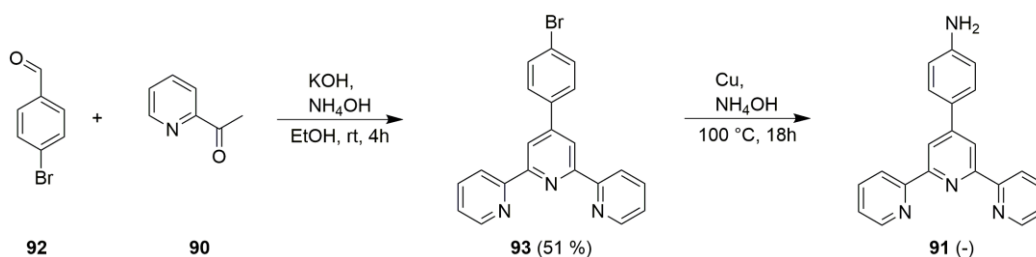


Abb. 3.49: *In situ* Bildung von 4'-Brombenzol-Terpyridin **93** mit anschließender Ullman-Aminierung zu **91**.

Anschließend wurde **91** in Gegenwart von Kupfer und Ammoniumhydroxid bei 100 °C für 18 h umgesetzt (Abb. 3.49). Nach Abbruch der Reaktion und Aufarbeitung konnte kein Produkt isoliert werden. Aminierungen durch Ammoniak finden generell nur bei erhöhtem Druck unter sehr drastischen Bedingungen statt. Die Kupferkatalysierte Ullmann-Aminierung nach *Chen et al.* ist demnach von Aryl-Halogeniden nicht auf Terpyridine übertragbar.



Abb. 3.50: Gabriel-Synthese zur Darstellung von **91**.

Der Arbeitskreis von *Åkermark et al.* postulierte ausgehend von 4'-Benzylbromid-Terpyridin die erfolgreiche Synthese von 4'-Benzylamin-Terpyridin über die Bildung eines Phthalimids und anschließender Reduktion mit Hydrazin.^[328] Daher wurde in einem weiteren Ansatz basierend auf der Synthesevorschrift von *Åkermark et al.* die Bildung von **91** durch eine Gabriel-Synthese versucht. In Gegenwart von Kaliumphthalimid und DMF wurde unter

3. Planung und Resultate

Schutzgasatmosphäre **93** für 3 h bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung der ersten Synthesestufe konnte kein Produkt isoliert werden. Eine mögliche Ursache könnten sterische Effekte sein. Die Gabriel-Synthese läuft in zwei Schritten ab. Zunächst greift der Stickstoff des Phthalimids das Halogen nucleophil an. Anschließend erfolgt eine Reduktion in Gegenwart von Hydrazin. Da der Erste Schritt S_N2-artig abläuft, sind tertiäre Halogene nicht gut geeignet. Dennoch sind Fälle bekannt, in denen auch eine Substitution direkt am Aromaten stattfand.^[329] Terpyridine scheinen jedoch zu sperrig und deaktivierend zu wirken.

Aus diesem Grund wurde ein neuer Ansatz über mehrere Syntheseschritte gewählt. Mit Hilfe der Kröhnke-Pyridin-Synthese sollten zunächst die einzelnen Carbonylverbindungen synthetisiert werden, um anschließend in einer Michael-Addition das gewünschte 4'-Nitrobenzol-Terpyridin **95** zu bilden.^[330–332] Reduktion mit einem geeigneten Reduktionsmittel sollte letztendlich **91** liefern.

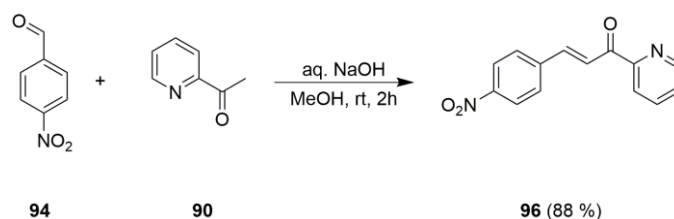


Abb. 3.51: Aldol-Reaktion zu 4-Nitro-Azachalcone **96**.

Im ersten Reaktionsschritt wurde 1 Äquiv. 4-Nitrobenzaldehyd **94** mit 2 Äquiv. 2-Acetylpyridin **90** in Gegenwart von Natriumhydroxid in einer Aldol-Reaktion zum Michael-Akzeptor **96** umgesetzt.^[332] Nach 2 h Reaktionszeit wurde 4-Nitro-Azachalcon **96** mit einer Ausbeute von 88 % erhalten (Abb. 3.51).

Die Synthese des Pyridinium-Salzes **98** erfolgte unter Schutzgasbedingungen.^[333–335] Dabei wurde trockenes Pyridin **97** mit 2-Acetylpyridin **90** in Gegenwart von Iod umgesetzt (Abb. 3.52). Das Produkt **98** konnte nach 5 h Reaktionszeit bei 80 °C mit einer Ausbeute von 85 % isoliert werden.

3. Planung und Resultate

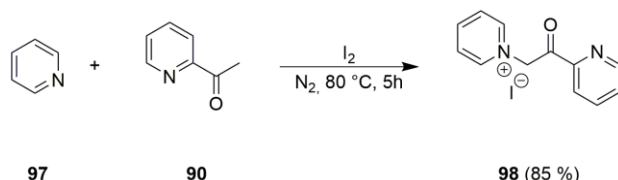


Abb. 3.52: Synthese zur Herstellung des Pyridinium-Iod-Salzes **98**.

Nachdem der Michael-Akzeptor **96** und das Pyridinium-Salz **98** in guten Ausbeuten erhalten worden waren, wurden beide Reagenzien als Edukte in der Kröhnke-Pyridin-Synthese eingesetzt.^[332]

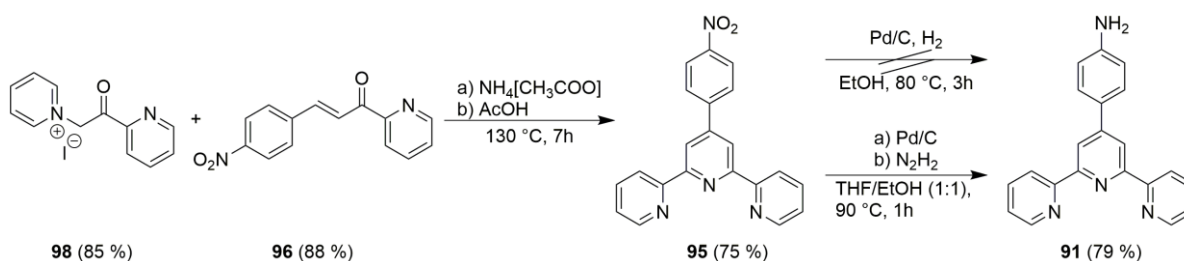


Abb. 3.53: Kröhnke-Pyridin-Synthese zur Darstellung von **91**.

Indem *in situ* zunächst die Michael-Addition stattfand, wurde anschließend über Keto-Enol-Tautomerie, gefolgt von einer Kondensation das Terpyridin-Derivat **95** gebildet (Abb. 3.53). Die Reaktion findet säurekatalysiert in Gegenwart von Ammoniumacetat und Eisessig statt. Nach einer Reaktionszeit von 7 h bei 130 °C wurde das Produkt **95** mit einer Ausbeute von 75 % erhalten. Im nächsten Reaktionsschritt sollte eine Reduktion der Nitrogruppe **95** zum gewünschten Anilin-Terpyridin **91** erfolgen. Hierfür wurde zunächst der Syntheseweg über die Palladium-katalysierte Reduktion in Gegenwart von Wasserstoff verfolgt (Abb. 3.53).^[336] Nach 3 h Reaktionszeit konnte kein Produkt isoliert werden. Anschließend wurde die Synthesevorschrift nach *Flamigni et al.* verwendet.^[337] Durch den Einsatz von Hydrazin-Monohydrat wird durch Zugabe von Palladium, der benötigte Wasserstoff zur Hydrierung *in situ* gebildet.^[338] Mit dieser selektiven Methode wurde 4'-Aminobenzol-Terpyridin **91** mit einer Ausbeute von 79 % erhalten.

3. Planung und Resultate

Nach der erfolgreichen Synthese von **91** sollte zusätzlich ein Ligand Synthetisiert werden, der zwischen der Aminfunktion und dem Terpyridin, eine Alkylkette besitzt. Als fungierender Linker soll gewährleistet werden, dass die Funktionalisierung mit dem jeweiligen Graphenoxid nicht durch sterische Effekte gehindert wird. Darüber hinaus könnte die Alkylkette einen positiven Einfluss auf den Elektronentransfer zwischen Graphen-Derivat und Chelatkomplex haben. In Abb. 3.54 ist die schematische Aufbau des Zielmoleküls abgebildet.

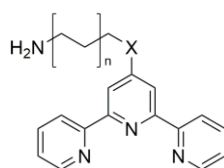


Abb. 3.54: Schematische Darstellung des Zielmoleküls.

Ziel ist die Herstellung eines Amino-Alkylierten Terpyridin-Derivats, wobei $n \geq 4$ gelten soll. X steht exemplarisch für einen beliebigen Substituenten. Als mögliche Reaktionswege wurden Zwei Fälle in Betracht gezogen. Zum einen über eine Amidierungsreaktion oder über eine Acetylierung.

Zunächst wurde versucht über eine Steglich-Veresterung das bereits vorhandene 4'-Amino-Terpyridin **91** mit der Capronsäure **99** umzusetzen (Abb.3.55).^[339] Dabei wurde sich an die bereits bekannte Synthesevorschrift nach *Murakami et al.* gehalten.^[229,233] Unter Stickstoffatmosphäre sollte in einem basischen Milieu eine DMAP-katalysierte Peptidverknüpfung stattfinden.^[340] Nach 24 h Reaktionszeit bei 110 °C konnte mittels DC kein Produkt nachgewiesen werden. Anschließend wurde die Reaktionszeit auf weitere 48 h verlängert und die Temperatur auf 150 °C erhöht. Nach Beenden der Reaktionszeit wurde kein Produkt erhalten. Es wurde zuerst angenommen, dass der aktive DMAP-NEt₃-Komplex für die Katalyse der beiden Edukte **91** und **92** reichen würde.^[339] Aus diesem Grund wurde auf Chlorieren der Carbonsäure, sowie auf die Zugabe eines Kupplungsreagenzes (z. B. *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid, DCC) zunächst verzichtet.

3. Planung und Resultate

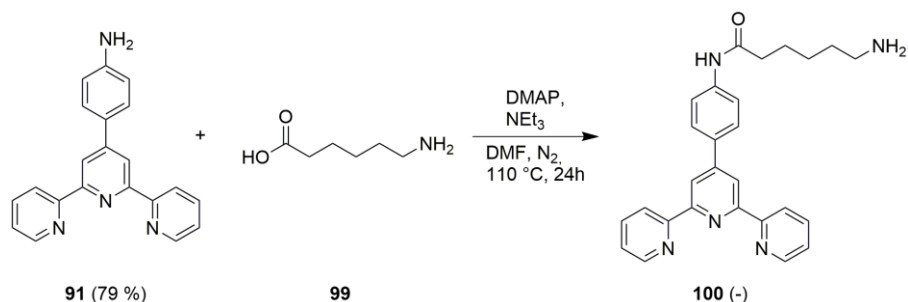


Abb. 3.55: DMAP-katalysierte Veresterung nach *Steglich et al.*^[339]

In einer weiteren Syntheseroute sollte das Zielmolekül durch Acetylierung mit einem Diamin hergestellt werden.^[341] Hierfür wurde zur Synthese des Michael-Akzeptors **102** analog nach der Vorschrift von *Krebs et al.* gearbeitet.^[342]

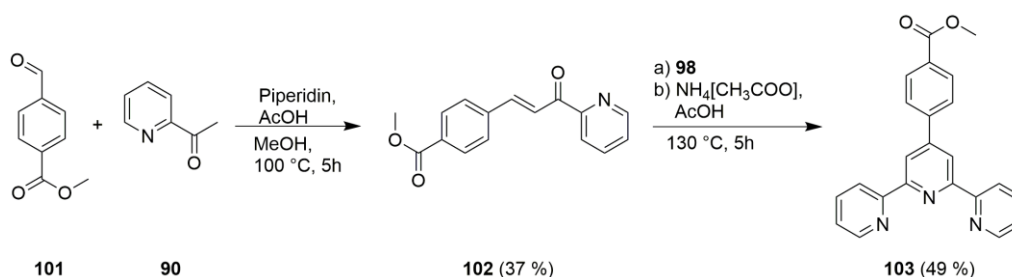


Abb. 3.56: Syntheseroute zur Darstellung von 4'-Acetylbenzol-Terpyridin **103**.

Durch Umsetzung von 4-Carboxybenzaldehyd **102** mit 2-Acetylpyridin **90** in Gegenwart von Piperidin und Essigsäure wurde **102** mit einer Ausbeute von 37 % erhalten. Anschließend erfolgte die Michael-Addition und Kondensation durch Reaktion mit Pyridinium-Iodid **98** in Ammoniumacetat und Essigsäure. Nach 5 h Reaktionszeit bei 130 °C wurde das Produkt **103** mit 49 % erfolgreich hergestellt.

In einem weiteren Reaktionsschritt sollte die Verknüpfung durch Mono-Acetylierung erfolgen.^[343] Hierfür wurde 4'-Acetylbenzol-Terpyridin **103** und Hexamethyldiamin **104** in Gegenwart von Wasser 24 h bei 130 °C gerührt (Abb. 3.57). Bei der Synthesevorschrift wurde sich an die Arbeit von *Fang et al.* gehalten.^[343] Diesem gelang unter Verwendung von unterschiedlichen Diaminen und Estern die erfolgreiche Amidverknüpfung. Dabei stellte der Arbeitskreis fest, dass die Reaktion sehr stark von den eingesetzten Aminen und Estern abhängig und nicht allgemein gültig ist. Im Rahmen dieser Arbeit, wurde nach beenden der

3. Planung und Resultate

Reaktionszeit kein Produkt erhalten. Variation der Reaktionsbedingungen ergab ebenfalls kein Ergebnis. Dabei wurde versucht Hexamethyldiamin **104** als Reaktand und Lösungsmittel zu verwenden. In einem Überschuss an **104** wurde nach 24 h bei 80 °C und Stickstoffatmosphäre ebenfalls kein Produkt erhalten.

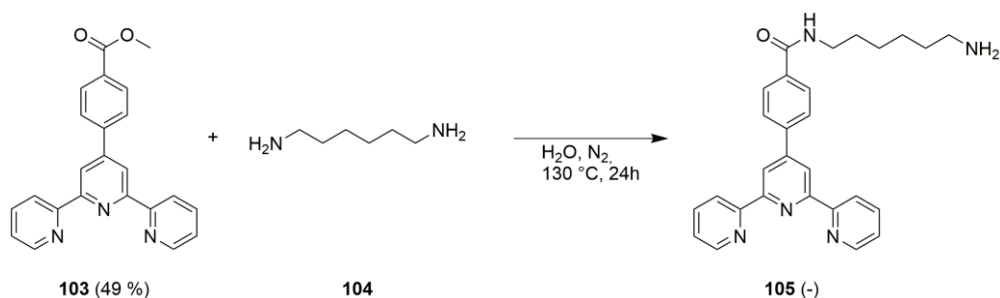


Abb. 3.57: Syntheseroute zur Darstellung von 4'-Amidobenzol-Terpyridin **105**.

In Abb. 3.58 ist der Syntheseweg über die Carbonsäure-Zwischenstufe **108** dargestellt. Durch Umsetzung von 4-Carboxybenzaldehyd **106** mit 2-Acetylpyridin **90** wurde analog zu früheren Synthesen das Michael-Addukt **107** erhalten. Anschließende Michael-Addition in Gegenwart von Ammoniumacetat und Essigsäure lieferte das Carboxylat **108** mit einer Ausbeute von 35 %.

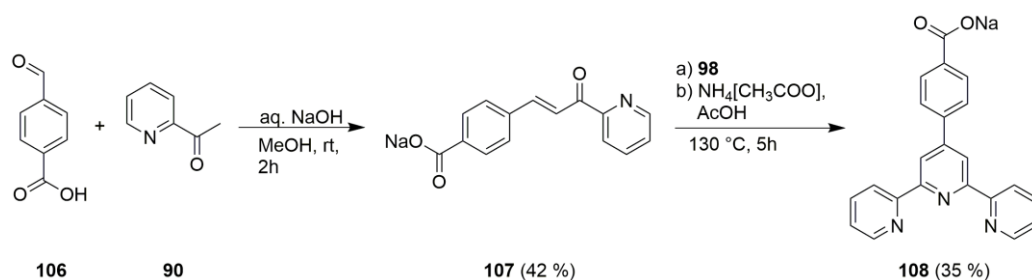


Abb. 3.58: Syntheseroute zur Darstellung von 4'-Carboxylatbenzol-Terpyridin **108**.

Um aus **108** das gewünschte Carbonsäure-Addukt **109** zu erhalten, musste eine geeignete Aufarbeitungsmethode gefunden werden. Protonierung durch mehrmalige Dialyse in Reinstwasser und anschließendes Fällern mit 4 N HCl führte zu keinem Ergebnis.^[344]

3. Planung und Resultate

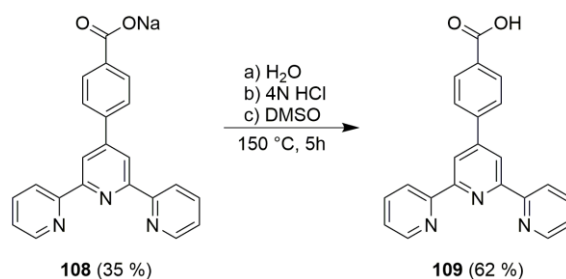


Abb. 3.59: Darstellung des Protonierten Carbonsäure-Liganden **109**.

Basierend auf der Reaktionsvorschrift von *Mayer et al.* wurde zusätzlich aus DMSO Umkristallisiert.^[345] Anschließend wurde **109** mit einer Ausbeute von 62 % erhalten. Die Betrachtung der vollständigen Syntheseroute zeigt, dass ausgehend von **106** lediglich eine Gesamtausbeute von 5 % erreicht wurde. Aus diesem Grund wurde die Ein-Topf-Synthese nach *Hanan et al.* ausgehend von 4-Carboxybenzaldehyd **106** untersucht.^[326]

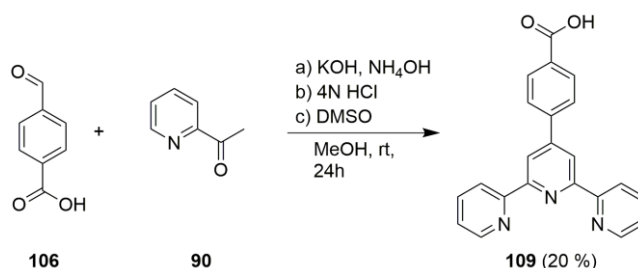


Abb. 3.60: Darstellung von 4'-Carboxybenzol-Terpyridin **109** nach *Hanan et al.*^[326]

4-Carboxybenzaldehyd **106** wurde zunächst vollständig in Methanol gelöst. Anschließend wurde 2-Acetylpyridin **90** zugegeben. Nachdem alle Reaktanden gelöst und vollständig vermischt vorlagen, wurde 15 %ige KOH-Lösung und Ammoniumhydroxid hinzu gegeben. Da der Terpyridin-Ligand **109** als Niederschlag im Reaktionsgemisch ausfallen sollte, wurde die Reaktion über Nacht stehen gelassen. Nach 24 h Reaktionszeit wurde das Rohprodukt aufgearbeitet und in einem Gemisch aus Wasser und Methanol (1 : 4) bei 100 °C vollständig gelöst. Nachdem mit 4 N HCl gefällt worden war, wurde das gewünschte Produkt **109** durch mehrmaliges Umkristallisieren aus DMSO erhalten.^[345,346]

3. Planung und Resultate

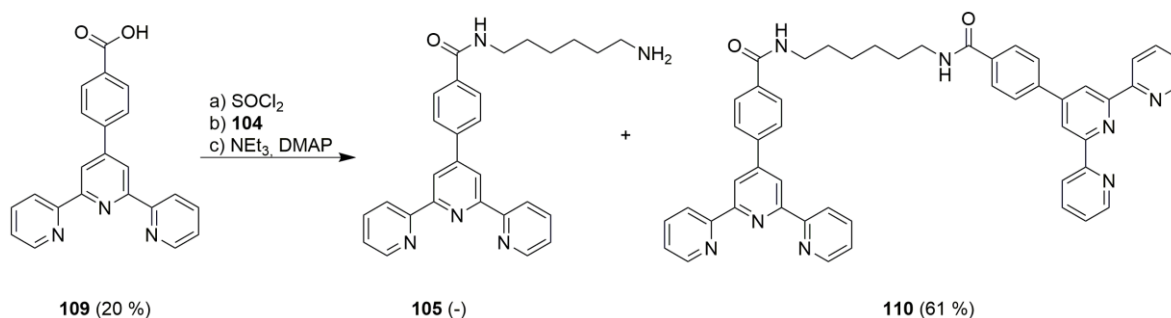


Abb. 3.61: Syntheseroute zur Bildung des Zielmoleküls **105**.

Wie schon in Abb. 3.55 dargestellt worden ist, sollte eine weitere Amidierung nach Steglich erfolgen.^[339] Um die Carbonsäurefunktion in eine bessere Abgangsgruppe zu überführen und so die Bildung des reaktiven Enolats zu begünstigen, wurde zunächst in Gegenwart von frisch destilliertem Thionylchlorid unter Rückfluss Chloriert. Die vollständige Reaktion wurde unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Nachdem **109** zum Säurechlorid überführt worden war, wurde nicht umgesetztes Thionylchlorid durch Schutzgasdestillation vollständig entfernt (Abb. 3.61). Nachdem unter vermindertem Druck getrocknet worden war, wurden im zweiten Schritt trockenes Dichlormethan und frisch destilliertes Triethylamin hinzu gegeben. Unter Kühlung wurden anschließend 11 Äquiv. Hexamethyldiamin **104** dem Reaktionsgemisch zugeführt. Nachdem 24 h unter Rückfluss gerührt worden war, wurde lediglich die Dimerisierte Form **110** mit einer Ausbeute von 61 % erhalten.

Die Dimerisierte Form **110** stellt ebenfalls ein interessanten Liganden für das photokatalytische System dar. Über π - π -stacking kann ein einzigartiges Donor-Akzeptor-System gebildet werden. Die Bildung des Zielmoleküls **105** konnte nicht erreicht werden. Daher wurde für die kovalente Verknüpfung 4'-Aminobenzol-Terpyridin **91** als ausreichend befunden.

3. Planung und Resultate

3.4.2 Darstellung von Bis(terpy)-Komplexen

Die Synthese der Komplexe erfolgte nach der Synthesevorschrift von *Sécheresse et al.* aus dem Jahr 2007.^[347] Generell hat sich seit der Entdeckung von Chelat-Komplexen Anfang des Neunzehnten Jahrhunderts nicht viel an der Herstellungsmethode geändert.^[348] Je nach Ligand und gewünschtem Komplex, erfolgt die Umsetzung zwischen Ligand und Metall häufig im Verhältnis 0.5 : 1 oder 1 : 1. Als Lösungsmittel wird ein Gemisch aus Methanol bzw. Ethanol und Wasser (3 : 2) eingesetzt und mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird durch Hinzufügen eines geeigneten Salzes eine Anionenmetathese durchgeführt. Nach Beenden der Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird das organische Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Während die übrigen Salze in Wasser gelöst vorliegen, fallen die Komplexe als Kristalle aus. Durch mehrmaliges Waschen und Umkristallisieren in geeigneten Lösungsmitteln wird das Produkt anschließend in hohen Ausbeuten erhalten.

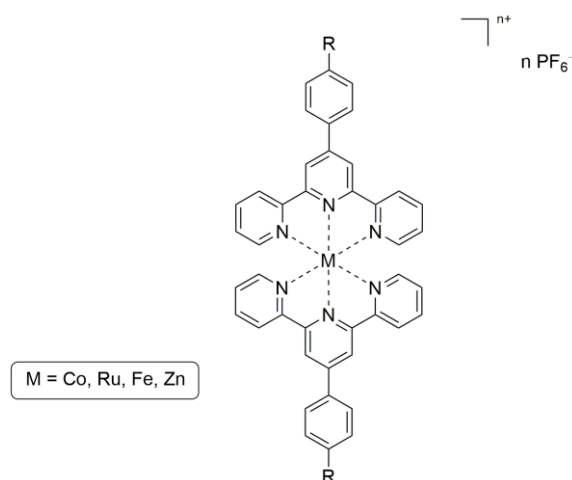


Abb. 3.62: Schematische Darstellung der Chelate.

In Abb. 3.62 sind die hergestellten Komplexe schematisch dargestellt. R steht dabei symbolisch für die jeweiligen Substituenten. Als Metall wurden Cobalt, Ruthenium, Eisen und Zink eingesetzt. In allen Synthesen wurde Hexafluorophosphat als schwach koordinierendes Anion eingeführt.

Zusätzlich sollen in einer weiteren Versuchsreihe Palladium-Komplexe hergestellt werden. Diese sollen anschließend in der Palladium-katalysierten Heck-Reaktion eingesetzt werden.

3. Planung und Resultate

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Synthesemethode zur Herstellung der gewünschten Komplexe am Beispiel von $[\text{Ru}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2](\text{PF}_6)_2$ **111** erläutert (Abb. 3.63).

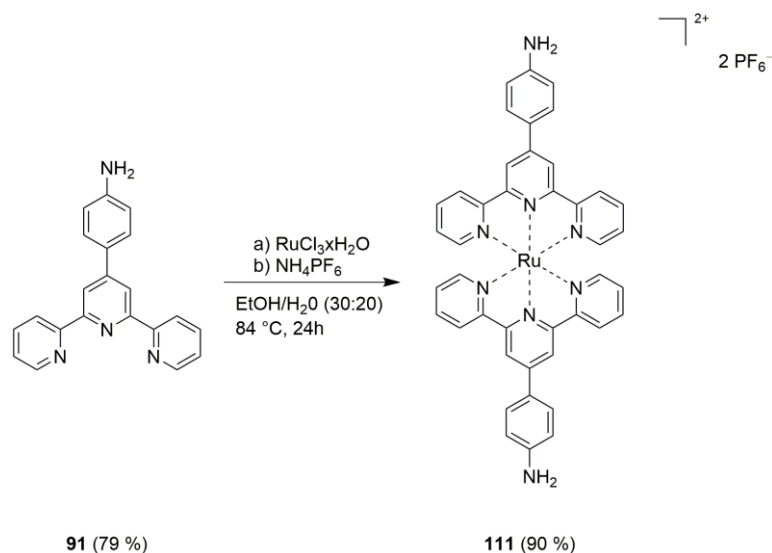


Abb. 3.63: Synthese zur Darstellung von $[\text{Ru}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2](\text{PF}_6)_2$ **111**.

Zunächst wurde 1.5 Äquiv. 4'-Benzylamin-Terpyridin **91** in einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Wasser (3 : 2) vollständig gelöst. Nach Zugabe von 1 Äquiv. Ruthenium(III)-Chlorid Hydrat wurde das Reaktionsgemisch 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach Beenden der Reaktionszeit wurde durch Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat eine Anionenmetathese durchgeführt. Nachdem 5 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde Ethanol unter vermindertem Druck entfernt. Die erhaltenen Kristalle wurden mehrmals mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Das Produkt $[\text{Ru}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2](\text{PF}_6)_2$ **111** wurde mit einer Ausbeute von 90 % erhalten.

Die Herstellung der weiteren Komplexe erfolgte analog zu **111**. Je nach Chelatligand musste in einigen Synthesen in Methanol umkristallisiert werden. Eine Aufreinigung durch Säulenchromatographie war nicht nötig. In der folgenden Tabelle 3.18 sind alle hergestellten Komplexe aufgelistet. Generell wurden alle Komplexe mit einer Carbonyl-Funktion im Terpyridin-Liganden in schlechteren Ausbeuten erhalten. Diese mussten in fast allen Fällen mehrfach umkristallisiert werden, sodass ein Produktverlust unvermeidbar war. Die Komplexe **123** und **124** wurden jeweils mit der dimerisierten Form **110** umgesetzt. Die resultierenden Ausbeuten beziehen sich auf ein Produkt-Gemisch.

3. Planung und Resultate

Tab. 3.18: Hergestellte Terpyridin-Komplexe.

Ligand	Metallsalz	Komplex	Ausbeute
4'-Aminobenzol-Terpyridin 91	RuCl ₃ ·xH ₂ O	[Ru(terpy(C ₆ H ₄ NH ₂)) ₂](PF ₆) ₂ 111	90 %
4'-Aminobenzol-Terpyridin 91	FeCl ₃ ·6H ₂ O	[Fe(terpy(C ₆ H ₄ NH ₂)) ₂](PF ₆) ₂ 112	89 %
4'-Aminobenzol-Terpyridin 91	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	[Zn(terpy(C ₆ H ₄ NH ₂)) ₂](PF ₆) ₂ 113	74 %
4'-Aminobenzol-Terpyridin 91	CoCl ₂ ·6H ₂ O	[Co(terpy(C ₆ H ₄ NH ₂)) ₂](PF ₆) ₂ 114	54 %
4'-Brombenzol-Terpyridin 93	RuCl ₃ ·xH ₂ O	[Ru(terpy(C ₆ H ₄ Br)) ₂](PF ₆) ₂ 115	69 %
4'-Brombenzol-Terpyridin 93	FeCl ₃ ·6H ₂ O	[Fe(terpy(C ₆ H ₄ Br)) ₂](PF ₆) ₂ 116	73 %
4'-Nitrobenzol-Terpyridin 95	RuCl ₃ ·xH ₂ O	[Ru(terpy(C ₆ H ₄ NO ₂)) ₂](PF ₆) ₂ 117	84 %
4'-Nitrobenzol-Terpyridin 95	FeCl ₃ ·6H ₂ O	[Fe(terpy(C ₆ H ₄ NO ₂)) ₂](PF ₆) ₂ 118	87 %
4'-Acetylbenzol-Terpyridin 103	RuCl ₃ ·xH ₂ O	[Ru(terpy(C ₆ H ₄ Acetat)) ₂](PF ₆) ₂ 119	36 %
4'-Acetylbenzol-Terpyridin 103	FeCl ₃ ·6H ₂ O	[Fe(terpy(C ₆ H ₄ Acetat)) ₂](PF ₆) ₂ 120	58 %
4'-Carboxybenzol-Terpyridin 109	RuCl ₃ ·xH ₂ O	[Ru(terpy(C ₆ H ₄ COOH)) ₂](PF ₆) ₂ 121	37 %
4'-Carboxybenzol-Terpyridin 109	FeCl ₃ ·6H ₂ O	[Fe(terpy(C ₆ H ₄ COOH)) ₂](PF ₆) ₂ 122	75 %
Bis(4'-Amidobenzol-Terpyridin) 110	RuCl ₃ ·xH ₂ O	[Ru(terpy(C ₆ H ₄ Amid)) ₂](PF ₆) ₂ 123	34 % ^{a)}
Bis(4'-Amidobenzol-Terpyridin) 110	FeCl ₃ ·6H ₂ O	[Fe(terpy(C ₆ H ₄ Amid)) ₂](PF ₆) ₂ 124	60 % ^{a)}

a) Massenspektrometrie und ¹H-NMR zeigen ein Mehrkomponentenkomplex. Chelatbildung über den Bis-Komplex **110**.

Die Synthese von [Co(terpy(C₆H₄NH₂))₂](PF₆)₂ **114** wurde lediglich mit dem 4'-aminobstituierten Liganden **91** durchgeführt. In Gegenwart von CoCl₂·6H₂O analog der vorherigen Synthesemethode wurde eine maximale Ausbeute von 54 % erhalten. Das Produkt wurde in einem Gemisch aus Co(II) (gelb) und Co(III) (rot-braun) der oxidierten Spezies

3. Planung und Resultate

erhalten. Mehrfaches umkristallisieren aus Acetonitril ergab das gewünschte Co(II) Produkt. Die Kernspinresonanzspektroskopie sowie die Massenspektrometrie konnten nicht eindeutig ausgewertet werden. Dies liegt vor allem an der Elektronenkonfiguration von **114**, welche teilweise zu Paramagnetismus führt. Für eine eindeutige Identifizierung wurde zusätzlich mit den erhaltenen Kristallen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Abbildung 3.64 zeigt eindeutig, dass es sich um den gewünschten Komplex $[\text{Co}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2](\text{PF}_6)_2$ **114** mit der Oxidationsstufe +II handelt.

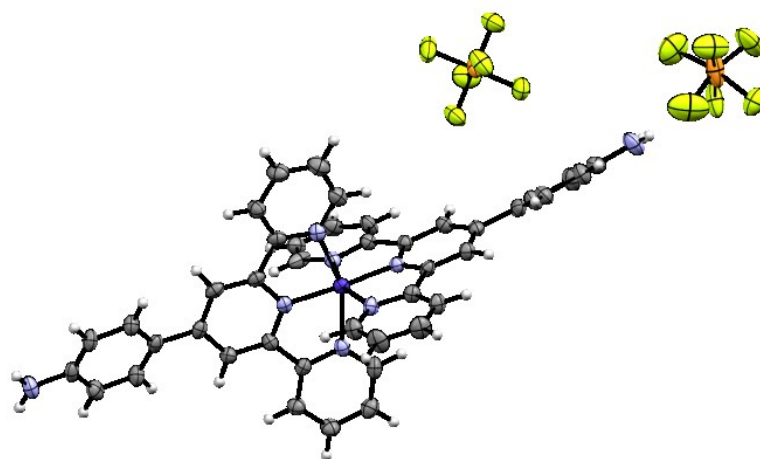


Abb. 3.64: Molekülstruktur von $[\text{Co}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2](\text{PF}_6)_2$ **114**.

Um höhere Ausbeuten zu erhalten wurde nach einer anderen Synthesemethode gesucht. *Real et al.* veröffentlichen 2001 die Darstellung von $[\text{Co}(\text{terpy}(\text{OH}))_2]$ durch Umsetzen von Cobalt(II)-acetat mit dem Ligand **86**.^{[349][350]}

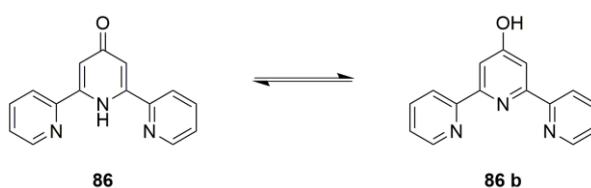


Abb. 3.65: Keto-Enol-Tautomerie des Liganden **86**.

3. Planung und Resultate

Der Ligand **86** gibt aufgrund von Keto-Enol-Tautomerie den sehr reaktiven Liganden **86b** (Abb. 3.65). Die anschließende Anionenmetathese findet in Gegenwart von $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ statt.

Die Darstellung von $[\text{Co}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]$ **114** mit Triflat-Gegenion ergab eine Ausbeute von bis zu 17 %. Die erhaltenen Cobalt-Komplexe kristallisierten in mehreren Oxidationsstufen aus. Das Gemisch aus teilweise paramagnetischen Komplexen und unterschiedlichen schwerlöslichen Salzen konnte nicht weiter untersucht werden. In einem weiteren Ansatz wurde die Methode nach *Park et al.* ausprobiert.^[351] Im Gegensatz zu den bisherigen Synthesen wurde in dieser Route auf die Verwendung von Wasser verzichtet. Darüber hinaus wurde keine Anionenmetathese durchgeführt, sodass Chlorid als Gegenion blieb. Auch in dieser Reaktion wurde ein Gemisch aus zwei Oxidationsstufen erhalten. Mehrmaliges umkristallisieren aus Methanol und Acetonitril führte zum gewünschten Produkt $[\text{Co}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]$ **114** mit einer Ausbeute von 22 %. Auf Grund der aufwendigen Umsetzung wurde auf die weitere Synthese von Komplexen mit Cobalt als Zentralatom verzichtet.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden zusätzlich palladium-koordinierte Komplexe hergestellt (Tab. 3.19).^[352] Diese sollten anschließend in der palladium-katalysierten Heck-Reaktion eingesetzt werden. Palladium als Zentralatom hat im Gegensatz zu den bisher eingesetzten Übergangsmetallen bevorzugt vier Koordinationsstellen. Palladiumkomplexe können in der Oxidationsstufe Pd^0 , Pd^{I} , Pd^{II} , Pd^{III} und Pd^{IV} vorliegen, wobei die stabilen Oxidationsstufen II und IV am häufigsten vorkommen.^[353] Palladium(II)-Salze werden hauptsächlich in katalytischen C-C-Kupplungsreaktionen eingesetzt.^[353] Dabei wird *in situ* die sehr aktive Palladium(0)-Spezies gebildet, welche durch oxidative Addition den Katalysezyklus startet. Bei den bisher synthetisierten Bis-Chelatkomplexen liegen die Metallkationen in der Oxidationsstufe (II) vor. Ein Elektronentransfer findet entweder reduzierend auf (I) oder oxidierend auf (III) statt. Palladium(I) kann als Mono-Komplex in einer Redoxkatalyse auf die Oxidationsstufen (0) reduziert oder auf (II) oxidiert werden.

Generell werden Palladium(I)-Komplexe nicht in katalytischen Reaktionen eingesetzt.^[354] Die Übertragung der Elektronen in den Übergangszuständen ist energetisch sehr ungünstig. Darüber hinaus ist bekannt, dass sie auch als anorganische Quencher fungieren können.^[355] Durch Hinzufügen von Licht geeigneter Wellenlänge soll eine photoinduzierte Katalyse ermöglicht werden. Die Verwendung von Photokatalysatoren in Kreuzkupplungen wurde erstmals 2007 von *Osawa et al.* publiziert.^[356] Der Arbeitskreis verwendete $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ in

3. Planung und Resultate

Kombination mit Triethylamin in der palladiumkatalysierten Sonogashira-Kupplung. *Huang et al.* veröffentlichten 2016 den erfolgreichen Einsatz von $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ als Photokatalysator in der Heck-Reaktion.^[357] In Gegenwart von Triethylamin als Elektronendonator und PdCl_2 oder $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ als katalytische Spezies, wurden nach 35 h bis zu 100 % Ausbeuten erzielt. Die Reaktion findet bei Raumtemperatur unter blauen LED-Licht statt. Die Verwendung eines Photokatalysators, mit Palladium als Zentralkation, wurde bisher noch nicht untersucht. Aus diesem Grund bietet sowohl die Synthese, als auch die Charakterisierung ein neues Forschungsfeld.

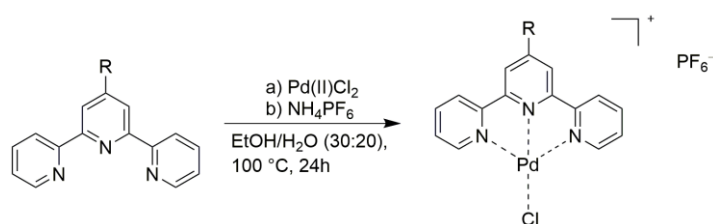


Abb. 3.66: Generelle Synthese zur Darstellung der Palladium-Komplexe.

Die allgemeine Versuchsvorschrift zur Synthese der neuen Palladium-Komplexe ist in Abbildung 3.66 dargestellt. In einem Gemisch aus Ethanol und Wasser wurden Ligand und Palladiumsalz in einem Verhältnis von 1 : 1 umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach dem Beenden der Reaktionszeit wurde mittels Anionenmetathese das Produkt erhalten. Die neu hergestellten Komplexe sind in Tab. 3.19 aufgelistet.

3. Planung und Resultate

Tab. 3.19: Darstellung der neu hergestellten Palladium-Komplexe.

Ligand	Metallsalz	Komplex	Ausbeute
4'-Aminobenzol-Terpyridin 91	PdCl ₂	[Pd(terpy(C ₆ H ₄ NH ₂))Cl](PF ₆) 125	64 %
4'-Hydroxy-Terpyridin 86	PdCl ₂	[Pd(terpy(OH))Cl](PF ₆) 126	38 %
4'-Nitrobenzol-Terpyridin 95	PdCl ₂	[Pd(terpy(C ₆ H ₄ NO ₂))Cl](PF ₆) 127	81 %
4'-Brombenzol-Terpyridin 93	PdCl ₂	[Pd(terpy(C ₆ H ₄ Br))Cl](PF ₆) 128	66 %
4'-Acetylbenzol-Terpyridin 103	PdCl ₂	[Pd(terpy(C ₆ H ₄ AcO))Cl](PF ₆) 129	58 %

Als weiteres katalytisches System sollte zusätzlich ein Komplex mit zwei unterschiedlichen Liganden untersucht werden. Hierfür wurden zunächst 0.5 Äquiv. 4'-Nitrobenzol-Terpyridin **95** mit Rutheniumtrichlorid umgesetzt. Der mit 45 % Ausbeute erhaltene Mono-terpy-Komplex **130** wurde direkt durch Zugabe von 4'-Aminobenzol-Terpyridin **91** weiter umgesetzt. Nach Anionenmetathese mit Ammoniumhexafluorophosphat wurde **131** mit einer Ausbeute von 100 % erhalten.

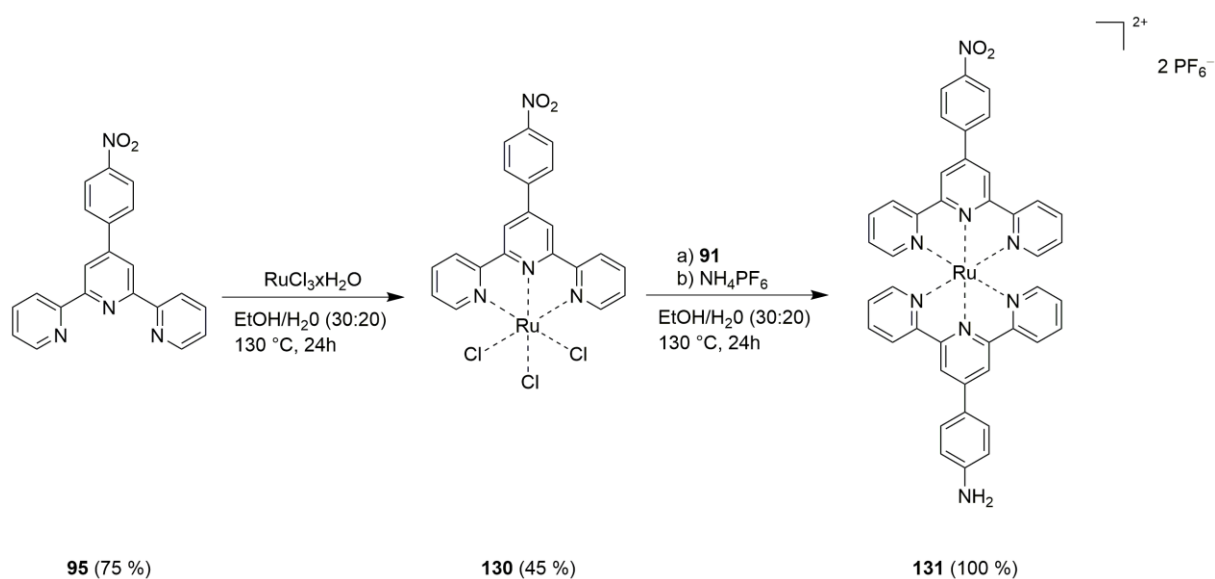


Abb. 3.67: Syntheseroute zur Darstellung des Komplexes **131**.

3. Planung und Resultate

Durch Kombination mit GO **10** wäre nur eine Amidierung an der Amin-Seite des Komplexes **131** möglich. Gleichzeitig ist der Ligand mit der funktionellen Nitrogruppe frei zugänglich. Der Komplex **131** mit Donor- und Akzeptor-Eigenschaften, sowie die Leitfähigkeit von GO **10**, könnten in der Photokatalyse ein hochreaktives System bilden.

3. Planung und Resultate

3.5 Synthese der GO basierenden $[M(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]$ Komposite

Die Kombination aus graphenischen Materialien mit Farbstoffkomplexen wird seit einigen Jahren in der Forschung verfolgt.^[358-360] So wird unter anderem versucht, neuartige Phototransistoren oder Sensoren herzustellen und zu charakterisieren.^[361] Die einzigartigen photokatalytischen Eigenschaften von Farbstoffkomplexen ermöglichen eine Bandbreite an Reaktionen, die auf Grundlage der Energiebarriere einer Reaktion sonst nicht stattfinden würden. Dabei können die Komplexe je nach Ligand und Substituent für das gewünschte System modelliert und optimiert werden. Einen großen Einfluss nimmt dabei die Wechselwirkung zwischen Ligand und Metallion ein. Diese kann von sehr schwach bis hin zu sehr stark variieren.^[362] Terpyridin-Komplexe besitzen auf Grund der starken koordinativen Bindung zwischen Ligand und Metallatom einen sehr starken Chelat-Effekt. Die Bildung erfolgt demnach durch Entropie-Zunahme, wodurch Chelate eine höhere Stabilität als herkömmliche Komplexe haben. Es resultiert eine hohe chemische Beständigkeit unter extremen Reaktionsbedingungen.

Verglichen mit anderen Photokatalysatoren ist trotz hoher Stabilität die Lebensdauer im angeregten Zustand bei Bis-terpy-Komplexen sehr gering. Durch kovalente Verknüpfung, sowie π - π -stacking mit Graphenischen Materialien soll die photokatalytische Aktivität erhöht werden. Basierend auf den Arbeiten von unter anderem *Sudo et al.* kann ein konjugiertes π -System wie z.B. Perylen als Sensibilisator wirken.^[310] Graphen, als eine Schichtstruktur aus Perylenen, sollte demnach im angeregtem Zustand über SET eine Photoredox-aktive Spezies sein. Wie aus den Arbeiten von *König et al.* hervorgeht, wird zunächst der Komplex durch Absorption von Licht angeregt.^[218] Anschließend findet ein Energietransfer zum konjugiertem π -System statt. Dieser kann wiederum in einem Redoxzyklus sowohl Elektronen von einem Donor aufnehmen als auch an einen Akzeptor weitergeben (Abb. 2.26). Bezogen auf das System in dieser Arbeit fungiert Graphenoxid mit Bis-terpy-Komplex als Redoxkatalysator bzw. als Photosensibilisator.

3. Planung und Resultate

Die Herstellung der GO-[M(terpy(NH₂))₂] Komposite erfolgte analog der Synthesevorschrift nach *Murakami et al.* von 2014.^[233] Nachdem GO **10**, bzw. Hum-GO **8** in Gegenwart von Oxalylchlorid in das reaktivere Säurechlorid überführt worden war (Kap. 3.2), wurde mittels Peptidkupplung das gewünschte Komposit synthetisiert.

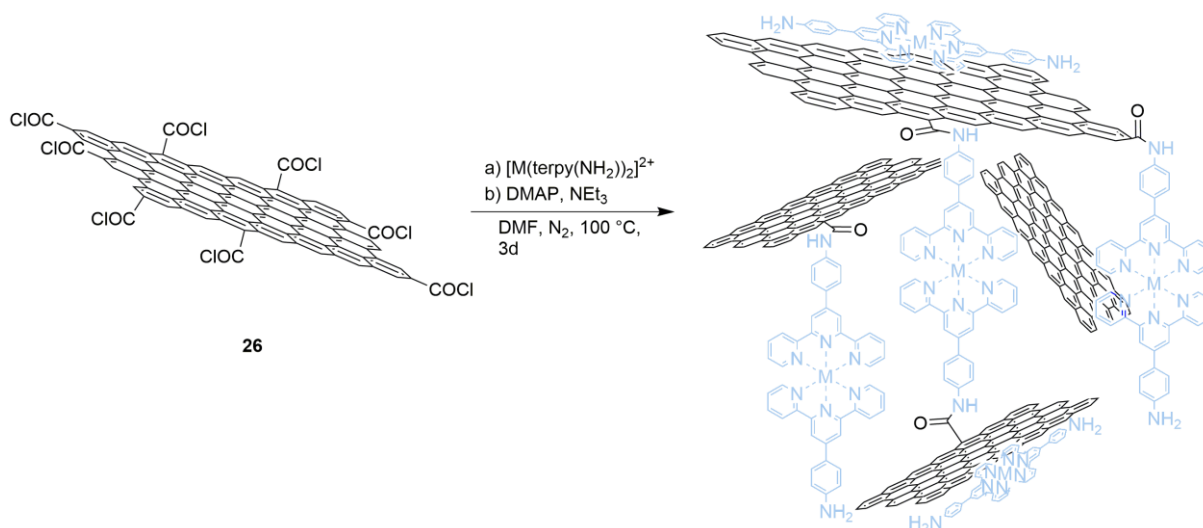


Abb. 3.68: Schematischer Synthesepfad zur Darstellung der GO-[M(terpy(C₆H₄NH₂))₂] Komposite.

Die Synthese wurde vollständig unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Sowohl Hum-GO **8** als auch GO **10** wurden zunächst chloriert und anschließend *in situ* zu den GO-[M(terpy(C₆H₄NH₂))₂] Komposite umgesetzt.

Zunächst erfolgte die Herstellung der GO **10**-Komposite. Um sicher zu stellen, dass alle oxidierten Gruppen des Graphens funktionalisiert werden, wurde ein Überschuss an Chelatkomplex eingesetzt. In einem Massenverhältnis von 1 : 1 wurden die jeweiligen Edukte in Gegenwart von DMAP und Triethylamin für 3 Tage bei 100 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser und Chloroform beendet. Eine Auftrennung der Komposit-Partikel erfolgte durch Filtration. Anschließend wurde das Lösungsmittel vom Filtrat, unter vermindertem Druck, entfernt. Die GO **10**-[M(terpy(C₆H₄NH₂))₂] Komposite wurden anschließend in gängigen organischen Lösungsmittel gelöst und mit Wasser sowie einer ges. NaCl-Lösung gewaschen. Anschließende basische Aufarbeitung mit NaOH lieferte die jeweilig gewünschten Nanokomposite mit funktionellen Aminogruppen.

3. Planung und Resultate

Aus zahlreichen Arbeiten geht hervor, dass verschiedene Metallkomplexe mit Ruthenium(II) als Zentralatom eine besonders hohe katalytische Aktivität haben.^[362] Aus diesem Grund wurde zusätzlich Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **126** synthetisiert. Während GO **10** lediglich an den Seiten funktionalisiert ist, besitzt Hum-GO **8** sowohl an der Seite als auch an der Oberfläche oxidierte Gruppen. Die neu hergestellten Komposite sollten sich daher in Bezug auf Reaktivität und Aktivität unterscheiden.

In Tabelle 3.20 sind alle hergestellten Komposite dargestellt. Die mit GO **10** synthetisierten Produkte sind alle löslich und könnten als homogener Katalysator fungieren. Da die erhaltenen GO-Komposite nur in geringen Mengen isoliert werden konnten, wurde der Fokus zunächst auf die Untersuchung von **126** gelegt. Das mit Hum-GO **8** hergestellte Komposite wurde in hohen Umsätzen erhalten. Eine genaue Angabe der Ausbeute kann nicht getroffen werden, da die Partikel keine einheitlich definierte Größe besitzen. Darüber hinaus ist der Grad der Funktionalisierung nicht bekannt. Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **126** ist im Gegensatz zu den GO-Kompositen nicht in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich. Daher soll **126** als heterogener Katalysator eingesetzt werden.

Tab. 3.20: Hergestellte GO-[M(terpy(C₆H₄NH₂))₂] Komposite.

Komplex	Graphenoxid	Komposite	
[Ru(terpy(NH ₂)) ₂](PF ₆) ₂ 111	GO 10	GO-[Ru(terpy(C ₆ H ₄ NH ₂)) ₂] 132	homogen
[Ru(terpy(NH ₂)) ₂](PF ₆) ₂ 111	Hum-GO 8	Hum-GO-[Ru(terpy(C ₆ H ₄ NH ₂)) ₂] 133	heterogen ^{a)}
[Fe(terpy(NH ₂)) ₂](PF ₆) ₂ 112	GO 10	GO-[Fe(terpy(C ₆ H ₄ NH ₂)) ₂] 134	homogen
[Co(terpy(NH ₂)) ₂](PF ₆) ₂ 114	GO 10	GO-[Co(terpy(C ₆ H ₄ NH ₂)) ₂] 135	homogen

a) Vollständig löslich in DMSO.

Im folgenden Kapitel wird der Fokus auf die Charakterisierung des heterogenen Materials **133** gelegt. Dieser zeigte eine besonders hohe katalytische Aktivität in Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen, sodass sich im weiteren Verlauf dieser Arbeit auf die vollständige Untersuchung von **133** konzentriert wurde.

3. Planung und Resultate

In Abb. 3.69 ist das Raman-Spektrum von Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** sowie das von Hum-GO **8** zum Vergleich abgebildet.^[241] Die D-Bande ist signifikant für den sp³-Anteil und die G-Bande für den sp²-Anteil eines graphenischen Materials. Daraus resultiert, dass aus dem Quotienten der Intensitäten I_D und I_G Rückschlüsse auf die Struktur gezogen werden können.

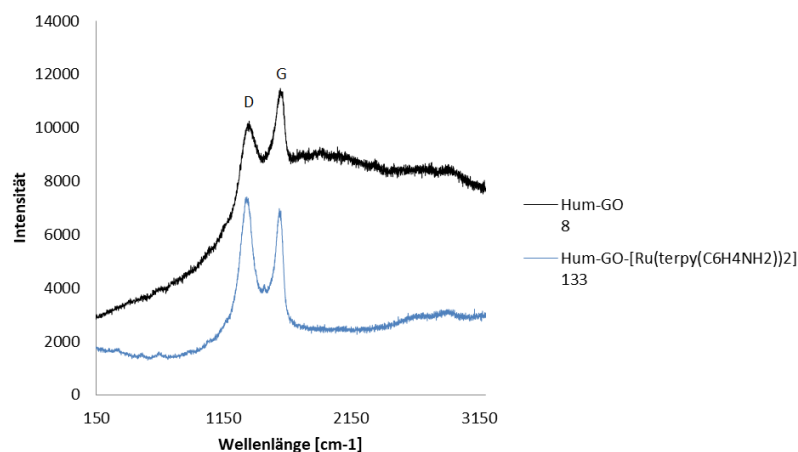


Abb. 3.69: Raman-Spektroskopie von Hum-GO **8** verglichen mit dem kovalent funktionalisiertem Komposite **133**.

Reines Hum-GO **8** zeigt die signifikanten D- und G-Banden mit einem I_D/I_G-Verhältnis von 0.87. Zum Vergleich hatte das hergestellte GO **10** ein I_D/I_G-Verhältnis von 0.79, was laut *Koenig et al.* einer Schichtebenenanzahl von 16 Lagen entspricht (Kap. 3.2.1). Für Hum-GO **8** ergibt sich:

$$L_a = \frac{4.35 \text{ nm}}{I_D/I_G} = \frac{4.35 \text{ nm}}{9847/11341} = 5 \text{ nm} \quad (13)$$

Der Abstand zwischen zwei Graphenlagen beträgt 0.34 nm, wodurch sich für Hum-GO **8** eine Schichtdicke von 15 Lagen ergibt. Das neu hergestellte Komposite **133** besitzt ebenfalls die charakteristische D- und G-Bande, wobei der sp³-Anteil größer ist als der sp²-Anteil. Dies heißt im Umkehrschluss, dass die Grundfläche im Vergleich zu den Kanten und der Höhe kleiner geworden und ein größerer Anteil an funktionellen Gruppen vorhanden ist. Mit einem

3. Planung und Resultate

I_D/I_G -Verhältnis von 1.07 ergibt sich für Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** eine Schichtanzahl von 12 Graphenlagen.

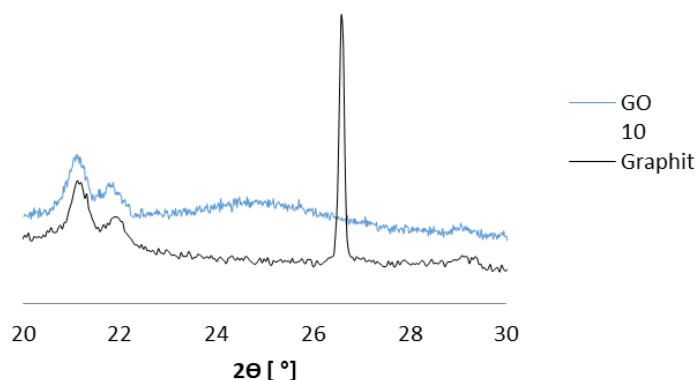


Abb. 3.70: Röntgendiffraktometrie von GO **10** und Graphit.

In Abb. 3.71 ist das XRD-Spektrum des neuen Komposits **133**, verglichen mit den eingesetzten Edukten, zu sehen. Darüber hinaus ist das Spektrum aus Kap. 3.2.1 in Abb. 3.70 abgebildet, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen. Graphit, mit einer hoch geordneten Kristallstruktur, besitzt bei 27 ° einen scharfen Peak. Je weniger Lagen vorhanden sind, desto ungeordneter ist die Kristallstruktur. Dies resultiert in einer Abnahme der Peakintensität, sowie einer Peakverbreiterung bei 27 °. Reines Hum-GO **8** besitzt einen charakteristischen Peak bei $2\Theta = 13^\circ$, dessen breite und Intensität vom Oxidierungsgrad abhängig ist.

Aksay et al. veröffentlichten 2007 eine Studie, in der die Peakintensitäten in Abhängigkeit von der Oxidationsdauer untersucht worden sind.^[236] Dabei stellte sich heraus, dass nach 120 h Oxidation der Graphitpeak verschwunden ist, während der vom Graphenoxid schmalere und intensiver wurde. Die oxidierten Graphenlagen besitzen auf Grund der funktionellen Gruppen nicht mehr den charakteristischen Gitterabstand von 0.34 nm, wodurch sich der Beugungspeak von 27 ° auf 13 ° verschiebt. Für reines Graphen ist vergleichsweise ein breiter, flacher Peak bei 27 ° charakteristisch. Wie in Abb. 3.71 zu sehen ist, zeigt das mit [Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂]²⁺ kovalent funktionalisierte Hum-GO **133** einen breiten Peak bei 23-27 °. Es handelt sich demnach nicht mehr um das in der Synthese eingesetzte Hum-GO **8**. Das neu erhaltene Beugungsmuster zeigt den typischen Peak für Graphen mit einem Beugungswinkel von 25 °. Weiterhin spricht das für eine kovalente Funktionalisierung des Hum-GO **8**, da keine Epoxide und Carbonsäuren mehr vorhanden sind.

3. Planung und Resultate

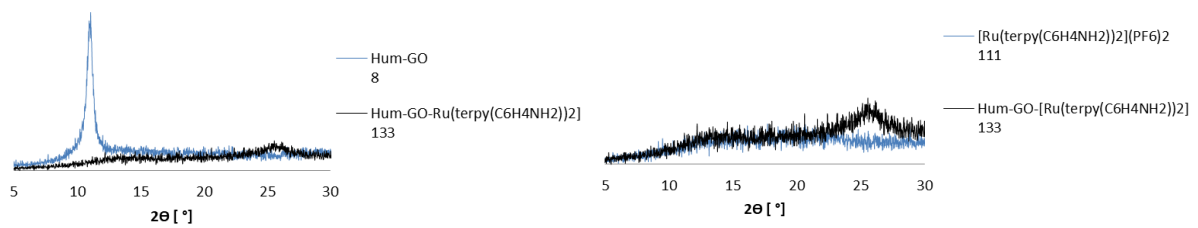
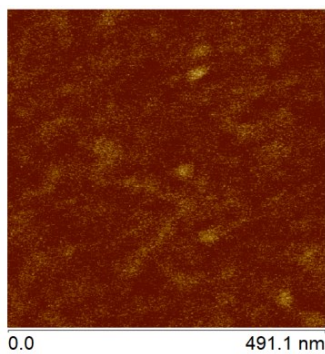


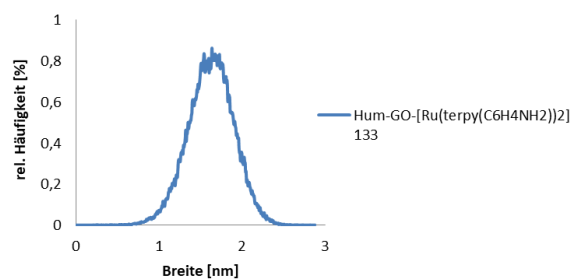
Abb. 3.71: Röntgendiffraktometrie von Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133**.

Um eine Aussage über die Partikelgröße zu treffen wurden Rastermikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Aus den aufgenommenen AFM-Bildern in Abb. 3.72 geht hervor, dass es sich bei Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** um kleine Partikel mit einer Breite von 1.5 nm (90 %) und einer Höhe von 2 nm (95 %) handelt. Mit einer Größe unter 10 nm sind die Partikel per Definition Quantum Dots.^[234]

a)



b)



c)

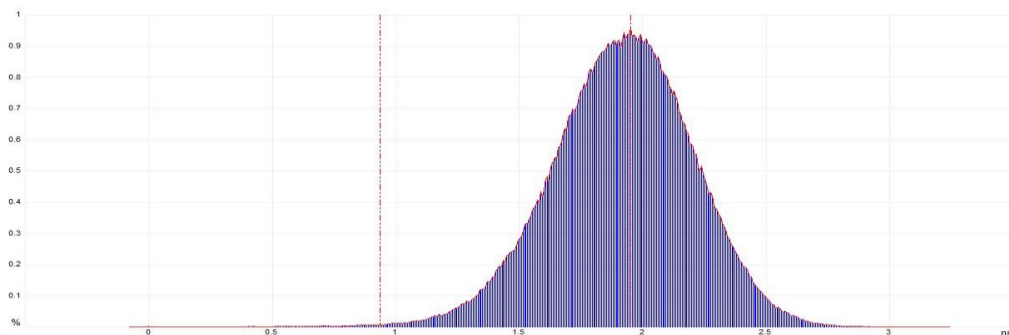
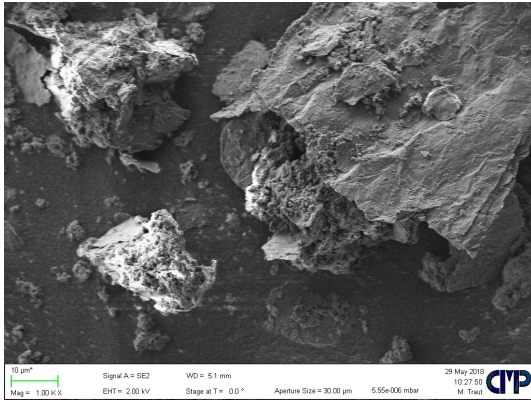


Abb. 3.72: a) AFM Aufnahme (gem. auf Si-wafer) von Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133**.
b) Breitenprofil und c) Höhenprofil.

3. Planung und Resultate

Zusätzlich wurden Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie zur Charakterisierung von **133** durchgeführt.

a)



b)

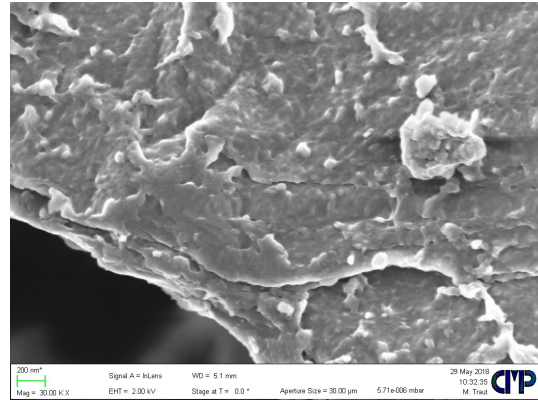


Abb. 3.73: REM-Aufnahme von Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133**, gem. auf Kohlenstoff-Pad. **a)** Skala: --- 10 μm. **b)** Skala: --- 200 nm.

Aus der Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme in Abb. 3.73 geht hervor, dass **133** keine einheitliche Struktur aufweist. Im Kanten- und Faltenbereich der Graphenschichten treten vermehrt fein verteilte Fasern auf. Dies könnte ein Indiz für die organischen Ru-Komplexe sein, die untereinander agglomerieren. Die Vergrößerung in Abb. 3.73. b) zeigt, dass keine scharfen Kanten mehr vorhanden sind. Die Morphologie des eingesetzten Hum-GO **8** hat sich demnach verändert.^[363]

3. Planung und Resultate

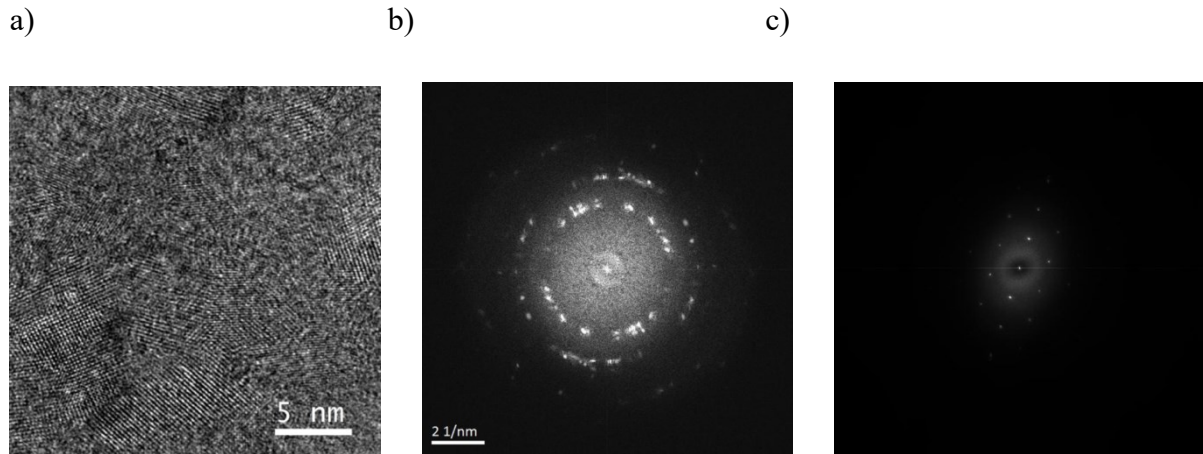


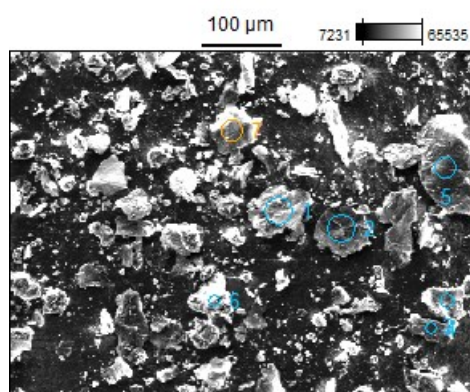
Abb. 3.74: a) Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) von **133**.
b+c) schnelle Fourier-Transformation (FFT) von **133**.

Die HRTEM-Aufnahme von **133** zeigt einen typischen Überstrukturkontrast. Das Muster ist charakteristisch für kristalline Agglomerate. Die atomare Auflösung zeigt, dass es sich eindeutig um eine geordnete Schichtstruktur handelt. Die Beugungsreflexe die aus der schnellen Fourier-Transformation resultieren zeigen ein eindeutig kristallines Beugungsmuster, das aus mehreren Schichten besteht.^[364] Die Reflexe resultieren aus dem π - π -stacking des amorphen Hum-GO **133**.^[365] In Abb. 3.74 c) ist die Fourier-Transformation eines Hum-GO **133** Plättchen zu sehen. Die Anordnung der Reflexe zeigt eine eindeutige sechszählige Symmetrie. Diese entspricht dem typischen (0001) Beugungsmuster einer hexagonalen Gitterstruktur.

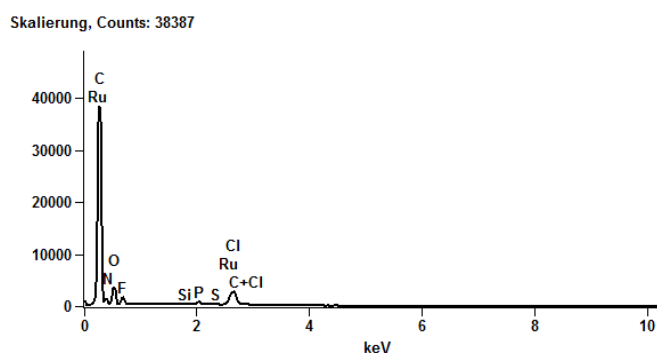
3. Planung und Resultate

Für eine Elementidentifizierung wurde eine energiedispersive Röntgenspektroskopie von **133** bei einer Beschleunigungsspannung von 10.0 kV durchgeführt (Abb. 3.75). Um eine signifikante Aussage zu treffen, wurde eine Punktanalyse von sieben Bereichen auf der Probe untersucht.

a)



b)



c)

126	C-K	N-K	O-K	F-K	Ru-L
Punkt 1	59.45	12.76	20.14	3.33	3.50
Punkt 2	62.08	11.00	20.28	2.49	3.22
Punkt 3	58.80	14.41	16.04	4.41	4.06
Punkt 4	63.00	11.40	17.80	1.96	3.97
Punkt 5	61.12	10.75	20.21	2.61	3.20
Punkt 6	52.90	14.50	20.18	5.77	4.01
Punkt 7	59.54	12.83	20.61	3.16	3.27

Abb. 3.75: EDX-Aufnahme von Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133**, gem. auf Kohlenstoffpad. **b)** Spektrum der gefundenen Elemente (Punkt 3). **c)** rel. Atom- % der sieben untersuchten Flächen.

Wie in Abb. 3.75 b) zu sehen ist, besteht die Probe wie zu erwarten hauptsächlich aus Kohlenstoff. Die sieben Bereiche wurden alle auf der Oberfläche der Probe gewählt, damit das Kohlenstoffpad in die Gewichtung nicht mit einberechnet wird. Die Zuordnung von Elementen zu den dazugehörigen Peaks ist bei einer Punktanalyse nicht immer trivial. In einigen Fällen treten Überlagerungen von Peaks auf, die eine exakte Zuordnung nicht ermöglichen. Die K-Linien von leichten Elementen und die L- und M-Serien von schweren

3. Planung und Resultate

Elementen haben häufig ähnliche Linienenergien, die eine Elementidentifizierung erschweren. Um sicher zu stellen, dass es sich um Ruthenium und nicht um eine Chlor-Verunreinigungen handelt, wurde zusätzlich ein "spectral imaging" aufgenommen. Hierbei handelt es sich um einen festgelegten Probenbereich, dem die charakteristische Emission von Röntgenstrahlung des jeweiligen Elements farblich zugeordnet wird.

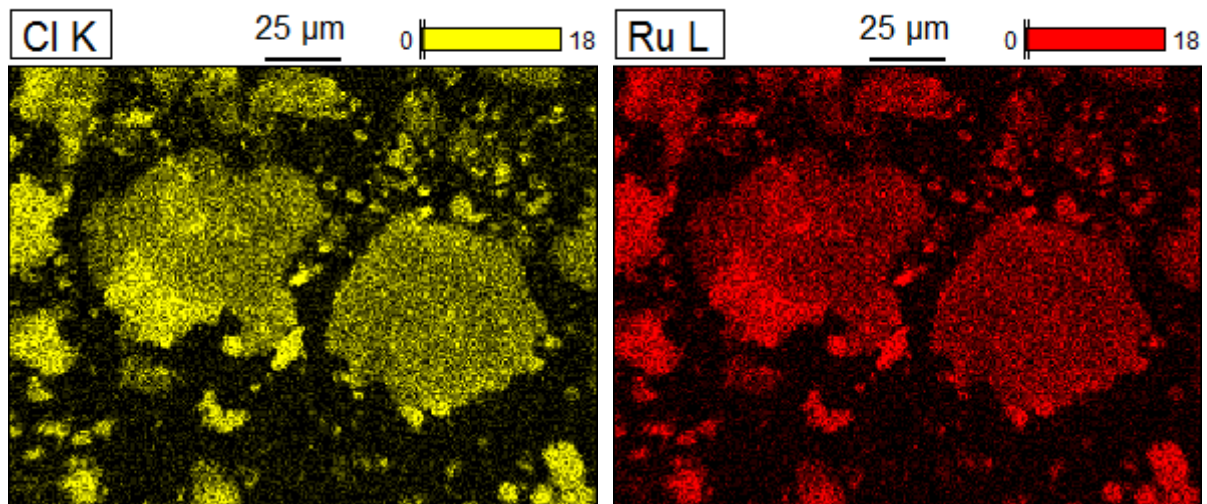


Abb. 3.76: Elementverteilungsbilder von Chlor (links) und Ruthenium (rechts).

In Abb. 3.76 sind die beiden Elementarverteilungsbilder von Chlor und Ruthenium zu sehen. Aus der Intensität und Verteilung der farblich erkennbaren Elemente wird ersichtlich, dass es sich um das gleiche Element handelt. Da Chlor in der Verbindung nicht vorkommen sollte, handelt es sich bei beiden Verteilungsbildern um Ruthenium. Aus diesem Grund wurden die relativen Atom-% in Tabelle 3.75 c) Ruthenium zugeordnet.

3. Planung und Resultate

3.5.1 Photokatalytische Aktivität der Chelatkomplexe

Um die photokatalytische Aktivität der Chelatkomplexe zu untersuchen, müssen die Komplexe zunächst mittels UV/VIS-Spektroskopie charakterisiert werden. Für die Messung wurden jeweils Verdünnungsreihen mit einer Konzentration von 10^{-4} mol/L- 10^{-5} mol/L angesetzt.

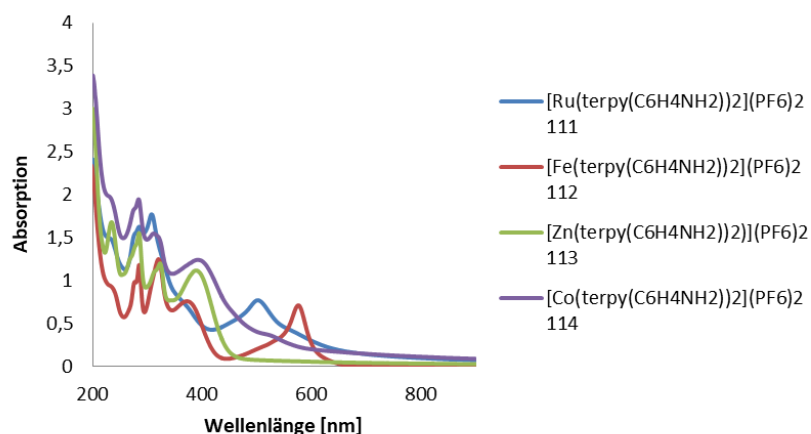


Abb. 3.77: UV/VIS-Spektrum der Chelate **111-114**, gemessen in Acetonitril (10^{-4} mol/l).

Bei gleichem Liganden und unterschiedlichem Zentralkation ist das Absorptionsmaximum stark vom eingesetzten Metall abhängig. Die genauen Maxima sind in Tabelle 3.21 aufgelistet.

Tab. 3.21: Absorptionsverhalten der mit 4'-Aminobenzol-Terpyridin **91** erhaltenen Chelate.

Komplex	Absorptionsmaximum
[Ru(terpy(C ₆ H ₄ NH ₂)) ₂](PF ₆) ₂ 111	500 nm
[Fe(terpy(C ₆ H ₄ NH ₂)) ₂](PF ₆) ₂ 112	580 nm
[Zn(terpy(C ₆ H ₄ NH ₂)) ₂](PF ₆) ₂ 113	390 nm
[Co(terpy(C ₆ H ₄ NH ₂)) ₂](PF ₆) ₂ 114	531 nm

3. Planung und Resultate

In Abb. 3.78 ist das UV/VIS-Spektrum aller hergestellten Eisen-Komplexe zu sehen. Die Absorptionsmaxima liegen je nach Substituenten zwischen 570-580 nm. Je größer der -I-Effekt der Substituenten, desto intensiver das Absorptionsverhalten der Komplexe. Gleichzeitig verschiebt sich mit steigendem -I und -M-Effekt die Anregungsenergie bathochrom (Rotverschiebung).

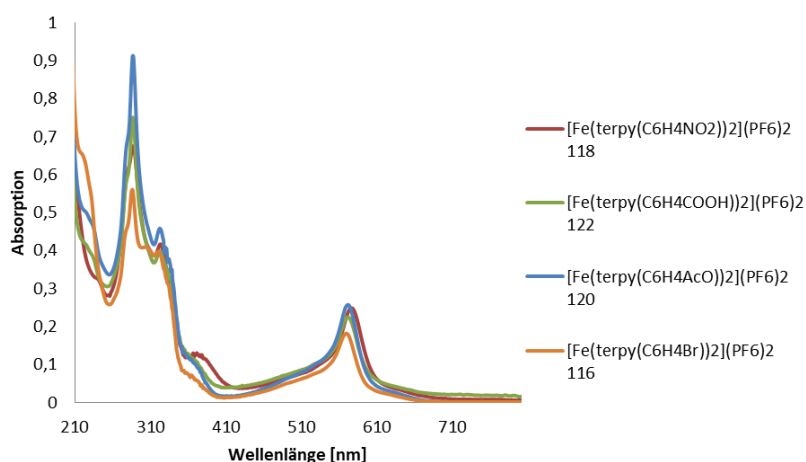


Abb. 3.78: UV/VIS-Spektrum der unterschiedlichen Eisen-Chelatkomplexe, gemessen in Acetonitril (10^{-5} mol/l).

Das UV/VIS-Spektrum der Ruthenium-Komplexe zeigt verglichen mit den Eisen-Komplexen ein ähnliches Verhalten (Abb.3.79). Bis auf die Intensitäten verschiebt sich der Absorptionsbereich nur minimal.

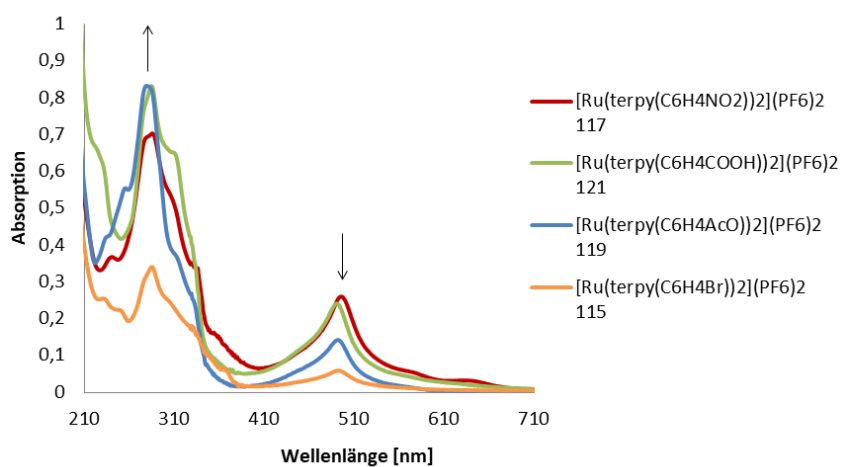


Abb. 3.79: UV/VIS-Spektrum der unterschiedlichen Ruthenium-Chelatkomplexe, gemessen in Acetonitril (10^{-5} mol/l).

3. Planung und Resultate

Das Absorptionsmaximum befindet sich bei den Ruthenium-Komplexen, je nach Substituenten, zwischen 496-500 nm. In diesem Bereich findet eine hypochrome Verschiebung der Banden von $-I$ zu $+I$ statt. Gleichzeitig verschieben sich die Banden bei 300 nm hyperchrom von $+M$ zu $-M$. Verglichen mit den Eisen-Komplexen weisen beide Spektren nur geringe Verschiebungen auf.

Im Gegensatz zu den Chelaten nimmt bei den Mono-Komplexen die funktionelle Gruppe einen sehr starken Einfluss auf das Absorptionsverhalten. Während das Amino-funktionalisierte **125** im Ultravioletten Bereich absorbiert, hat der Komplex mit der Nitro-Gruppe **127** ein Absorptionsmaximum bei 625 nm. Generell gilt, je ausgedehnter das konjugierte π -System ist, desto langwelliger und intensiver ist das Absorptionsmaximum. Da alle Palladium-Komplexe das gleiche π -System besitzen, resultieren die starken Verschiebungen von den Substituenten.

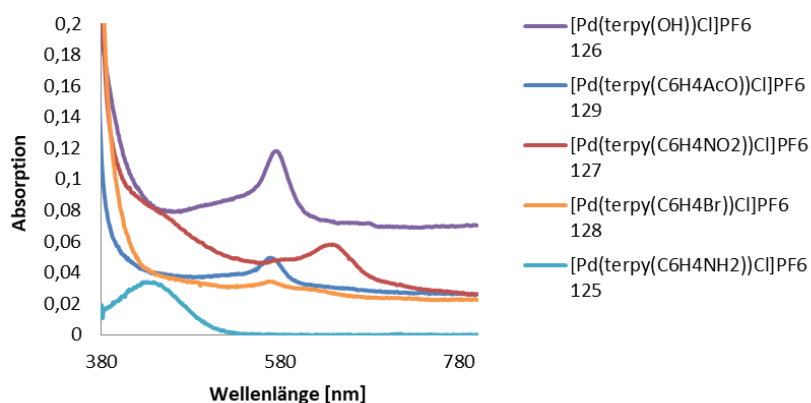


Abb. 3.80: UV/VIS-Spektrum der unterschiedlichen Palladium-Komplexe, gemessen in Acetonitril (10^{-5} mol/l).

Substituenten mit einem $+M$ -Effekt führen zu einer hypsochromen Verschiebung in den kurzwelligeren Bereich. Gleichzeitig findet eine bathochrome Verschiebung bei Substituenten mit $-I$ und $-M$ -Effekt statt. Ebenfalls auffällig ist, dass Brom bei allen Metall-Komplexen desaktivierend wirkt. Die Absorptionsintensität ist verglichen mit anderen Komplexen einer Messreihe sehr gering. Demnach wirkt der $-I$ und $+M$ -Effekt von Halogenen für die photokatalytische Aktivität von Terpyridin-Komplexen hemmend.

3. Planung und Resultate

Nachdem die Anregungsenergie der jeweiligen Chelatkomplexe bekannt war, wurde die katalytische Aktivität in der Pinakol-Kupplung untersucht. Hierfür wurde jeweils 1 mol% des Farbkomplexes unter Schlenkbedingungen in 4 ml Acetonitril gelöst.^[287] Als Base wurde Tributylamin verwendet. Anschließend wurde 15 Stunden bei Raumtemperatur in Gegenwart von weißen LEDs gerührt. Durch die Verwendung des gesamten sichtbaren Lichtspektrums sollte geprüft werden, ob eine generelle Aktivität vorhanden ist. Das Ergebnis ist in Tabelle 3.22 aufgeführt.

Tab. 3.22: Photokatalytische Aktivität der Chelatkomplexe in der reduktiven Pinakol-Kupplung in Gegenwart von NBu_3 und Acetonitril.

Katalysator	Licht	Umsatz
$[\text{Fe}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]^{2+}$ 112	LEDs (400-700 nm)	HB (6 %)
$[\text{Co}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]^{2+}$ 114	LEDs (400-700 nm)	HB (7 %)
$[\text{Ru}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]^{2+}$ 111	LEDs (400-700 nm)	HB (7 %)

HB = Hydrobenzoin **66**, sowie KR = keine Reaktion.

Ein Vergleich zu den Ergebnissen aus Tab. 3.22 mit bereits veröffentlichten Arbeiten unter Verwendung von anderen Katalysatoren bei gleichen Bedingungen zeigt, dass die Chelatkomplexe unter diesen Reaktionsbedingungen nicht reaktiv sind.^[293,296] Der Umsatz von 7 % Hydrobenzoin ist lediglich auf die reduktive Wirkung der Base zurückzuführen. Das Ergebnis bestätigt die schlechte Reaktivität von Bis-terpy-Komplexen aufgrund der kurzen Lebensdauer im angeregten Zustand (Kap. 3.4).

Um eine signifikante Aussage über die unterschiedlichen Reaktivitäten zu treffen, wurde die Versuchsvorschrift verändert. Basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 3.3.2.2 wurde sich für die analogen Reaktionsbedingungen aus der heterogenen katalytischen Untersuchung entschieden.^[228]

3. Planung und Resultate

Um zunächst die generelle Aktivität zu überprüfen wurden weiße LEDs als Lichtquelle eingesetzt. Anschließend wurde der Farbkomplex (1 μmol) und Benzaldehyd (1 mmol) in Gegenwart von Kaliumhydroxid (0.1 mol/l) in 10 ml Isopropanol gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 15 Stunden bei 75 °C gerührt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 3.23 aufgeführt. Im Gegensatz zur vorherigen Untersuchung findet hier keine Pinakol-Kupplung, sondern die selektive Reduktion zu Benzylalkohol **67** statt. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen aus der heterogenen Katalyse in Kapitel 3.3.2.2. Demnach benötigt die reduktive Kupplung zu Diolen immer eine katalytische Menge von tertiären Aminien.^[287,294]

Tab. 3.23: Photokatalytische Aktivität der Chelatkomplexe in der Reduktion von Benzaldehyd **65** in Gegenwart von KOH und Isopropanol.

Katalysator	Licht	Ausbeute
$[\text{Fe}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]^{2+}$ 112	LEDs (400-700 nm)	BA (39 %)
$[\text{Co}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]^{2+}$ 114	LEDs (400-700 nm)	BA (47 %)
$[\text{Ru}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]^{2+}$ 111	LEDs (400-700 nm)	BA (66 %)

BA = Benzylalkohol **67**, sowie KR = keine Reaktion.

Wie aus Tab. 3.23 hervorgeht, hat $[\text{Ru}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]^{2+}$ **111** mit 66 % Ausbeute die höchste photokatalytische Aktivität. Um sicher zu stellen, dass der Ruthenium-Komplex **111** als Photosensibilisator fungiert, wurden zusätzlich Kontrollversuche durchgeführt. Diese sind in Tabelle 3.24 dargestellt.

3. Planung und Resultate

Die Reaktion (1-4) wurden in Gegenwart von $[\text{Ru}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]^{2+}$ **111** durchgeführt. Während in Gegenwart von Licht, mit einer Wellenlänge von 400-700 nm, 66 % Benzylalkohol **67** isoliert werden konnten, wurde in Abwesenheit von Licht eine Ausbeute von 24 % erhalten. Demnach nimmt Licht einen Einfluss auf die Reaktion. Gleichzeitig findet ohne Base und ohne Schutzgas keine Reaktion statt. Die Ergebnisse der Reaktionen (5-8) wurden ohne Photosensibilisator durchgeführt und aus Tabelle 3.10 übernommen. Im Gegensatz zu Reaktion (4), findet in Gegenwart von Luft und Abwesenheit des Sensibilisators eine Reaktion statt. Demnach scheint der Komplex unter Sauerstoffbedingungen die lichtunabhängige Basenkatalyse zu hemmen.

Tab. 3.24: Katalytische Aktivität von $[\text{Ru}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]^{2+}$ **111**.

Laufnummer	Reaktionsbedingung	Produkt	Ausbeute
1	RT	BA	39 %
2	dunkel	BA	24 %
3	ohne Base	KR	-
4	ohne N ₂	KR	-
5	- ^{a)}	BA	14 %
6	RT ^{a)}	BA DBA	1 % 12 %
7	dunkel, RT ^{a)}	BA DBA	1 % 17 %
8	ohne N ₂ ^{a)}	BA DBA	13 % 38 %

BA = Benzylalkohol **67**, DBA = Dibenzylidenacetone **69**. KR = keine Reaktion. a) ohne $[\text{Ru}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]^{2+}$ **111**.

Basierend auf den Kontrollreaktionen aus Tabelle 3.24 wurde ein möglicher Katalysezyklus entwickelt. Wie in Abb. 3.81 zu sehen ist, setzt sich der Reaktionsmechanismus aus zwei Katalysezyklen zusammen. Bei dem Katalysezyklus (1) handelt es sich um eine lichtunabhängige, basenkatalysierte Reaktion. Dabei reagieren zunächst Benzaldehyd **65** und

3. Planung und Resultate

Isopropanol in einer Meerwein-Penndorf-Werley Reduktion zu einem sechsgliedrigem Übergangszustand (**B**) was bei höheren Temperaturen begünstigt wird.^[304] Anschließend findet eine Hybridübertragung statt, wodurch Benzylalkohol **67** und Aceton gebildet werden (**C**). Diese reagieren mit 2 Äquiv. Benzaldehyd **65** in einer Claisen-Schmidt-Kondensation zum Aldol-Produkt DBA **69** (**D**).^[305] Dieser Reaktionsschritt ist reversibel und stark abhängig von den Reaktionsbedingungen. In Gegenwart von Sauerstoff liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Aldol-Produktes.

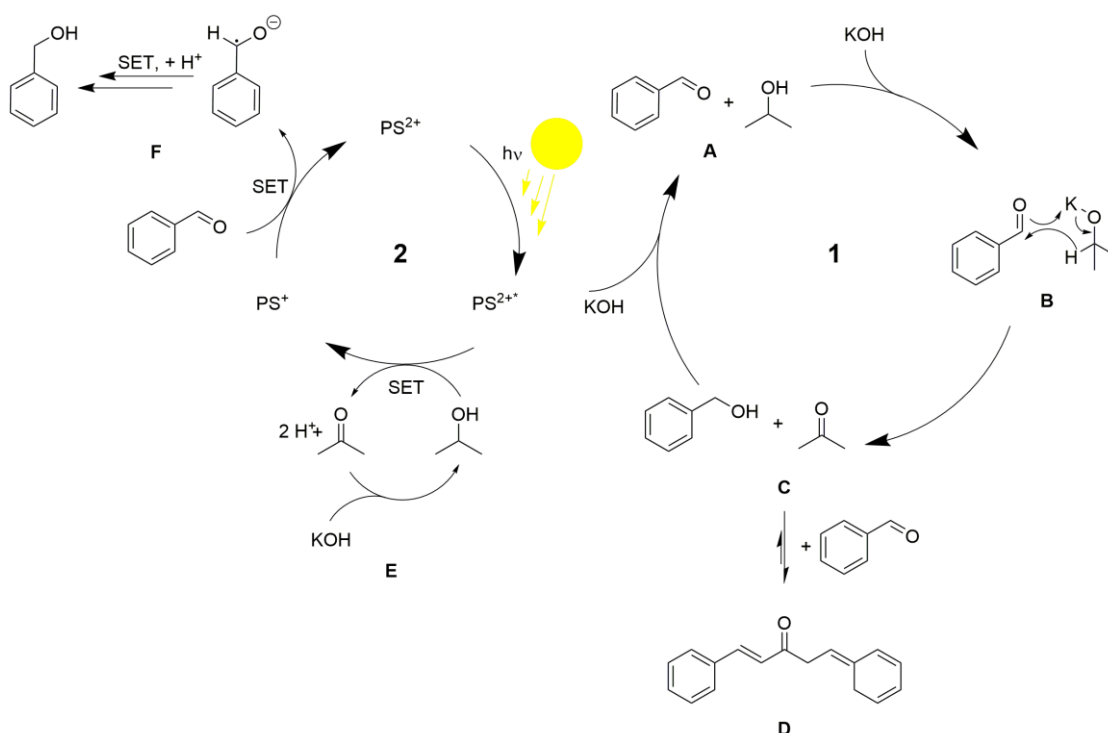


Abb. 3.81: Katalysezyklus der Photosensibilisierten Reduktion am Beispiel von Benzaldehyd **65**.

Wird dem Katalysezyklus (**1**) ein Photosystem (**PS**) zugefügt, findet nur eine Reaktion in Gegenwart von Licht statt. Ohne Licht wirkt **PS** hemmend auf den lichtunabhängigen Zyklus (**1**). Dies spricht für eine Wechselwirkung zwischen Kaliumhydroxid oder Alkoholat und dem Chelatkomplex im Grundzustand. Diese Wechselwirkung muss energetisch günstiger sein als die Bildung des sechsgliedrigen Übergangszustandes (**B**) im Katalysezyklus (**1**).

In Gegenwart von Licht geeigneter Wellenlänge findet der Katalysezyklus (**2**) statt. Es handelt sich dabei um einen reaktiv ablaufenden, katalytisch photoinduzierten Redoxprozess.^[219] Im

3. Planung und Resultate

ersten Reaktionsschritt wird PS^{2+} , durch Absorption eines Photons, in den Zustand PS^{2+*} angeregt. Mittels SET findet eine Reduktion von PS^{2+*} zu PS^+ statt. Gleichzeitig wird Isopropanol als Elektronendonator zu Aceton oxidiert (E). Im letzten Katalyseschritt wird Benzaldehyd **65** mittels Eielektronentransfer reduziert, während PS^+ zu PS^{2+} wieder rückoxidiert wird.

Zusammengefasst konnte erfolgreich die photokatalytische Aktivität der neu synthetisierten Chelatkomplexe gezeigt werden. Mittels UV/VIS-Spektroskopie wurde zunächst bewiesen, dass alle Chelatkomplexe im sichtbaren Bereich absorbieren. Gleichzeitig wurden der Unterschied zwischen Mono- und Bis-Komplexen in Bezug auf Lichtabsorption sowie der starke Substituenteneinfluss untersucht. Nach vollständiger Charakterisierung mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie und UV/VIS-Spektroskopie wurde die Aktivität von drei Chelaten mit gleichem Liganden und unterschiedlichem Metallzentrum untersucht. Hierfür wurde die lichtinduzierte Reduktion von Benzaldehyd **65** gewählt. $[\text{Ru}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]^{2+}$ **111** zeigte mit einer Ausbeute von 66 % die höchste Aktivität. In einer weiteren Versuchsreihe wurden die Kontrollversuche durchgeführt. Basierend auf den Ergebnissen aus Tabelle 3.24 wurde der Katalysezyklus aus Abb. 3.81 postuliert. Dass die Aktivität im Vergleich zu anderen Systemen geringer ist, liegt an der geringen Lebensdauer von Chelatkomplexen. Das trotzdem eine Aktivität mit Ausbeuten von bis zu 66 % beobachtet werden konnte, kann an der schnell ablaufenden Reduktionsreaktion liegen. Dabei muss nur eine relativ geringe Aktivierungsenergie katalytisch überwunden werden.

3. Planung und Resultate

3.5.2 Photokatalytische Aktivität der mit Chelatkomplex funktionalisierten Graphenoxide

Um die Photokatalytische Aktivität der neu hergestellten Graphen-Chelate zu untersuchen, wurde zunächst mittels UV/VIS-Spektroskopie das Absorptionsverhalten analysiert.

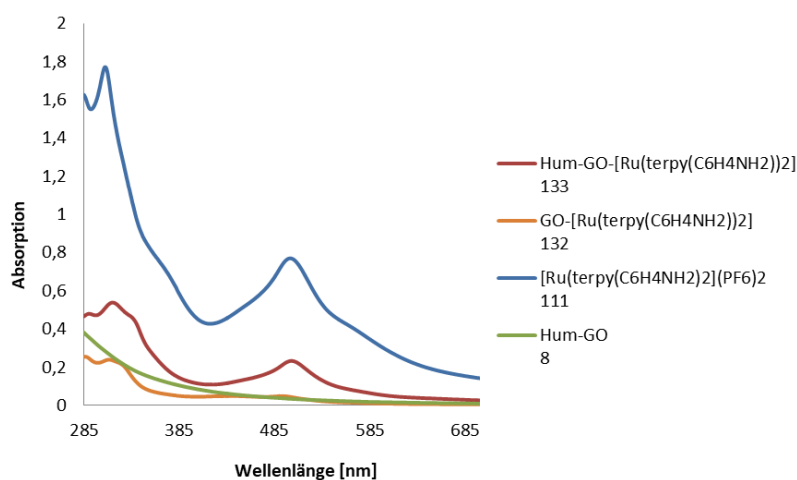


Abb. 3.82: UV/VIS-Spektrum der Ruthenium(II)-basierenden Graphene, gemessen in DMSO (5^{-4} g/l), bzw. für **111** in MeCN (10^{-4} mol/l).

Der Vergleich des Absorptionsverhaltens vom reinen Ruthenium-Komplex **111** mit den funktionalisierten Graphenoxiden **132** und **133** zeigt eine starke hypochrome Verschiebung. Dies liegt an dem großen Symmetrieunterschied im Vergleich zum reinen Chelat **111**. Während die Kristallstruktur des Komplexes **111** vollständig symmetrisch ist, sind die neu hergestellten Komposite asymmetrisch. Als Folge vergrößert sich der Absorptionskoeffizient was sich durch eine hypochrome Verschiebung bemerkbar macht. Der Effekt wird zusätzlich durch unterschiedliche Lösungsmittel verstärkt. Die jeweiligen Komposite wurden in DMSO gemessen, während der Komplex in Acetonitril gemessen wurde. Ein Wechsel des Lösungsmittels führt bei $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen ebenfalls zu einer hypochromen Verschiebung.

Um die Banden der reinen Komposite **132** und **133** miteinander zu vergleichen, wurde in Abb. 3.83 die Spektren der Edukte entfernt. Während Hum-GO **133** ein Absorptionsmaximum bei 510 nm aufweist, hat das Komposite GO **133** ein Maximum bei

3. Planung und Resultate

501 nm. Ein Möglicher Grund könnte der Funktionalisierungsgrad sein. Während GO **10** lediglich an den Seiten funktionalisiert ist, besitzt Hum-GO **8** auch auf der Oberfläche funktionale Gruppen. Demnach besitzt das mit Chromophor funktionalisierte Hum-GO **133** mehr Farbstoff als GO **132**. Graphenoxide sind im Ultravioletten Bereich photokatalytisch aktiv und Chromophore im sichtbaren Bereich. Je nach Funktionalisierungsgrad kann das Absorptionsverhalten geringfügig gesteuert werden.

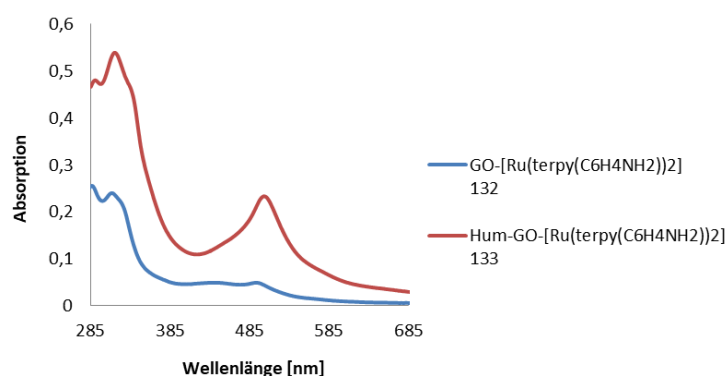


Abb. 3.83: UV/VIS-Spektrum der Komposite **132** und **133** gemessen in DMSO (5^{-4} g/l).

In Abbildung 3.84 ist das UV/VIS-Spektrum von GO[CO(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **135** abgebildet.

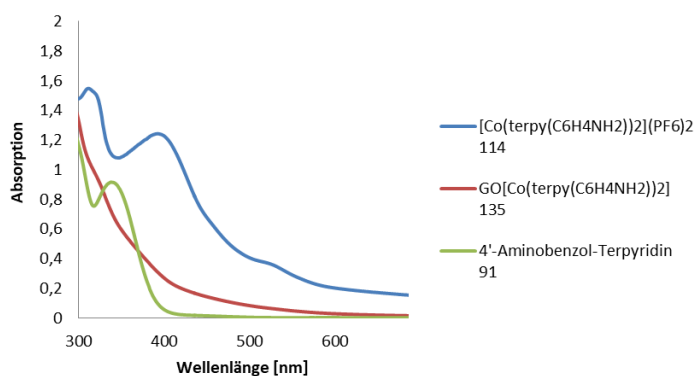


Abb. 3.84: UV/VIS-Spektrum der Cobalt(II)-basierenden Verbindungen, gemessen in DMSO (5^{-4} g/l), bzw. für **114** in MeCN (10^{-4} mol/l).

3. Planung und Resultate

Das neu hergestellte Material **133** zeigt im Vergleich zum reinen Komplex **114** kein Absorptionsmaximum mehr. Die Bande bei 531 nm ist vollständig verschwunden. Das aufgenommene Spektrum von **133** zeigt lediglich den Verlauf von reinem Hum-GO **8**.

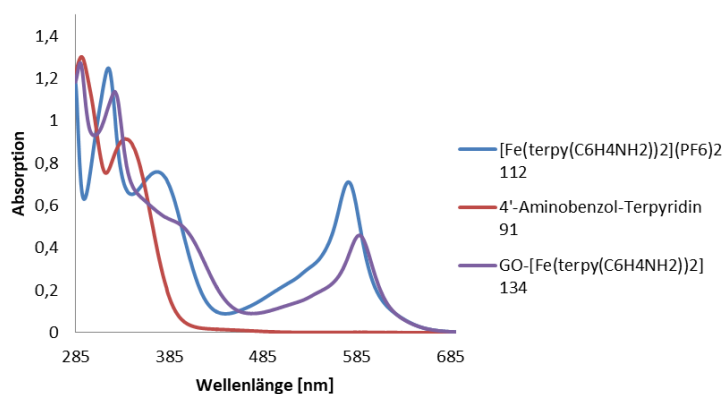


Abb. 3.85: UV/VIS-Spektrum des Eisen(II)-basierenden Komposites, gemessen in DMSO (gemessen in DMSO (5^{-4} g/l), bzw. für **112** in MeCN (10^{-4} mol/l).

Wie in Abbildung 3.85 zu sehen ist, hat sich durch die kovalente Funktionalisierung zwischen dem Eisen-Komplex **112** und GO **8** das Absorptionsverhalten verändert. Das UV/VIS-Spektrum der jeweiligen Komponenten zeigt eine bathochrome Verschiebung des Komposites **134**. Während der reine Komplex ein Maximum bei 580 nm aufweist, absorbiert das neue Komposit **134** bei 592 nm. Das konjugierte π -System von GO **8** hat somit das Absorptionsmaximum in den langwelligeren Bereich verschoben.

Nachdem mittels UV/VIS-Spektroskopie das Absorptionsverhalten untersucht worden war, wurde sich für die weitere Charakterisierung auf Hum-GO-[Ru(terpy($C_6H_4NH_2$))₂] **133** beschränkt.

Zur Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von **133** wurde basierend auf der Arbeit von *Huang et al.* die Palladium-katalysierte Heck-Reaktion untersucht.^[357] Dem Arbeitskreis gelang die erfolgreiche Umsetzung von unterschiedlichen Aryl-Iod-Derivaten, in einer milden Heck-Reaktion. In Gegenwart von $Ru(bpy_3)Cl_2 \cdot 6 H_2O$ als Photokatalysator wurden unter Verwendung von blauen LEDs bei Raumtemperatur sowie ohne Liganden hohe Ausbeuten erzielt.

3. Planung und Resultate

In einer generellen Reaktion wurden 1-Brom-4-Iodbenzol **136** (0.4 mmol) und Styrol **137** (0.8 mmol) in 4 ml DMF gelöst (Abb. 3.86). Anschließend wurden Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** (5-wt%) sowie Pd(OAc)₂ (0.004 mmol) zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Nachdem Triethylamin (0.8 mmol) zugegeben worden war, wurde bei Raumtemperatur gerührt. Als Lichtquelle wurden LEDs verwendet. Um sicher zu stellen, dass die Wärmestrahlung die Reaktion nicht beeinflusst, wurde zusätzlich ein Kühlblock eingesetzt.

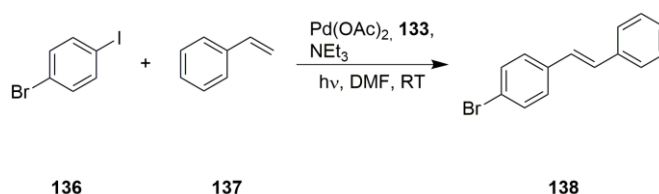


Abb. 3.86: Generelle Heck-Reaktion zur Darstellung von **138**.

Aus der UV/VIS-Spektroskopischen Untersuchung geht hervor, dass Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** ein Absorptionsmaximum bei 510 nm hat. Um sicher zu stellen, dass die richtige Lichtquelle verwendet wird, wurde daher zunächst die Wellenlänge untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.25 aufgeführt.

Tab. 3.25: Optimierung der eingesetzten Lichtquelle.^{a)}

Lichtquelle	Ausbeute [138]
455-460 nm (blau)	34 %
490-495 nm (cyan)	60 %
510-515 nm (grün)	50 %

a) 22 Stunden Reaktionszeit.

Die höchste Aktivität wurde unter Verwendung von cyanblauen LEDs (490-495 nm) erhalten. Die leichte Verschiebung des Absorptionsmaximums von 510 nm auf 495 nm ist auf die

3. Planung und Resultate

Verwendung von unterschiedlichen Lösungsmitteln zurückzuführen. Die UV/VIS-Spektren wurden in DMSO aufgenommen, während die Heck-Reaktion in DMF durchgeführt wurde. Aus diesem Grund wurde für alle weiteren Untersuchungen die Wellenlänge 490-495 nm verwendet, welche dem Absorptionsmaximum des reinen Komplexes **111** am nächsten liegt.

In einer weiteren Versuchsreihe sollte die Reaktionszeit untersucht werden (Tab. 3.26). Hierfür wurde zunächst stündlich und anschließend in größeren Zeitabständen eine Probe entnommen. Für die Messung nach 24 und 72 Stunden wurde ein weiterer Reaktionsansatz angesetzt. Die Auswertung erfolgte anschließend über die Berechnung des Umsatzes mittels Kernspinresonanzspektroskopie.

Tab. 3.26: Untersuchung der Reaktionszeit.

Reaktionszeit [Stunden]	Umsatz [138]
1	0.5 %
3	6 %
4	6 %
5	15 %
6	15 %
18	44 %
22	60 % E/Z (1:0.03)
24	96 % E/Z (1:0.08)
72	97 % E/Z (1:0.1)

Umsatz: NMR-Verhältnis von Edukt/Produkt, bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge an 1-Brom-4-Iodbenzol **136** (0.4 mmol).

3. Planung und Resultate

Wie aus Tabelle 3.26 hervorgeht ist die optimale Reaktionszeit nach 24 h erreicht. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer auf 72 Stunden wurde lediglich durchgeführt, um eine E/Z-Konversion auszuschließen. Unter Verwendung des neu entwickelten Systems kann demnach davon ausgegangen werden, dass selektiv das E-Isomer gebildet wird.

Basierend auf den optimierten Reaktionsbedingungen wurden anschließend Untersuchungen zur Analyse der Aktivität von **133** durchgeführt. In Gegenwart von 490-495 nm wurde 1-Brom-4-Iodbenzol **136**, Styrol **137** und 5-wt% Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** für 24 Stunden umgesetzt (Tab. 3.27).

Tab. 3.27: Untersuchung der Aktivität von **133**.

Laufnummer	Reaktionsbedingung	Ausbeute
1	Hum-GO 8 , Pd(OAc) ₂	38 %
2	Hum-GO 8 , Komplex 115	53 %
3	ohne Licht, ohne Photokat. 133	9 %
4	ohne Pd(OAc) ₂ , ohne Photokat. 133	-
5	ohne Pd(OAc) ₂	18 %
6	ohne Photokat. 133	30 % ^{a)}
7	0.5-wt% Photokat.	33 %
8	ohne Licht	7 %

a) ¹H-NMR zeigte viele Nebenprodukte.

Zunächst musste überprüft werden, inwiefern Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** katalytisch aktiv ist. Hierfür wurde die Reaktion ohne Komplex durchgeführt (**1**). In Gegenwart von Hum-GO **8** und Palladiumacetat wurde lediglich eine Ausbeute von 38 % erzielt. Wurden statt des kovalent funktionalisierten Hum-GO **133** die Komponenten einzeln eingesetzt (**2**), wurde eine Ausbeute von 53 % erhalten. Daraus folgt, dass eine kovalente

3. Planung und Resultate

Funktionalisierung zwischen Hum-GO **8** und dem Komplex **115** zu einer höheren photokatalytischen Aktivität führt. Gleichzeitig wurde ohne Lichtquelle und Photokatalysator **133** lediglich eine Ausbeute von 9 % erhalten. Demnach muss für eine maximale Ausbeute Licht, der Photokatalysator **133**, sowie Palladiumacetat vorhanden sein. Gleichzeitig stellte sich heraus, dass reines Palladiumacetat ebenfalls eine Lichtabhängigkeit zeigt. Reines Palladiumacetat ohne Licht führt zu 9 % und mit einer Lichtquelle zu 30 % Ausbeute. Zusätzlich wurde eine Kontrollreaktion bezüglich der Massenkonzentration an **133** durchgeführt (7). Reduzieren des eingesetzten Photokatalysators **133** von 5-wt% auf 0.5-wt% ergab einen Ausbeuteverlust von 63 %.

Nachdem die katalytische Aktivität von Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** untersucht und optimiert worden war, musste zusätzlich die Reaktionskinetik untersucht werden. Ausgehend aus der Untersuchung der Reaktionszeit in Tab. 3.26 geht hervor, dass der Umsatz zunächst langsam und anschließend exponentiell ansteigt. Aus diesem Grund musste überprüft werden, ob sich zwischen den katalytisch wirkenden Spezies zunächst ein Gleichgewicht oder eine Sättigung einstellt (Tab. 3.28).

Tab. 3.28: Untersuchung der Reaktionskinetik.

Reaktionszeit	Reaktionsbedingung	Umsatz
24 h	reisolierter Kat. ohne Pd(OAc) ₂	18 % E/Z (1:0.1)
1. 22 h	1. 133 , Pd(OAc) ₂ , NEt ₃	55 %
2. 2 h	2. Styrol 137 , Arylhalogenid 136	[136]

Um zu überprüfen, ob Palladium auf der Oberfläche von Hum-GO **133** absorbiert wird und eine aktive Komponente ist, wurde reisoliertes Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** ohne Palladiumquelle umgesetzt. Hierfür wurde das reisierte **133** zusätzlich mittels EDX untersucht. Untersuchung von drei Punkten auf der Oberfläche von Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** bestätigt, dass Palladium in geringen Mengen vorhanden ist (Tab. 3.29).

3. Planung und Resultate

Tab. 3.29: rel. Atom- % von drei untersuchten Punkten auf reisolierem Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133**.

Reisolirtes 133	C-K	N-K	O-K	Ru-L	Pd-L
Punkt 1	54.43	21.00	14.61	1.45	5.77
Punkt 2	49.43	17.78	13.53	2.13	10.85
Punkt 3	62.83	12.45	10.38	0.73	5.46

Nachdem die Reaktion 24 Stunden unter Standardbedingungen durchgeführt worden war, wurden lediglich 18 % Produkt isoliert. Dies deckt sich mit dem Reaktionsergebnis (**6**) aus Tabelle 3.27 und spricht für keine Aktivität auf der Oberfläche von Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133**. Weiterhin wurde geprüft, ob sich zwischen den katalytischen Spezies zunächst ein Gleichgewicht einstellen muss. Hierfür spricht, dass nach 22 Stunden der Umsatz innerhalb von 2 Stunden um 40 % steigt. Daher wurden zunächst alle Komponenten ohne Edukte für 22 Stunden in Gegenwart von 495 nm miteinander umgesetzt. Anschließend erfolgte die Zugabe der Edukte Styrol **137** und Arylhalogenid **136**. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem analog aufgearbeitet worden war, wurde lediglich 55 % des Eduktes isoliert. Demnach scheint die verzögerte Reaktionsdauer nicht an der Bildung des katalytischen Systems zu liegen, sondern an der oxidativen Addition (**D**). Das Aryl-Halogenid scheint zunächst mit dem konjugierten π -Systems des Hum-GOs **133** in Wechselwirkung zu treten. Basierend auf den Ergebnissen aus Tabelle 3.27 und 3.28 wird daher der Katalysezyklus aus Abb. 3.87 postuliert.

3. Planung und Resultate

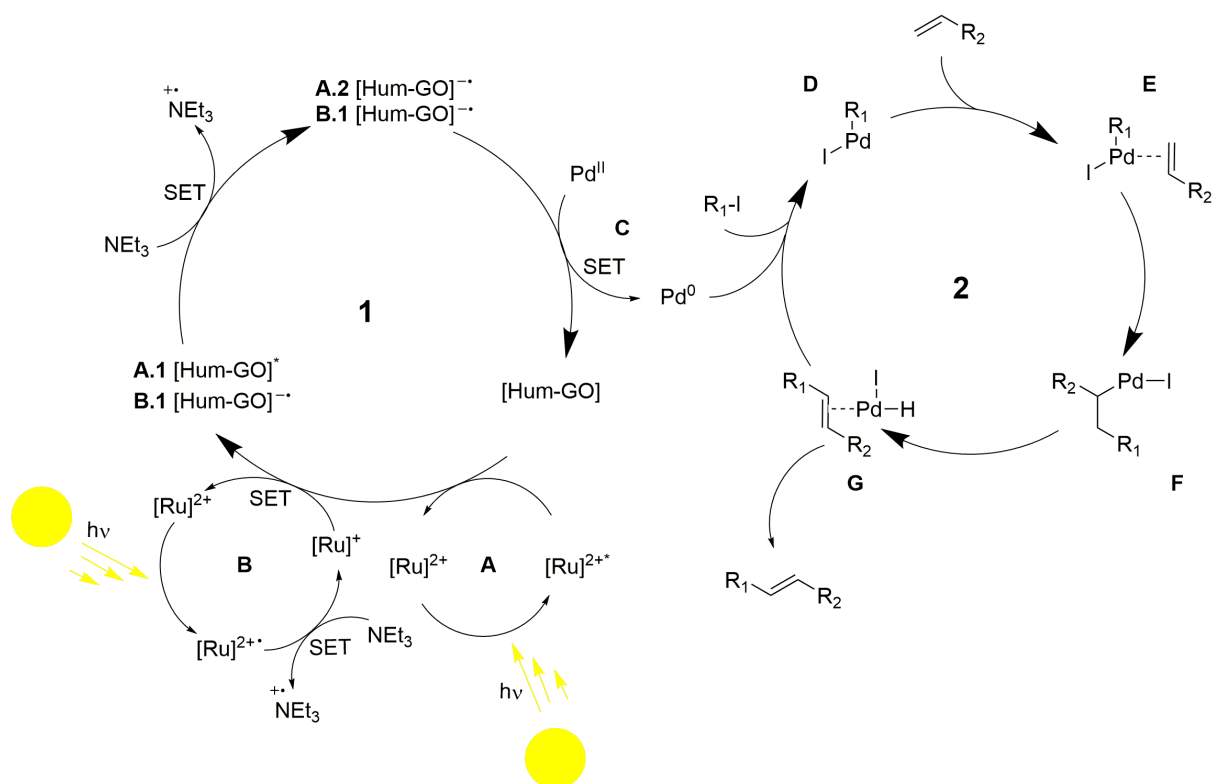


Abb. 3.87: Postulierter photosensibilisierter Katalysezyklus für die ligandfreie Heck-Reaktion.

Der Reaktionszyklus ist in zwei Zyklen aufgeteilt. Im erste Reaktionszyklus (**1**) findet zunächst, durch Absorption von Licht der Wellenlänge 495 nm, eine Anregung des Photosensibilisators statt. Dies kann entweder durch Übertragung von Energie in einem Sensibilisierungs-initiierten Elektronentransfer (**A**) oder über photoinduzierte Photoredoxprozesse (**B**) ablaufen. Findet eine Anregung von $[\text{Ru}]^{2+}$ zu $[\text{Ru}]^{2+*}$ statt (**A**), fungiert der Chelatkomplex als Photosensibilisator. Der kovalent gebundene Ruthenium-Komplex fungiert als Donor und überträgt die Triplettenergie auf das konjugierte π -System von $[\text{Hum-GO}]$ zu $[\text{Hum-GO}]^*$ (**A.1**).^[218] Anschließend überträgt das Reduktionsmittel Triethylamin über SET ein Elektron an das angeregte $[\text{Hum-GO}]^*$, sodass ein Radikalanion $[\text{Hum-GO}]^{\bullet-}$ entsteht (**A.2**).^[217] Bei Variante (**B**) entsteht das Radikalanion $[\text{Hum-GO}]^{\bullet-}$ (**B.1**) direkt mittels SET vom angeregtem Chelatkomplex. Hier findet zunächst durch Absorption von Licht eine Anregung von $[\text{Ru}]^{2+}$ zu $[\text{Ru}]^{2+*}$ statt. Anschließend wird mittels SET ein Elektron vom Reduktionsmittel Triethylamin auf $[\text{Ru}]^{2+*}$ übertragen, sodass $[\text{Ru}]^{2+*}$ zu $[\text{Ru}]^+$ reduziert wird. $[\text{Hum-GO}]$ als Elektronenakzeptor wird schließlich über SET zu $[\text{Hum-GO}]^{\bullet-}$ (**B.1**) reduziert. Idealerweise sollte Triethylamin, als e^- -Donor in beiden Varianten in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden, um einen optimalen Energietransfer zu gewährleisten. Im letzten, lichtabhängigen Katalyseschritt, reduziert

3. Planung und Resultate

[Hum-GO]⁻ das Palladium(II)acetat zur aktiven Pd⁰-Spezies, welche durch das Lösungsmittel DMF stabilisiert wird (C).^[366] Die aktive Pd⁰-Spezies leitet den zweiten Katalysezyklus ein.^[367] Durch oxidative Addition entsteht das Intermediat I-Pd-R₁ (D). Anschließende Wechselwirkung zwischen Palladium und dem π-System des Olefins (E), gefolgt von einer Insertion, führt zum Zwischenprodukt (F). Im letzten Katalyseschritt erfolgt eine β-Hydrid Eliminierung zum gewünschten Kupplungsprodukt.^[368] Die Palladium(II)-Spezies kann anschließend wieder mittels [Hum-GO]⁻ reduziert werden.^[369]

Nachdem die Optimierungen sowie der Katalysezyklus geklärt worden war, wurde das entwickelte System in Hinblick auf den Reaktionsumfang untersucht. Hierfür wurden unterschiedliche Aryl-Iodide, sowie verschiedene Olefine getestet (Tab. 3.29).

3. Planung und Resultate

Tab. 3.30: Reaktionsumfang unter Verwendung verschiedener Aryl- und Olefinderivate.

Edukt	Produkt	Ausbeute
<p>136 + 137 → 138</p>	<p>96 % E/Z (1:0.1)</p>	
<p>139 + 137 → 140</p>	<p>99 % E/Z (1:0.03)</p>	
<p>141 + 137 → 142</p>	<p>35 % E/Z (1:0)</p>	
<p>136 + 143 → 144</p>	<p>100 %</p>	
<p>139 + 143 → 145</p>	<p>100 %</p>	
<p>141 + 143 → 146</p>	<p>75 %</p>	

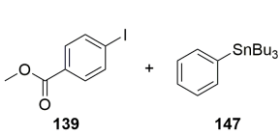
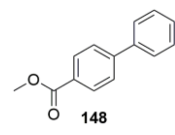
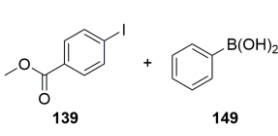
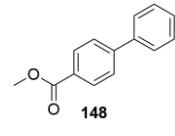
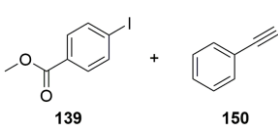
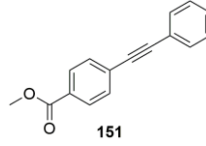
Reaktionsbedingung: Aryl-Iodid (0.4 mmol), Olefin (0.8 mmol), Pd(OAc)₂ (0.004 mmol), Photokatalysator (5-wt%), NEt₃ (0.8 mmol), DMF (4 ml), RT, 490-495 nm, 24 Stunden.

Wie in Tabelle 3.29 zu sehen ist, konnte mit diesem System eine Vielzahl an Analoga hergestellt werden. Gleichzeitig musste nicht säulenchromatographisch mit Kieselgel gereinigt werden. Das System eignet sich hervorragend zur Darstellung von Kupplungsprodukten unter milden Reaktionsbedingungen. Substituenten mit –I-Effekt am Aryl-Iodid eignen sich besonders gut. Hier wurden maximale Ausbeuten von bis zu 100 %

3. Planung und Resultate

isoliert. Reines Iodbenzol **141** mit einem +I-Effekt benötigt Olefine mit elektronenziehenden Gruppen um relativ hohe Ausbeuten zu erzielen.

Tab. 3.31: Übertragung des Systems auf weitere Kupplungsreaktionen.

Edukt	Produkt	Ausbeute
		82 % ^{a)}
		85 % ^{a)}
		98 %

a) Säulenchromatographisch gereinigt an Kieselgel (PE/EtOAc 9 : 1).

In einer letzten Versuchsreihe sollte untersucht werden, inwiefern sich das System auf andere Kupplungsreaktionen übertragen lässt. Hierfür wurde zunächst die Palladium-katalysierte Stille-Kupplung in Gegenwart von Tributylphenylstannane **147** durchgeführt. Nach 24 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel konnte das Produkt **148** mit einer Ausbeute von 82 % isoliert werden. Die Verwendung des Systems in der Palladium-katalysierten Suzuki-Kupplung, in Gegenwart von Benzolboronsäure **149** lieferte mit 85 % Ausbeute ein ähnliches Resultat. Zuletzt wurde eine Kupferfreie Sonogashira durchgeführt. In Gegenwart von Phenylacetylen **150** wurde Methyl-4-Iodbenzoate **139** mit 98 % Ausbeute zum C-C-Bindungsprodukt **151** umgesetzt. Das Produkt wurde in einer sehr hohen Reinheit erhalten und musste im Vergleich zu den andern beiden Kupplungsreaktionen nicht säulenchromatographisch gereinigt werden.

3. Planung und Resultate

Zusammengefasst hat Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** eine sehr hohe photokatalytische Aktivität in C-C-Bindungsverknüpfungsreaktionen. Es konnte erfolgreich gezeigt werden, dass unter Verwendung des neu entwickelten Systems Ausbeuten von bis zu 100 % in der Palladium-katalysierten Heck-Reaktion erhalten wurden. Unter milden Reaktionsbedingungen, in Gegenwart von Licht der Wellenlänge 450-495 nm, konnten unterschiedliche Aryl- und Olefin-Derivate zum jeweiligen Kupplungsprodukt umgesetzt werden. Weiterhin wurde erfolgreich gezeigt, dass das System auch auf weitere Kupplungsreaktionen wie Stille, Suzuki und Sonogashira, übertragen werden kann.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere homogene und heterogene Katalysatoren erfolgreich hergestellt und anschließend in Hinblick auf ihre photokatalytische Aktivität untersucht. Im ersten Abschnitt der vorliegenden Arbeit wurde sich mit der Synthese von heterogenen Graphen/TiO₂-Kompositen beschäftigt. Dabei wurden sowohl kommerziell erwerbliche Graphen-Derivate sowie selbst hergestelltes GO **10** mit unterschiedlichen Titandioxiden, entweder thermisch oder nasschemisch, miteinander umgesetzt. Nachdem eine vollständige Charakterisierung mittels REM, EDX und AFM erfolgte, wurden die neu hergestellten Materialien zunächst in der oxidativen Zersetzung von Methylorange, sowohl optisch, als auch spektroskopisch durch UV/VIS-Spektroskopie analysiert. Die Komposite mit der höchsten Aktivität wurden anschließend in der Pinakol-Kupplung mit unterschiedlichen Basen getestet. Dabei konnte erfolgreich gezeigt werden, dass in Gegenwart von tertiären Aminen eine photokatalytische Pinakol-Kupplung stattfindet. Die Komposite zeigen eine hohe Aktivität bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 415-435 nm. In Gegenwart von Kaliumhydroxid als Base in Isopropanol gelöst, findet dagegen eine selektive Reduktion vom Aldehyd zum Alkohol statt. Gleichzeitig wurde festgestellt, dass es zwei Katalysezyklen gibt. In der Dunkelreaktion findet ein basenkatalysierter Reaktionszyklus statt, der reversibel zum Aldolprodukt führt. Wird dem System Licht (LEDs, 400-700 nm) zugeführt, findet eine selektive Reduktion zum Alkohol statt. Die Komposite ermöglichen dabei eine irreversible Reduktion. Gleichzeitig konnte erfolgreich gezeigt werden, dass durch Kombination von GO **10** oder Hum-GO **8** mit Titandioxid das Absorptionsmaximum der jeweiligen Titandioxide, von dem UV-Bereich in den nahen sichtbaren Bereich verschoben wurden. Graphenoxide fungieren dabei als Sensibilisatoren für die photokatalytisch aktiven Titandioxide.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Fokus zunächst auf die Synthese geeigneter Terpyridin-Komplexe gelegt. Ziel war die Darstellung eines Systems, bestehend aus einem Sensibilisator und einer photokatalytisch aktiven Spezies. Durch kovalente Verknüpfung zwischen GO **10**, beziehungsweise Hum-GO **8** mit unterschiedlichen Terpyridin-Komplexen, sowie über π - π -stacking, sollte ein neues photokatalytisches System designet werden (Abb. 4.1). Hierfür wurden zunächst 21 Komplexe in hohen Ausbeuten hergestellt (Tab. 3.18). Als Metallzentrum wurden Ruthenium, Eisen, Cobalt, Zink und Palladium

4. Zusammenfassung und Ausblick

verwendet. Mittels UV/VIS-Spektroskopie wurde das Absorptionsverhalten der Komplexe untersucht. Anschließend wurden die Komplexe mit den intensivsten Absorptionsverhalten in der Reduktion von Benzaldehyd getestet. Dabei zeigte $[\text{Ru}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]^{2+}$ **111** die höchste katalytische Aktivität.

Basierend auf den photokatalytischen Aktivitäten wurden schließlich drei GO-[M(terpy(NH₂))₂] Komposite hergestellt (M = Fe, Co, Ru). $[\text{Ru}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]^{2+}$ **111** zeigte dabei die höchste katalytische Aktivität, sodass zusätzlich Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** hergestellt wurde. Analyse der ersten Untersuchungen zeigte, dass **133** photokatalytisch sehr reaktiv ist. Aus diesem Grund wurde der Fokus im weiteren Verlauf der Arbeit auf die Charakterisierung des neuen Materials sowie der Photoreaktivität gelegt.

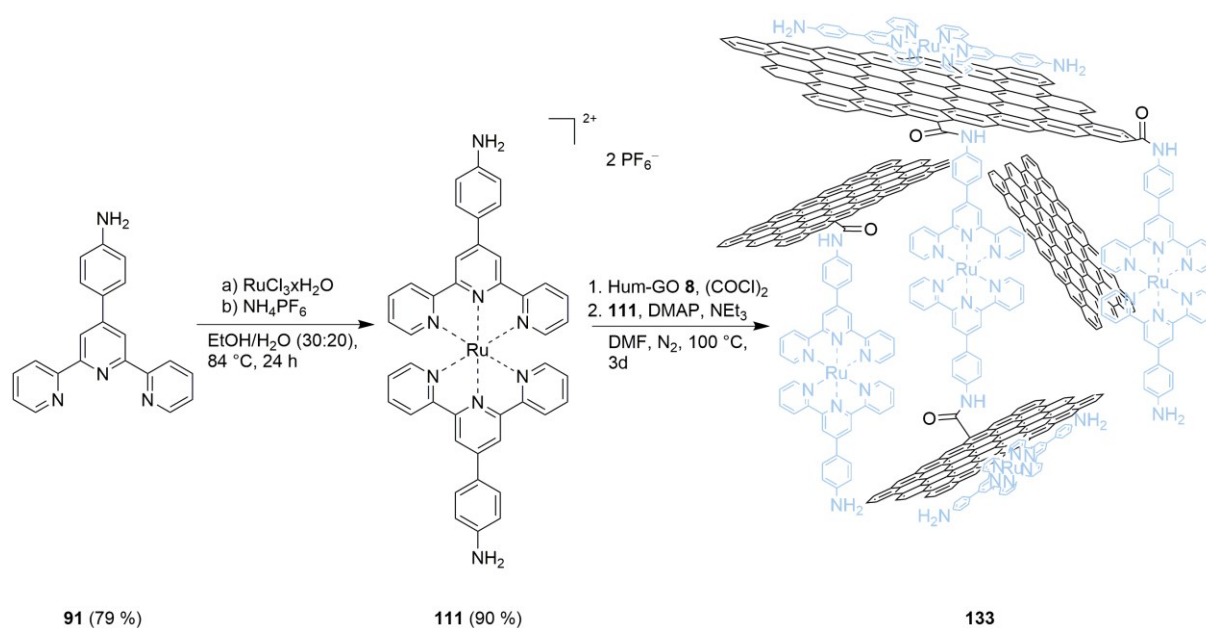


Abb. 4.1: Syntheseroute zur Darstellung von Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133**.

Mittels UV/VIS-Spektroskopie, Raman, EDX, REM, AFM, XRD und TEM konnte das neue Material eindeutig identifiziert werden. Anschließender Einsatz in Palladiumkatalysierten C-C-Kupplungsreaktionen führte zu Ausbeuten von bis zu 100 %. Das katalytische System **133** zeigte in der Heck, Suzuki, Stille und Sonogashira unter denselben Reaktionsbedingungen die gleichen hohen Ausbeuten. Das neue System führt mit einer sehr hohen Aktivität unter milden Reaktionsbedingungen zum Kupplungsprodukt. In Gegenwart

4. Zusammenfassung und Ausblick

von Licht der Wellenlänge 490-495 nm, können die Edukte bei Raumtemperatur vollständig umgesetzt werden. Gleichzeitig gibt es keine sterischen Einflüsse, die die Katalysereaktivität einschränken. Nach 24 h Reaktionszeit kann von einer vollständigen Umsetzung ausgegangen werden.

In Hinblick auf die bisherigen Ergebnisse könnte die Reaktivität von **133** in weiteren Kupplungsreaktionen wie Kumada oder Negishi getestet werden. Dies bietet sich vor allem an, da sogar die Sonogashira-Kupplung, unter Verwendung des neuen Systems, Kupferfrei zur vollständigen Umsetzung führte und das Glaser-Kupplungsprodukt vermieden werden konnte. Gleichzeitig könnten auch weitere unterschiedliche Reaktionen, die bisher unter drastischen Bedingungen, bei sehr hohen Temperaturen ablaufen, getestet werden. Vielleicht führt das System auch auf Grund von sterischen Effekten in Kombination mit einer chiralen Information zu enantiomerenreinen Produkten. Selbiges gilt für die anderen hergestellten GO-[M(terpy(C₆H₄NH₂))₂] Komposite, die aus zeitlichen Gründen nicht vollständig charakterisiert und untersucht werden konnten. Diese könnten zunächst in den gängigen Kupplungsreaktionen verwendet und anschließend anderweitig eingesetzt werden. Interessant wäre auch die Untersuchung der Unterschiede zwischen GO-Kompositen und den Hum-GO-Kompositen, sowie der Einfluss des Metallzentrums auf die Effektivität. Die hergestellten Photokatalysatoren könnten ebenso in der photokatalytischen CO₂-Reduktion oder in der Wasserspaltung getestet werden.

5 Experimentalteil

5.1 Allgemeine Methoden

5.1.1 Arbeitstechniken

Sofern es für eine Reaktion erforderlich war unter Inertgasbedingungen zu arbeiten wurde die Glasapparatur zuerst ausgeheizt und mit ständiger Argon bzw. Stickstoff-Zufuhr gearbeitet.

5.1.2 Edukte und Reagenzien

Käufliche Substanzen wurden, soweit nicht anders angegeben, von den Firmen *Fluka AG*, *Merck AG*, *Graphite*, *Lancaster*, *Alfa Aesar*, *Riedel de Haën* und *Sigma Aldrich* in Synthesqualität bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Bei dem verwendeten Graphit handelt es sich um Graphit-Flakes von *Sigma Aldrich* (+100 mesh ($\geq 75\%$ min)).

5.1.3 Lösungsmittel

Folgende Lösungsmittel wurden in technischer Qualität bezogen und vor ihrer Verwendung (Extraktion, Chromatographie) durch Destillation am Rotationsverdampfer gereinigt:

- Dichlormethan (DCM)
- Ethylacetat (EtOAc)
- Methanol (MeOH)
- Diethylether (Et₂O)
- Chloroform (CHCl₃)
- Petrolether (PE)
- Ethanol (EtOH)
- Acetonitril (MeCN)
- Aceton

5. Experimentalteil

- Tetrahydrofuran (THF)

Absolute Lösungsmittel (Ausschluss von Luft und/oder Feuchtigkeit) wurden wie folgt erhalten:^[370]

Dimethylsulfoxid (DMSO): unter Argonatmosphäre über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt.

Dichlormethan (CH₂Cl₂): über Calciumhydrid unter Rückfluss getrocknet, unter Argonzufuhr destilliert und über Molekularsieb (3 Å) aufbewahrt

Tetrahydrofuran (THF): HPLC *grade*, unter Argonatmosphäre über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt.

Triethylamin (NEt₃): Schutzgasdestillation und unter Argonatmosphäre und über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt.

N,N-Dimethylformamid (DMF): wurde entgast und über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt.

Isopropanol (IPA): Schutzgasdestillation, entgast und über Molekularsieb (5 Å) aufbewahrt.

5.1.4 Chromatographie

Dünnschichtchromatographie (DC)

Um den Reaktionsverlauf zu kontrollieren wurde mithilfe der Dünnschichtchromatographie gearbeitet. Hierbei wurde eine mit Kieselgel-beschichtete Aluminiumfolie mit Fluoreszenzindikator (Kieselgel 60 F₂₅₄) der Firma *Merck* verwendet. Die Laufstrecke betrug ca. 4 cm. Als Anfärbereagenz wurde eine Kaliumpermanganat-Lösung (1 g KMnO₄, 1.5 mL 5%-ige NaOH, 6 g K₂CO₃ in 100 mL Wasser) verwendet. Des Weiteren wurde die Substanz mittels Fluoreszenzauslöschung im ultravioletten Licht bei 366 und 254 nm detektiert.

Säulenchromatographie

Säulenchromatographische Trennungen wurden mit Kieselgel 60 der Firma *Merck* (Partikelgröße 0.040-0.063 nm) durchgeführt (Normalphasen-Chromatographie).

5. Experimentalteil

5.1.5 NMR-Spektroskopie

Die Messung von ^1H -NMR-Spektren und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte am Gerät „Avance 500“ und "700" der Firma *Bruker* bei 126 bzw. 176 MHz. Die chemische Verschiebung wird in der Einheit der δ -Skala angegeben. Das für die Messung verwendete Lösungsmittel diente als interner Standard. Für die vollständige Charakterisierung der Verbindungen wurden zusätzlich ^1H , ^1H - und ^1H , ^{13}C -Korrelationsspektren (COSY, HSQC und HMBC) gemessen. Die Angaben der Multiplizitäten erfolgt durch folgende Abkürzungen:

- s : Singulett
- s_{br} : breites Singulett
- d : Dublett
- t : Triplet
- m : Multiplett
- dd : Dublett vom Dublett
- ddd: Dublett vom Dublett vom Dublett
- td : Triplet vom Dublett

Die resultierenden Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) angegeben.

5.1.6 IRRAS (Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie)

Die Messungen der IRRAS-Spektren erfolgten mit dem VERTEX 70 der Firma *Bruker*. Die Apparatur wurde darüber hinaus durch einen PMA 50 (*Polarization Modulation Accessory*) ebenfalls der Firma *Bruker* erweitert. Dieser photoelastische Modulator erlaubt es Monolagen auf metallischen Oberflächen zu untersuchen. Die resultierenden Wellenzahlen werden in cm^{-1} angegeben.

5. Experimentalteil

5.1.7 FTIR-Spektroskopie (Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer)

Die Messungen der FTIR- und ATR-Spektren (*attenuated-total-reflection*) erfolgte mit dem Gerät VERTEX 700 der Firma *Bruker*. Vermessen wurde in NaCl-Einkristallen und als KBr-Pressling. Die resultierenden Wellenzahlen werden in cm^{-1} angegeben.

5.1.8 Raman Imaging Spektroskopie

Die Spektren von löslichen Substanzen wurden mit dem Vertex 79 FT-IR-Spektrometer mit RAM II-Modul der Firma *Bruker Optik* aufgenommen. Die Wellenlänge des eingesetzten Lasers betrug 1064 nm. Die anschließende Datenerfassung erfolgte mit dem RT-DLaTGS-Detektor.

Für die graphenischen Materialien wurden die Raman-Spektren mit einer Apparatur, die aus einer Kombination von einem InVia-Spektroskop der Firma *Renishaw* und dem DM2500 M-Mikroskop der Firma *Leica Microsystems*. Auf diese Weise kann die Anregung der Ramanstreuung entweder über den Ar-Laser (633 nm) oder über einen Nd: YAG-Laser (532 nm) erfolgen. Die Detektion erfolgte mit dem RenCam CCD Detector der Firma *Renishaw*. Die resultierenden Spektren stellen die Intensität in Abhängigkeit von der Wellenzahl in cm^{-1} dar.

5.1.9 AFM (Atomic Force Microscope)

Die AFM-Aufnahmen wurden zum Teil mit dem PIA-SIS (*Paderborn Integrated Analysis-System for Interface Science*) gemessen. Bei der Apparatur handelt es sich um ein Ultrahochvakuum-Analytik-System für Oberflächen- und Grenzflächenanalytik. Die Auftragung erfolgt in nm.

5. Experimentalteil

Weitere AFM-Aufnahmen wurden mit Veeco Dimension Icon der Firma *Bruker* vermessen. Zusätzlicher Bestandteil der Apparatur ist das Gerät ScanAsyst zur automatischen Optimierung der Oberfläche. Die Probenauftragung erfolgte auf *mica*-Oberflächen.

5.1.10 Leitfähigkeit

Um den Ionenaustausch während der Ultrafiltration zu überprüfen wurde die Leitfähigkeit mit dem Zetasizer Nano Linie der Firma *MALVERN* gemessen. Die Messungen erfolgten bei 150 Volt und werden in mS/cm angegeben.

5.1.11 TGA-MS (Thermogravimetric Analyzer-Mass Spectrometry)

Die Thermogravimetrischen Spektren wurden mit dem TGA/SDTA851 der Firma *METTLER TOLEDO* gemessen. Die Auftragung erfolgt in mg/min. Die Aufnahme der Massenspektren ist direkt an die TGA-Messung gekoppelt und wurde mit dem Massenspektrometer Vacuum OmniStar der Firma *Pfeiffer* durchgeführt.

5.1.12 XRD (X-ray Diffraction)

Die XRD-Aufnahmen wurden mit dem AXS D505 der Firma *Bruker* gemessen. Die resultierenden Winkel 2θ werden in Grad [°] angegeben.

5.1.13 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektren wurden mit Lambda 45 der Firma *PerkinElmer instruments* aufgenommen. Die Messungen erfolgten in 10 mm Quartz SUPRASIL[®] Küvetten der Firma *Hellma[®]Analytics*.

5. Experimentalteil

5.1.14 Hochauflösende Transmissions- und Rastertransmissionselektronenmikroskopie (HRTEM/STEM)

Die HRTEM- und STEM-Aufnahmen wurden mit dem JEM-ARM200F NEORAM der Firma *JOEL* aufgenommen. Für die Probenvorbereitung wurde die zu untersuchende Substanz in Isopropanol dispergiert und anschließend auf eine Trägerblende aus Kupfer 160-3 der Firma *PLANO* aufgetragen. Dabei betrug die Beschleunigungsspannung während der Messung 80 kV.

5.1.15 Rasterelektronenmikroskop (REM) und Energiedispersive X-Ray Spektroskopie (EDX)

Die REM-Aufnahmen wurden mit dem Gerät NEON 40 der Firma *Zeiss* aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung kann von 0.1-30 kV eingestellt werden. An das Rasterelektronenmikroskop ist zusätzlich ein Ultra Dry-Detektor der Firma *Thermo Fisher Scientific* gekoppelt. Dieser ermöglicht mittels EDX eine Charakterisierung der Elemente.

5.1.16 Massenspektrometrie (MS)

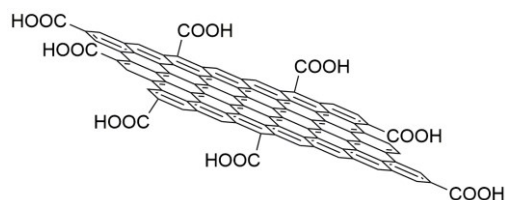
Die aufgenommenen Massenspektren wurden entweder mit dem Quadrupol-Flugzeit-MS (QTOF) "Synapt 2G" der Firma *Waters* oder mit dem Hochauflösendem Sektorfeld-MS "DFS" der Firma *Thermo Scientific* gemessen. Als Ionisierungstechnik wurde entweder die Elektronenstoßionisation (EI) oder Elektrospray-Ionisation (ESI) verwendet.

5. Experimentalteil

5.2 Synthesen

5.2.1 Seiten-Funktionalisierung über oxidiertes Graphen

5.2.1.1 Synthese von GO 10



10

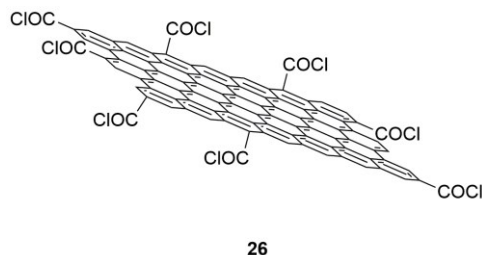
Graphit (7.53 g) wurden zu einer Lösung aus HNO_3 (120 mL, 65 % ig) und H_2SO_4 (360 mL, 95 % ig) gegeben und 3 h unter Ultraschall (SONOREX, *Bandelin*) exfoliert. Anschließend wurde die Suspension 24 h unter Rückfluss bei 120 °C gerührt. Die Stickstoffoxide, die während der Reaktion entstanden, wurden über 3 Waschflaschen, die mit NaOH gefüllt waren, entsorgt. Nach beenden der Reaktionszeit wurde das Rohprodukt mit konz. NaOH neutralisiert und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das Produkt wurde anschließend mittels Ultrafiltration (FLUOROPORE™, 0.2 μm FG, Membranfilter) gereinigt. Die Charakterisierung erfolgte über FTIR, Raman, PM-IRRAS, XRD, AFM und TGA-MS.

Ausbeute: 2.96 g als grauer Feststoff.

Raman $\nu = 1350$ (D), 1600 (G), 2700 (G') cm^{-1} . **IR (KBr)** $\nu = 469, 581, 875, 1101, 1384, 1404, 1589, 1635, 1720, 2349, 2853, 2926, 3435$ cm^{-1} . **ATR** $\nu = 817, 952\text{-}1173, 1259, 1188\text{-}1589, 1634, 1759, 2852, 2923, 2959$ cm^{-1} .

5. Experimentalteil

5.2.1.2 Synthese von GO_{Cl} 26

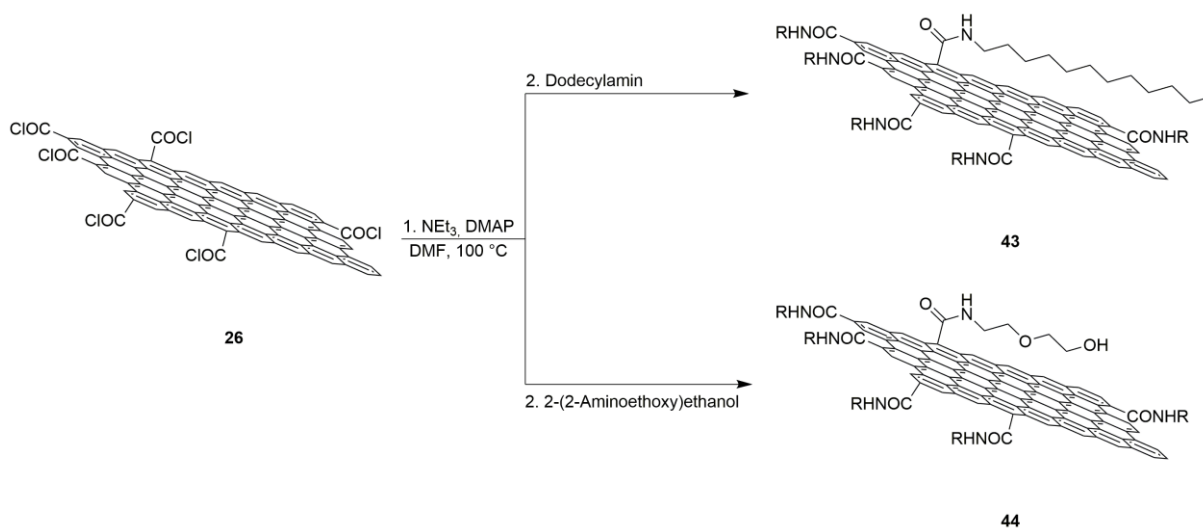


Unter Ar-Atmosphäre wurde **10** (5 g) mit Oxalylchlorid (93.3 g, 0.735 mol, 19.5 Äq.) versetzt. Nach Zugabe von DMF (0.25 mL) wurde das Reaktionsgemisch 3 h unter Rückfluss mit Ultraschall gelöst. Anschließend wurde 3 d bei 60 °C unter Rückfluss gerührt. Das restliche Oxalylchlorid wurde durch Destillation unter Schutzgas und mit N_2 /Aceton-Kühlung vom Produkt getrennt. Das Produkt wurde unter Hochvakuum getrocknet. Die Charakterisierung erfolgte mittels XRD, FTIR, TGA-MS.

Ausbeute: 5.27 g als graues Pulver.

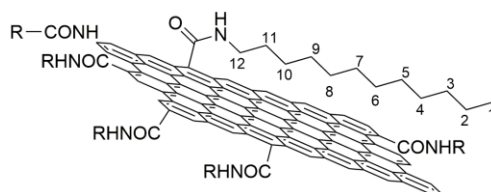
IR (KBr) ν = 801, 1024, 1092, 1263, 1406, 1626, 2349, 2926, 2961, 3435 cm^{-1} .

5.2.2 Synthese Peptidverknüpfter Derivate GO_{DA} 43 und GO_{EA} 44



5. Experimentalteil

5.2.2.1 Darstellung von GO_{DA} 43



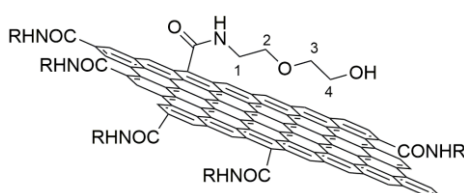
43

Unter N₂-Atmosphäre wurde zu einer Lösung aus **26** (1 g) und DMF (20 mL) unter starkem rühren Dodecylamin (1.2 g, 6.47 mmol, 1 Äquiv.), DMAP (13 mg, 0.106 mmol, 0.01 Äquiv.) und NEt₃ (6 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d bei 100 °C unter Rückfluss gerührt. Durch Zugabe von CH₂Cl₂ (20 mL) wurde die Reaktion abgebrochen und der restliche Feststoff durch Filtration vom Produkt getrennt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der hochviskose, dunkelbraune Rückstand mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das Produkt wurde durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel erhalten (Gradient: CH₂Cl₂/EtOAc 8:2, MeOH/PE 7:2)

Ausbeute: 1.2 g als brauner Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD-d₆): δ [ppm] = 0.97 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H, H-1), 1.38 (s, 18 H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-7, H-8, H-9, H-10), 1.53-1.63 (m, 2 H, H-11), 3.27 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H, H-12), 8.08 (s, 1 H, NH). **IR (KBr)** ν = 665, 777, 1251, 1350, 1498, 1644, 1734, 2953, 3290 cm⁻¹. **ATR** ν = 720, 1250, 1380, 1459, 1543, 1656, 2847, 2923, 3140-3522 cm⁻¹.

5.2.2.2 Darstellung von GO_{EA} 43



44

5. Experimentalteil

Unter N₂-Atmosphäre wurde zu einer Lösung aus GO_{Cl} **26** (0.5 g) und DMF (10 mL) unter starkem Rühren 2-(2-Aminoethoxy)ethanol (0.36 mL, 3.7 mmol, 1 Äq.), DMAP (4.5 mg, 0.037 mmol, 0.01 Äq.) und NEt₃ (3 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d bei 110 °C unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von CH₂Cl₂ (5 mL) abgebrochen. Das Produkt wurde durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel erhalten (Gradient: CHCl₃/MeOH 8:2, 7:3, 3:5).

Ausbeute: 0.267 g als brauner Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD-d₆): δ [ppm] = 3.42 (t, *J* = 5.4 Hz, 2 H, H-1), 3.51-3.60 (m, 4 H, H-2, H-3), 3.62 (m, 2 H, H-4), 8.06 (s, 1 H, NH). **IR (KBr)** ν = 1068, 1117, 1277, 1363, 1450, 1600, 1641, 1723, 2853, 2925, 2967, 3435 cm⁻¹. **ATR** ν = 806, 1040, 1193, 1389, 1443, 1570, 1646, 1939, 2038, 2278-2600, 2933, 3140-3522 cm⁻¹.

5.2.3 Synthese von Graphen/Titandioxid Kompositen

5.2.3.1 Nasschemische Methode

In einer typischen Synthese wurde zunächst eine Suspension aus dem jeweiligen Graphen (x-wt%) mit P25, VP TiO₂ 1580S oder 545S (100-wt%) in Ethanol oder Methanol hergestellt und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mittels Ultraschall eine homogene Dispersion erhalten. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt worden war, wurden die Komposite entweder direkt in der Photokatalyse getestet oder vorher noch thermisch behandelt. Hierfür wurden die Komposite in einem Röhrenofen Typ 12/750 der Firma *CARBOLITE* in Gegenwart von Stickstoff und Wärme umgesetzt. Bei einer Heizrate von 2 °C/min wurde bis auf die gewünschte Temperatur (200 °C, 300 °C, 400 °C) erwärmt und anschließend 4 Stunden bei dieser Temperatur geheizt.

5. Experimentalteil

5.2.3.2 Mechanische Methode

Bei dem mechanischen Herstellungsverfahren wurde Graphen (x-wt%) mit P25, VP TiO₂ 1580S oder 545S (100-wt%) zunächst mittels Mörser und Pistill miteinander vermischt. Anschließend erfolgte die thermische Behandlung. Hierfür wurden die Komposite in einem Röhrenofen Typ 12/750 der Firma *CARBOLITE* in Gegenwart von Stickstoff und Wärme umgesetzt. Bei einer Heizrate von 2 C/min wurde bis auf die gewünschte Temperatur (200 °C, 300 °C, 400 °C) erwärmt und anschließend 4 Stunden bei dieser Temperatur geheizt.

Tab. 5.1: Darstellung aller hergestellten Komposite.

Komposite	wt%	Zusammensetzung	Methode
27	50	GO 10/P25	mechanisch, 400 °C
28	10	GO 10/P25	mechanisch, 400 °C
29	5	GO 10/P25	mechanisch, 400 °C
30	2	GO 10/P25	mechanisch, 400 °C
31	50	GO 10/545S	mechanisch, 400 °C
32	10	GO 10/545S	mechanisch, 400 °C
33	5	GO 10/545S	mechanisch, 400 °C
34	2	GO 10/545S	mechanisch, 400 °C
35	50	GO 10/1580S	mechanisch, 400 °C

5. Experimentalteil

36	10	GO 10/1580S	mechanisch, 400 °C
37	5	GO 10/1580S	mechanisch, 400 °C
38	2	GO 10/1580S	mechanisch, 400 °C
39	50	Hum-GO 8/P25	mechanisch, 400 °C
40	2	Hum-GO 8/P25	mechanisch, 400 °C
41	50	Graphit 6/P25	mechanisch, 400 °C
42	10	Graphit 6/P25	mechanisch, 400 °C
45	50	GO _{DA} 43/P25	nasschemisch, 400 °C
46	10	GO _{DA} 43/P25	nasschemisch, 400 °C
47	50	GO _{EA} 44/P25	nasschemisch, 400 °C
48	10	GO _{EA} 44/P25	nasschemisch, 400 °C
49	1	red-GO 9/P25	nasschemisch
50	1	N-Graphen/P25	nasschemisch
51	1	B-Graphen/P25	nasschemisch
52	1	Graphit 6/P25	nasschemisch
53	1	MWCNT/P25	nasschemisch
54	1	Charcoal/P25	nasschemisch

5. Experimentalteil

55	1	N-B-Graphen/P25	nasschemisch
56	1	Hum-GO 8/P25	nasschemisch

5.2.4 Photokatalytische Aktivität von Graphen/TiO₂-Kompositen

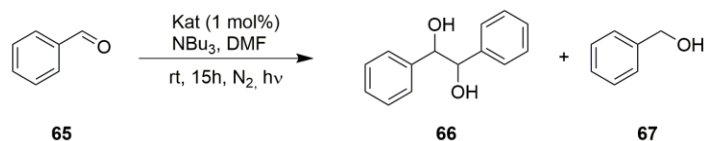
5.2.4.1 Zersetzung von Methylorange

Die photokatalytische Aktivität wurde mittels der Zersetzung von Methylorange (MO) untersucht. Hierfür wurde in einer generellen Versuchsreihe eine wässrige MO-Lösung (12 ml, 0.4 mg/ml) mit 10 mg des zu untersuchenden Komposits versetzt. Um einen direkten Vergleich zu haben wurde zunächst eine Dunkelmessung durchgeführt. Dabei wurde das Reaktionsgefäß vollständig mit Aluminiumfolie umwickelt und 1 Stunde unter Lichtausschluss gerührt. Nachdem 3 ml als Referenzprobe entnommen wurden, erfolgten die Messungen in Gegenwart von Licht. Jede Probe wurde 30 Minuten lang jeweils mit Laborlicht, weiße LEDs (2.4 W, 500-750 nm) und UV-Licht (12 W, 254 nm) aus einer Entfernung von 3 cm bestrahlt. Nach jedem Bestrahlungsintervall wurden 3 ml aus dem Reaktionsgemisch entnommen. Der Katalysator wurde über einen Spritzenfilter (PTFE, 0.2 µm) entfernt. Die vollständige Analyse erfolgte anschließend mittels UV/VIS-Spektroskopie.

5. Experimentalteil

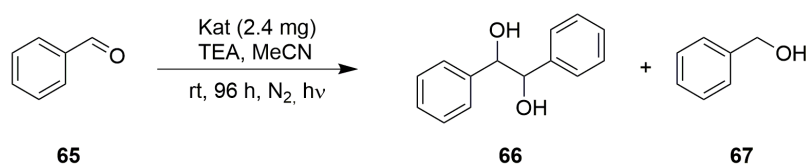
5.2.4.2 Pinakol-Kupplung

a)



Die Reaktion wurde unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt. In einer typischen Reaktion wurde der Katalysator (5-wt% oder 1 mol%) zu einer Lösung aus NBu_3 (366 mg, 1.98 mmol, 2 Äquiv.) in 4 ml Acetonitril gegeben. Nach der Zugabe von Benzaldehyd **65** (100 mg, 1 mmol, 1 Äquiv.) wurde das Reaktionsgemisch 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Als Lichtquelle wurden LEDs der Wellenlänge 390-400 nm (3 W) verwendet. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 4 ml Wasser beendet. Das Rohprodukt wurde mit Chloroform (3 x 10 ml) extrahiert und mit Wasser (2 x 15 ml) gewaschen. Nachdem über MgSO_4 getrocknet worden war, wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt.

b)

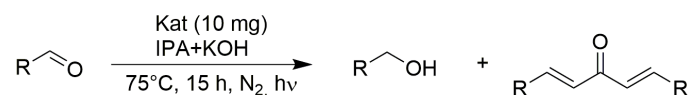


Die Reaktion wurde unter sauerstofffreien Bedingungen durchgeführt. In einer typischen Reaktion wurde der Katalysator (2.4 mg) zu einer Lösung aus Triethanolamin (448 mg, 3.0 mmol, 2 Äquiv.) in 3 ml Acetonitril hinzugegeben. Nach der Zugabe von Benzaldehyd **65** (32 mg, 0.3 mmol, 1 Äquiv.) wurde das Reaktionsgemisch 96 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Als Lichtquelle wurden LEDs der Wellenlänge 415-435 nm (3 W) verwendet. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 4 ml Wasser beendet. Das Rohprodukt wurde mit Chloroform (3 x 10 ml) extrahiert und mit Wasser (2 x 15 ml) gewaschen. Nachdem über MgSO_4 getrocknet worden war, wurde das Lösungsmittel unter verminderten

5. Experimentalteil

Druck entfernt. Das Produkt wurde durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel erhalten PE/EtOAc (10 : 3).

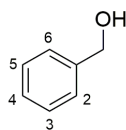
5.2.4.3 Reduktion von aromatischen Aldehyden



Die Reaktion wurde unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt. In einer typischen Reaktion wurde der Katalysator (5-wt% oder 1 mol%) zu einer Lösung aus KOH (1 ml, 0.1 mol/l) in 10 ml Isopropanol hinzugegeben. Nach der Zugabe des Aldehyds (1 mmol, 1 Äquiv.) wurde das Reaktionsgemisch 15 Stunden unter Rückfluss gerührt. Als Lichtquellen wurden weiße LEDs (20 W, 400-700 nm), blaue LEDs (450-500 nm), UV-Licht (12 W, 254 nm und 366 nm) sowie nahes UV-Licht (3 W, 390-400 nm) verwendet. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 4 ml Wasser beendet. Das Rohprodukt wurde mit Chloroform (3 x 10 ml) extrahiert und mit Wasser (1 x 15 ml), gesättigter NaCl-Lösung (1 x 15 ml) und ein weiteres Mal mit Wasser (1 x 15 ml) gewaschen. Nachdem über MgSO₄ getrocknet worden war, wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt.

5. Experimentalteil

Benzylalkohol 67



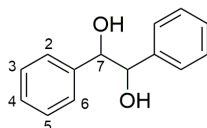
67

Benzaldehyd **65** (106 mg, 1 mmol, 1 Äquiv.), Katalysator (10 mg oder 1 mol%) und KOH (1 ml, 0.1 mol/l) wurden 15 h in Gegenwart von nahem UV-Licht (390-400 nm) und Stickstoff gerührt.

Ausbeute: 106 mg (1 mmol, 100 %) als farbloses Öl.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 4.69 (s, 2 H, CH₂), 7.29-7.33 (m, 1 H, H₄) 7.38 (d, J = 5.0 Hz, 4 H, H₂, H₃, H₄, H₅). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 65.38 (CH₂), 127.08 (C-6, C-2), 127.71 (C-4), 128.64 (C-3, C-5), 141.05 (C-1).

Hydrobenzoin 66



66

Ausbeute: Spuren, siehe Tab. 3.9.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 4.80 (s, 2 H, OH), 5.52 (s, 2 H, H₇) 7.25-7.33 (m, 6 H, H₃, H₄, H₅), 7.47 (d, J = 7.4 Hz, 4 H, H₂, H₆). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 79.3 (C-7), 127.1 (C-2, C-6), 128.1 (C-4), 128.3 (C-3, C-5), 140.1 (C-1).

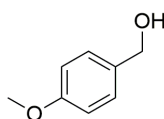
5.2.4.4 Synthese der Literaturbekannteren Analoga

Die Reaktion wurde unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt. In einer typischen Reaktion wurde Hum-GO (50-wt%)/P25 **39** (5 mg) zu einer Lösung aus KOH (1 ml,

5. Experimentalteil

0.1 mol/l) in 10 ml Isopropanol hinzugegeben. Nach der Zugabe des jeweiligen Aldehyds (0.1 g, 1 mmol, 1 Äquiv.) wurde das Reaktionsgemisch 15 Stunden unter Rückfluss gerührt. Als Lichtquellen wurde nahes UV-Licht (3 W, 390-400 nm) verwendet. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 4 ml Wasser beendet. Das Rohprodukt wurde mit Chloroform (3 x 10 ml) extrahiert und mit Wasser (1 x 15 ml), gesättigter NaCl Lösung (1 x 15 ml) und ein weiteres Mal mit Wasser (1 x 15 ml) gewaschen. Nachdem über MgSO₄ getrocknet worden war, wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt.

4-Methoxybenzylalkohol (79)



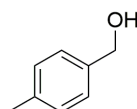
79

4-Methoxybenzaldehyd (**73**) (136 mg, 1 mmol, 1 Äquiv.), Katalysator **39** (5 mg) und KOH (1 ml, 0.1 mol/l) wurden 15 h in Gegenwart von nahem UV-Licht (3 W, 390-400 nm) und Stickstoff gerührt.

Ausbeute: 17 mg (0.13 mmol, 13 %) als gelbes Öl.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 3.79 (s, 3 H, CH₃), 4.61 (s, 2 H, CH₂), 6.88 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 7.28 (d, J = 8.7 Hz, 2 H). ¹³C-NMR:^[371]

4-Methylbenzylalkohol 80



80

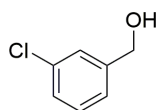
5. Experimentalteil

4-Methylbenzaldehyd **74** (120 mg, 1.3 mmol, 1 Äquiv.), Katalysator **39** (5 mg) und KOH (1 ml, 0.1 mol/l) wurden 15 h in Gegenwart von nahem UV-Licht (3 W, 390-400 nm) und Stickstoff gerührt.

Ausbeute: 150 mg (1.3 mmol, 100 %) als gelbes Öl.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 2.36 (s, 2 H, CH₃), 4.65 (s, 2 H, CH₂), 7.18 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 7.26 (d, J = 8.0 Hz, 2 H). **¹³C-NMR:**^[371]

2-Chlorbenzylalkohol (81)



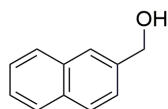
81

3-Chlorbenzaldehyd (**75**) (141 mg, 1 mmol, 1 Äquiv.), Katalysator **39** (5 mg) und KOH (1 ml, 0.1 mol/l) wurden 15 h in Gegenwart von nahem UV-Licht (3 W, 390-400 nm) und Stickstoff gerührt.

Ausbeute: 74 mg (0.52 mmol, 52 %) als gelbes Öl.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 4.68 (s, 2 H, CH₂), 7.22-7.23 (m, 1 H), 7.24-7.25 (m, 1 H), 7.27-7.28 (m, 1 H), 7.37-7.38 (m, 1 H). **¹³C-NMR:**^[371]

2-Naphthalenmethanol 83



83

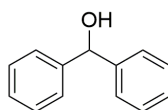
5. Experimentalteil

2-Naphthaldehyd **76** (156 mg, 1 mmol, 1 Äquiv.), Katalysator **39** (5 mg) und KOH (1 ml, 0.1 mol/l) wurden 15 h in Gegenwart von nahem UV-Licht (3 W, 390-400 nm) und Stickstoff gerührt.

Ausbeute: 73 mg (0.46 mmol, 46 %) als oranger Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 4.87 (s, 2 H, CH₂), 7.47-7.50 (m, 3 H), 7.53-7.55 (m, 1 H), 7.78-7.80 (m, 1 H), 7.88 (d, J = 8.7 Hz, 1 H), 8.35 (s, 1 H). **¹³C-NMR:**^[371]

2-Benzhydrol (84)



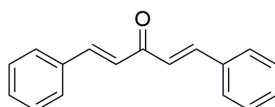
84

Benzophenon (**77**) (182 mg, 1 mmol, 1 Äquiv.), Katalysator **39** (5 mg) und KOH (1 ml, 0.1 mol/l) wurden 15 h in Gegenwart von nahem UV-Licht (3 W, 390-400 nm) und Stickstoff gerührt.

Ausbeute: 1.75 mg (0.01 mmol, 1 %) als weißer Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 5.84 (s, 1 H, CH), 7.30-7.33 (m, 5 H), 7.38-7.39 (m, 5 H). **¹³C-NMR:**^[371]

Dibenzylidenaceton 69



69

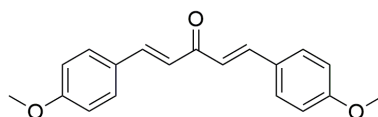
5. Experimentalteil

Benzaldehyd **65** (106 mg, 1 mmol, 1 Äquiv.), Hum-GO (2-wt%)/P25 **40** (10 mg) und KOH (1 ml, 0.1 mol/l) wurden 15 h in Gegenwart von nahem UV-Licht (3 W, 390-400 nm) und Stickstoff gerührt.

Ausbeute: 44 mg (0.19 mmol, 38 %) als kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 7.10 (d, J = 16.0 Hz, 2 H), 7.41-7.42 (m, 6 H), 7.61-7.63 (m, 4 H), 7.75 (d, J = 16.0 Hz, 2 H). **¹³C-NMR**.^[300] **HRMS(ESI):** m/z = 235.1124 ([M + H]⁺); berechnet: C₁₇H₁₄O + H: 235.1122.

Bis-4-methoxybenzylidenacetone (78)



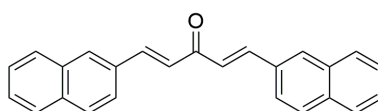
78

4-Methoxybenzaldehyd (**73**) (136 mg, 1 mmol, 1 Äquiv.), Katalysator **39** (5 mg) und KOH (1 ml, 0.1 mol/l) wurden 15 h in Gegenwart von nahem UV-Licht (3 W, 390-400 nm) und Stickstoff gerührt.

Ausbeute: 22 mg (0.07 mmol, 15 %) als kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 3.84 (s, 6 H, CH₃), 6.55 (d, J = 16.0 Hz, 2 H), 6.91-6.93 (m, 4 H), 7.54-7.56 (m, 4 H), 7.69 (d, J = 16.0 Hz, 2 H). **¹³C-NMR**.^[372] **HRMS(ESI):** m/z = 295.1335 ([M + H]⁺); berechnet: C₁₉H₁₈O₃ + H: 295.1336.

Diarylketon 82



82

5. Experimentalteil

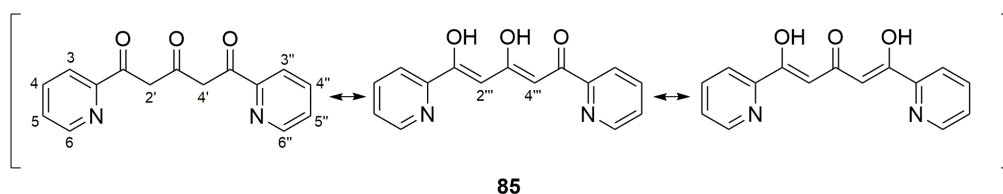
2-Naphthaldehyd **76** (156 mg, 1 mmol, 1 Äquiv.), Katalysator **39** (5 mg) und KOH (1 ml, 0.1 mol/l) wurden 15 h in Gegenwart von nahem UV-Licht (390-400 nm) und Stickstoff gerührt.

Ausbeute: 60 mg (0.18 mmol, 36 %) als oranger Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 7.23 (s, 6 H, 2H), 7.53-7.55 (m, 6 H), 7.83-7.85 (m, 8 H), 8.04 (s, 2 H). **¹³C-NMR**.^[304] **HRMS(ESI):** $m/z = 335.1437$ ($[M + H]^+$); berechnet: C₁₉H₁₈O₃ + H: 335.1436.

5.2.5 Synthese von Terpyridin-Liganden

5.2.5.1 Synthese von 2,6-Bis(2'-pyridyl)pentan-1,3,5-trione (**85**)



Natriumhydrid (0.72 g, 0.03 mol, 1 Äquiv.) wurde unter Schutzgasatmosphäre vollständig in 20 ml abs. 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend wurde Ethyl-2-pyridincarboxylat (**84**) (4.44 g, 0.03 mmol, 1 Äquiv.) in weiteren 20 ml abs. 1,2-Dimethoxyethan und abs. Aceton (0.63 g, 0.01 mmol, 0.33 Äquiv.) gelöst und zu dem Reaktionsgemisch langsam hinzugegeben. Nachdem 15 min bei RT kräftig gerührt worden war, wurde 5 Stunden unter Rückfluss und anschließend 12 h bei RT gerührt. Nach Beenden der Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Zugabe von 25 ml dest. Wasser wurde das Rohprodukt durch Fällen aus 1 M HCl-Lösung (pH = 6.5) erhalten. Der kristalline Feststoff wurde mehrere Male mit dest. Wasser gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet.

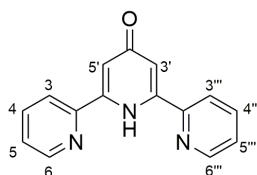
Ausbeute: 763 mg (2.8 mmol, 19 %) als weißer Feststoff.^[324]

Nicht eindeutiges ¹H-NMR-Spektrum aufgrund von Tautomerie.

5. Experimentalteil

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 4.28 (s, 2 H, H2' oder H4'), 6.80 (s, 1 H, H2''' oder H4'''), 6.83 (s, 1 H, H2''' oder H4'''), 7.36-7.42 (m, 2 H, H5, H5'''), 7.43 (s, 2 H, H2' oder H4'), 7.80-7.85 (m, 2 H, H4, H4'''), 7.99-8.10 (m, 2 H, H3, H3'''), 8.66-8.69 (m, 2 H, H6, H6'''), 14.55 (s, 1 H, OH), 15.67 (s, 1 H, OH). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 49.1 (C-2' oder C-4'), 53.0 (C-2' oder C-4'), 97.3 (C-2''' oder C-4'''), 98.9 (C-2''' oder C-4'''), 121.5 (C-3, C-3'''), 122.1 (C-3, C-3'''), 122.2 (Cq), 125.6 (C-5, C-5'''), 126.2 (C-5, C-5'''), 126.3 (Cq), 127.5 (2 x Cq), 136.9 (C-4, C-4'''), 137.0 (C-4, C-4'''), 149.0 (Cq), 149.2 (C-6, C-6'''), 149.5 (C-6, C-6'''), 151.3 (Cq), 152.2 (Cq), 171.2 (Cq), 180.8 (Cq), 194.9 (Cq), 195.6 (Cq), 195.9 (Cq).

5.2.5.2 Synthese von 2,6-Bis(2'pyridyl)-4-pyridin (**86**)



86

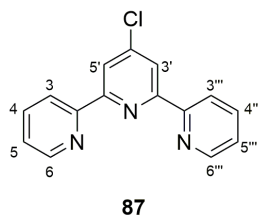
Triketon **85** (408 mg, 7.5 mmol, 1 Äquiv.) und Ammoniumacetat (405 mg, 52.3 mmol, 7 Äquiv.) wurden vollständig in 50 ml abs. EtOH gelöst und 24 h unter Rückfluss und N₂-Atmosphäre erhitzt. Nach Beenden der Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der ausgefallene Feststoff wurde mit kaltem Diethylether gewaschen und vollständig in wenig EtOH gelöst. Das Produkt wurde anschließend durch Fällung aus Diethylether erhalten.

Ausbeute: 1.69 g (6.8 mol, 90 %) als weißer Feststoff.^[324]

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, TMS): δ [ppm] = 1.84 (s, 2 H, H3', H5'), 6.03 (s_{br}, NH), 7.35 (ddd, J = 1.3, 4.8, 7.4 Hz, 2 H, H5, H5'''), 7.79 (td, J = 1.8, 7.6 Hz, 2 H, H4, H4'''), 7.99 (d, J = 7.8 Hz, 2 H, H3, H3'''), 8.51 (d, J = 4.2 Hz, 2 H, H6, H6'''). **¹³C-NMR** (125 MHz, DMSO-d₆, TMS): δ [ppm] = 22.9 (C-3', C-5'), 124.0 (C-3, C-3'''), 124.4 (C-5, C-5'''), 137.0 (C-4, C-4'''), 148.7 (C-6, C-6'''), 157.2 (C-2, C-2'''), 168.7 (C-2', C-6'), 173.4 (C=O).

5. Experimentalteil

5.2.5.3 Synthese von 4-Chloro-2,2':6',2''-terpyridin (87)

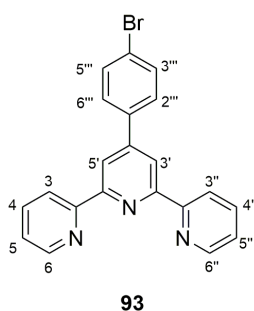


2,6-Bis(2'pyridyl)-4-pyridin **86** (500 mg, 2 mmol, 1 Äquiv) wurde in 25 ml POCl₃ (41.1 g, 0.27 mol) in Gegenwart von N₂-Atmosphäre vollständig gelöst. Nach der Zugabe von PCl₅ (109 mg, 4.8 mmol, 2.4 Äquiv.) wurde das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei 125 °C gerührt. Durch Zugabe von 25 ml Eiswasser wurde die Reaktion beendet. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von KOH in ein basisches Milieu überführt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (7 x 60 ml) extrahiert. Anschließend wurden die gesammelten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Produkt wurde durch Umkristallisation aus MeOH erhalten.

Ausbeute: 23.2 mg (0.1 mmol, 5 %) als weißer Feststoff.^[323]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 7.43-7.46 (m, 2 H, H5, H5''), 7.83-7.86 (m, 4 H, H4, H4'', H3', H5'), 8.20 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H, H3, H3''), 8.57 (d, *J* = 4.2 Hz, 2 H, H6, H6''). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 122.5 (C-3, C-3''), 126.5 (C-5, C-5''), 137.3 (C-4, C-4''), 137.7 (C-3', C-5'), 148.3 (C-4, C-4''), 148.6 (C-6, C-6''), 149.2 (C-4'), 149.6 (C-2, C-2''), 166.9 (C-2', C-6').

5.2.5.4 Synthese von 4'-(Phenyl-*p*-brom)-2,2':6',2''-terpyridin (93)



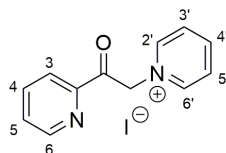
5. Experimentalteil

4-Brombenzaldehyd **92** (3.71 g, 0.02 mol, 1 Äquiv.) wurde vollständig in 50 ml EtOH gelöst. Nach der Zugabe von 2-Acetylpyridin **90** (4.85 g, 0.04 mol, 2 Äquiv.) und KOH (3.71 g, 0.06 mol, 3 Äquiv.) wurde tropfenweise 100 ml wässriger NH₃-Lösung (25%) in die Lösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 min bei 80 °C und weitere 3 h bei RT gerührt. Die ausgefallenen Kristalle wurden mit EtOH gewaschen und in einem Gemisch aus MeOH und CHCl₃ (1 : 1) umkristallisiert.

Ausbeute: 3.94 g (0.01 mol, 51 %) als weißer Feststoff.^[326]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 7.34-7.37 (m, 2 H, H₅, H_{5'}), 7.64 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H, H_{3''}, H_{5''}), 7.77 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H, H_{2''}, H_{6''}), 7.88 (td, *J* = 1.7, 7.7 Hz, 2 H, H₄, H_{4'}), 8.66 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H, H_{3''}, H_{3'}), 8.70 (s, 2 H, H_{3'}, H_{5'}), 8.73 (d, *J* = 4.7 Hz, 2 H, H₆, H_{6'}). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 118.8 (C-3', C-5'), 121.6 (C-3, C-3''), 123.6 (C-4''), 124.1 (C-5, C-5''), 129.1 (C-2'', C-6''), 132.3 (C-3'', C-5''), 137.1 (C-4, C-4''), 137.6 (C-4', C-1''), 149.24 (C-6, C-6''), 156.2 (C-2, C-2''), 156.22 (C-2', C-6'). **HRMS(ESI):** *m/z* = 390.0430 ([M + H]⁺); berechnet: C₂₁H₁₄BrN₃ + H: 390.0438.

5.2.5.5 Synthese von Pyridinium Salz **98**



98

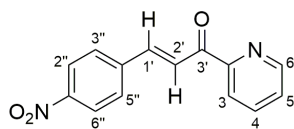
Die Reaktion wurde unter Sauerstofffreien Bedingungen durchgeführt. Iod (10.18 g, 0.04 mol, 1 Äquiv.) wurde in 60 ml Pyridin **97** gelöst, auf 70 °C erhitzt und 0.5 h kräftig gerührt. Anschließend wurden 2-Acetylpyridin **90** (4.85 g, 0.04 mol, 1 Äquiv.) zu der Reaktionslösung dazu gegeben und 4.5 h bei 80 °C gerührt. Nachdem das Gemisch auf RT abgekühlt wurde, fiel ein gelber Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur filtriert und mit 60 mL Ethanol gewaschen.

Ausbeute: 11.03 g (0.03 mol, 85 %) als gelb-grüner Feststoff.^[333]

5. Experimentalteil

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, TMS): δ [ppm] = 6.51 (s, 2 H, H8), 7.84 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.3 Hz, 1 H, H4), 8.07-8.09 (m, 1 H, H5), 8.14 (td, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1 H, H6), 8.28 (dd, *J* = 7.8, 6.8 Hz, 2 H, H3', H5'), 8.73 (tt, *J* = 7.8, 1.3 Hz, 1 H, H4'), 8.87 (ddd, *J* = 4.8, 1.6, 0.9 Hz, 1 H, H3), 9.01 (dd, *J* = 6.7, 1.3 Hz, 2 H, H2', H6'). **¹³C-NMR** (125 MHz, DMSO-d₆, TMS): δ [ppm] = 66.6 (C-8), 121.9 (C-5), 127.7 (C-3', C-5'), 129.1 (C-4), 138.1 (C-6), 146.4 (d, C-4', C-2', C-6'), 149.5 (C-3), 150.4 (C-2), 191.4 (C=O).

5.2.5.6 Synthesis von 4-Nitro-Azachalcon 96



96

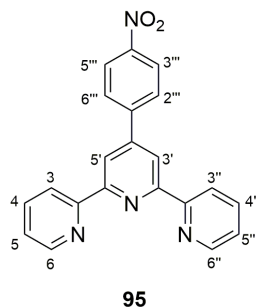
2-Acetylpyridin **90** (4.85 g, 0.04 mol, 1 Äquiv.) wurde zu einem Gemisch aus 4-Nitrobenzaldehyd **94** (6.04 g, 0.04 mol, 1 Äquiv.) gelöst in 80 ml MeOH und 30 ml wässrige NaOH-Lösung (1 mol/L) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit Wasser (2 x 15 ml) gewaschen. Nachdem die gesammelten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet worden waren, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 8.91 g (0.035 mol, 88 %) als gold-braune Kristalle.^[330]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 7.49-7.52 (ddd, *J* = 1.2, 4.7, 7.6 Hz, 1 H, H5), 7.82-7.84 (m, 2 H, H2'', H6''), 7.87-7.90 (m, 2 H, H2', H4), 8.17 (td, *J* = 1.1, 7.9 Hz, 1 H, H3), 8.22-8.25 (m, 2 H, H3'', H5''), 8.40 (d, *J* = 16.1 Hz, 1 H, H1'), 8.73 (ddd, *J* = 0.9, 1.2, 4.7 Hz, 1 H, H6). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 123.1 (C-3), 124.1 (C-3'', C-5''), 124.9 (C-1'), 127.3 (C-5), 129.2 (C-2'', C-6''), 137.2 (C-2'), 141.2 (C-4), 141.3 (C-1''), 148.6 (C-4''), 148.9 (C-6), 153.6 (C-2), 188.9 (C-3'). **HRMS(ESI):** *m/z* = 255.0775 ([M + H]⁺); berechnet: C₁₅H₁₂NO₃ + H: 255.0725.

5. Experimentalteil

5.2.5.7 Synthese von 4'-(Phenyl-*p*-nitro)-2,2':6',2''-terpyridin (**95**)



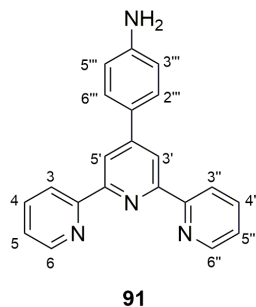
Pyridiniumiodid **98** (1.31 g, 0.004 mol, 1 Äquiv.), 4-Nitro-azachalcon **96** (1.07 g, 0.004 mol, 1 Äquiv) und Ammoniumacetat (7.79 g, 0.1 mol, 25 Äquiv.) wurden in 10 ml Essigsäure gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 7 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde bei RT 14 ml wässrige NaOH-Lösung (5.6 g, 10 mol, 2.5 Äquiv.) hinzugegeben und mit CH₂Cl₂ (3 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zunächst mit 30 ml wässriger NaOH-Lösung gewaschen und anschließend über NaOH getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt worden war, wurde aus EtOH umkristallisiert.

Ausbeute: 1.07 g (0.003 mol, 75 %) als hellbrauner Feststoff.^[330]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 7.32-7.34 (m, 2 H, H5, H5''), 7.85 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H, H4, H4''), 7.94 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, H2'', H6''), 8.27 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, H3'', H5''), 8.62 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, H3, H3''), 8.66 (s, 2 H, H3', H5'), 8.66-8.69 (m, 2 H, H6, H6''). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 118.6 (C-3, C-5'), 121.2 (C-3, C-3''), 123.9 (d, C-5, C-5'', C-3'', C-5'''), 127.9 (C-2'', C-6''), 136.8 (C-4, C-4''), 144.6 (C-4''), 147.5 (C-4'), 147.9 (C-1'''), 149.0 (C-6, C-6''), 155.4 (C-2, C-2''), 156.1 (C-2', C-6'). **HRMS(ESI):** *m/z* = 355.1178 ([M + H]⁺); berechnet: C₁₅H₁₂NO₃ + H: 355.1195.

5. Experimentalteil

5.2.5.8 Synthese von 4'-(Phenyl-*p*-amino) 2,2':6',2''-terpyridin (91)



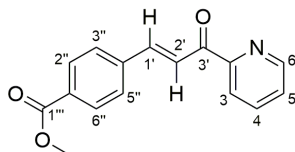
p-Nitrophenyl-terpyridin **95** (2.89 g, 0.008 mol, 1 Äquiv.) wurde in einem Gemisch aus 160 ml THF und EtOH (1 : 1) unter Rückfluss vollständig gelöst. Anschließend wurden Pd-C (1.24 g, 10 %) und Hydrazin-Monohydrat (9.9 g, 0.2 mol, 24 Äquiv.) zum Reaktionsgemisch hinzugegeben und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Beenden der Reaktionszeit wurde der Katalysator durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (max. 150 mbar). Das Produkt wurde durch Umkristallisation aus EtOH erhalten.

Ausbeute: 2.08 g (0.006 mol, 79 %) als gelber kristalliner Feststoff.^[373]

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 5.59 (s, 2 H, NH₂), 6.75 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H, H3''', H5'''), 7.50 (ddd, *J* = 7.5, 4.7, 1.2 Hz, 2 H, H5, H5''), 7.67 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H, H2''', H6'''), 7.99-8.03 (m, 2 H, H4, H4''), 8.63 (s, 2 H, H3', H5'), 8.63-8.65 (m, 2 H, H3, H3''), 8.75 (ddd, *J* = 4.7, 1.7, 0.9 Hz, 2 H, H6, H6''). **¹³C-NMR** (125 MHz, , DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 114.2 (C-3''',C-5'''), 116.1 (C-3', C-5'), 120.8 (C-3', C-3''), 123.7 (C-4'''), 124.2 (C-5, C-5''), 127.5 (C-2''',C-6'''), 137.3 (C-4, C-4''), 149.1 (C-6, C-6''), 149.5 (C-4'), 150.4 (C-1'''), 155.3 (C-2, C-2'', C-2', C-6'). **HRMS(ESI):** *m/z* = 325.1458 ([M + H]⁺); berechnet: C₁₅H₁₂NO₃ + H: 325.1409. **ATR ν** = 615, 658, 725, 791, 837, 1192, 1290, 1383, 1469, 1515, 1564, 1584, 1631, 3059, 3227, 3342, 3417 cm⁻¹.

5. Experimentalteil

5.2.5.9 Synthese von 4-Acetyl-Azachalcon (102)



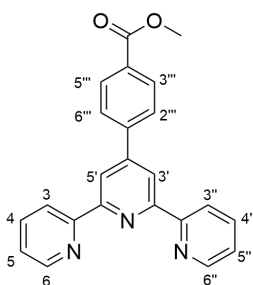
102

2-Acetylpyridin **90** (678 mg, 5.6 mmol, 1 Äquiv.) und Methyl-4-formylbenzoat **101** (919 mg, 5.6 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 10 ml MeOH gelöst. Anschließend wurden Piperidin (528 mg, 6.2 mmol, 1.1 Äquiv.) und Essigsäure (410 mg, 6.2 mmol, 1.1 Äquiv.) zu dem Reaktionsgemisch dazugegeben und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Die ausgefallenen gelben Kristalle wurden filtriert und mit MeOH gewaschen.

Ausbeute: 557 mg (2.06 mmol, 37 %) als gelbe Kristalle.^[342]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 3.92 (s, 3 H, CH₃), 7.51-7.53 (m, 1 H, H5), 7.78-7.80 (m, 2 H, H3'', H5''), 7.89-7.90 (m, 1 H, H4), 7.92-7.96 (m, 1 H, H2'), 8.07-8.09 (m, 2 H, H2'', H6''), 8.19-8.21 (m, 1 H, H3), 8.39 (d, *J* = 16.1 Hz, 1 H, H1'), 8.75-8.77 (m, 1 H, H6). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 52.4 (CH₃), 123.5 (C-3), 123.6 (C-1'), 127.6 (C-5), 129.1 (C-3'', C 5''), 130.5 (C-2'', C-6''), 137.8 (C-4), 139.8 (C-4''), 143.7 (C-2'), 149.1 (C-6), 154.1 (C-2), 166.9 (C-1''', C-1''), 189.4 (C-3'). **HRMS(ESI):** *m/z* = 268.0972 ([M + H]⁺); berechnet: C₁₆H₁₃NO₃ + H: 268.0974.

5.2.5.10 Synthese von 4'-(Phenyl-*p*-acetyl) 2,2':6',2''-terpyridin (103)



103

5. Experimentalteil

Pyridiniumiodid **98** (0.67 g, 0.002 mol, 1 Äquiv.), 4-Acetyl-azachalcon **102** (0.51 g, 0.002 mol, 1 Äquiv) und Ammoniumacetat (4.01 g, 0.05 mol, 25 Äquiv.) wurden in 10 ml Essigsäure gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde bei RT 14 ml wässrige NaOH-Lösung (5.6 g, 10 mol, 2.5 Äquiv.) hinzugegeben und mit Dichlormethan (3 x 60 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zunächst mit 30 ml wässriger NaOH-Lösung gewaschen und anschließend über NaOH getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt worden war, wurde aus EtOH umkristallisiert.

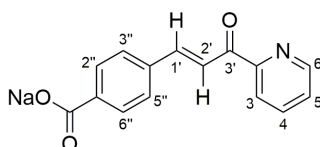
Ausbeute: 0.37 g (0.001 mol, 49 %) als weißer Feststoff.^[32,342]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 3.97 (s, 3 H, CH₃), 7.37 (ddd, *J* = 1.2, 4.8, 7.5 Hz, 2 H, H₅, H_{5''}), 7.87-7.91 (m, 2 H, H₄, H_{4''}), 7.96-7.98 (m, 2 H, H_{2'''}, H_{6'''}), 8.17-8.19 (m, 2 H, H_{3'''}, H_{5'''}), 8.68 (dt, *J* = 1.0, 8.0 Hz, 2 H, H₃, H_{3''}), 8.74 (ddd, *J* = 0.9, 1.8, 4.8 Hz, 2 H, H₆, H_{6''}), 8.77 (s, 2 H, H_{3'}, H_{5'}). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃-d₁, TMS): δ [ppm] = 52.6 (CH₃), 119.4 (C-3', C-5'), 121.8 (C-3, C-3''), 124.4 (C-5, C-5''), 127.8 (C-2''', C-6'''), 130.6 (C-3''', C-5'''), 130.9 (C-4'''), 137.4 (C-4, C-4''), 143.4 (C-1'''), 149.5 (C-6, C-6''), 149.6 (C-4'), 156.4 (C-2, C-2''), 156.6 (C-2', C-6'), 167.2 (C=O). **HRMS(ESI):** *m/z* = 368.1398 ([M + H]⁺); berechnet: C₁₅H₁₂NO₃ + H: 368.1400.

5.2.5.11 Synthese von 4'-(Phenyl-*p*-carboxyl) 2,2':6',2''-terpyridin (**108**)

Variante a) Kröhnke-Pyridin-Synthese

Synthese von 4-Carboxy-azachalcon (**107**)



107

2-Acetylpyridin **90** (726 mg, 6 mmol, 1 Äquiv.) und 4-Carboxybenzaldehyd **106** (900 mg, 6 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 15 ml MeOH gelöst. Anschließend wurde 2 h unter Rückfluss gerührt. Die ausgefallenen weißen Kristalle wurden filtriert und mit EtOH gewaschen.

5. Experimentalteil

Ausbeute: 679 mg (2.06 mmol, 45 %) als weißes Pulver.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, TMS): δ [ppm] = 7.68-7.71 (m, 3 H, H5, H3'', H5''), 7.85 (d, *J* = 16.1 Hz, 1 H, H2'), 7.91 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, H2'', H6''), 8.06 (td, *J* = 1.7, 7.6 Hz, 1 H, H4), 8.10-8.12 (m, 1 H, H3), 8.25 (d, *J* = 16.1 Hz, 1 H, H1'), 8.81 (ddd, *J* = 0.9, 1.7, 4.7 Hz, 1 H, H6). **¹³C-NMR** (125 MHz, DMSO-d₆, TMS): δ [ppm] = 120.9 (C-1'), 122.8 (C-3), 128.1 (C-5), 128.3 (C-3'', C-5''), 130.1 (C-2'', C-6''), 134.8 (C-1''), 138.2 (C-4), 144.2 (C-4''), 144.7 (C-2'), 149.7 (C-6), 153.6 (C-2), 168.6 (COONa), 188.9 (C-3').

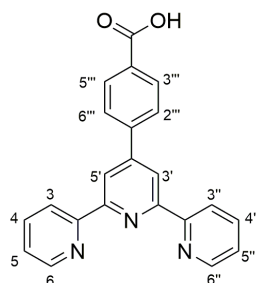
Umsetzung von 107 zu 4'-(Phenyl-*p*-carboxyl) 2,2':6',2''-terpyridin (108)

Pyridiniumiodid **98** (0.8 g, 0.002 mol, 1 Äquiv.), 4-Carboxy-azachalcon (**107**) (0.6 g, 0.002 mol, 1 Äquiv) und Ammoniumacetat (1.5 g, 0.02 mol, 10 Äquiv.) wurden in 7.5 ml EtOH gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Beenden der Reaktionszeit wurde das Rohprodukt mittels Filtration erhalten. Anschließend wurde das braune Pulver vollständig in Wasser gelöst und mit 4 N HCl auf pH 4.5 gebracht. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde anschließend 2 x aus DMSO umkristallisiert.

Ausbeute: 180 mg (0.5 mmol, 25 %) als weißes Pulver.

Variante b)

Ein-Topf-Synthese



108

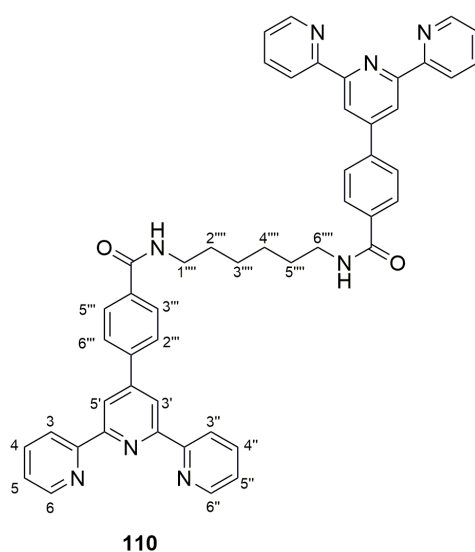
5. Experimentalteil

4-Carboxybenzaldehyd **106** (180 mg, 1.2 mmol, 1 Äquiv.) wurde vollständig in 8 ml MeOH gelöst. Nach der Zugabe von 2-Acetylpyridin **90** (290 mg, 2.4 mmol, 2 Äquiv.) und 7.2 ml wässriger KOH-Lösung (15 %) wurde tropfenweise 0.8 ml wässriger NH₃-Lösung (25%) in die Lösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei RT gerührt. Die ausgefallenen Kristalle wurden mit MeOH gewaschen und anschließend vollständig in Wasser gelöst und mit 4 N HCl auf pH 4.5 gebracht. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde 2 x aus DMSO umkristallisiert.

Ausbeute: 84.3 mg (0.24 mmol, 20 %) als weißer Feststoff.^[345]

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, TMS): δ [ppm] = 7.55 (ddd, J = 1.2, 4.8, 7.5 Hz, 2 H, H5, H5''), 8.04-8.09 (m, 4 H, H4, H4'', H2''', H6'''), 8.14-8.16 (m, 2 H, H3''', H5'''), 8.69 (dt, J = 1.0, 8.0 Hz, 2 H, H3, H3''), 8.77 (s, 2 H, H3', H5'), 8.78-8.79 (m, 2 H, H6, H6''), 13.12 (s, 1 H, COOH). **¹³C-NMR** (125 MHz, DMSO-d₆, TMS): δ [ppm] = 118.3 (C-3', C-5'), 121.1 (C-3, C-3'''), 124.8 (C-5, C-5'''), 127.3 (C-2''', C-6'''), 130.4 (C-3''', C-5'''), 131.6 (C-4'''), 137.6 (C-4, C-4''), 141.6 (C-1'''), 148.6 (C-4'), 149.5 (C-6, C-6''), 156.9 (C-2, C-2''), 156.0 (C-2', C-6'), 167.0 (COOH). **HRMS(ESI):** m/z = 354.1260 ([M + H]⁺); berechnet: C₁₅H₁₂NO₃ + H: 354.1243.

5.2.5.12 Synthese von Bis-4'-Amidobenzol-terpyridin **110**



5. Experimentalteil

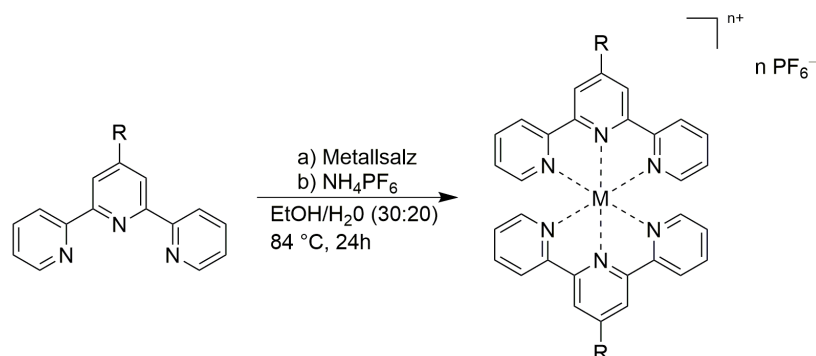
4'-Carboxybenzol-terpyridin (**109**) (0.45 g, 0.001 mol, 1 Äquiv.) wurde mit 9 ml frisch destilliertem abs. Thionylchlorid versetzt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Beenden der Reaktionszeit wurde das nicht umgesetzte Thionylchlorid mittels Schutzgasdestillation entfernt. Nachdem die Flüchtigen Bestandteile mittels verminderten Drucks entfernt worden waren, wurde dieser direkt weiter umgesetzt. Das erhaltene Säurechlorid wurde zunächst mit 15 ml abs. Dichlormethan versetzt. Anschließend wurden 1,6-Diaminohexan **104** (1.45 g, 0.12 mol, 11 Äquiv.) und abs. NEt₃ (0.24 g, 0.002 mmol, 2 Äquiv.) zur Reaktionslösung gegeben und 24 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 80 ml MeOH/H₂O (2 : 1) beendet. Anschließende Fällung durch Zugabe von KOH führte zu einem Gemisch aus nicht umgesetztem Edukt **104** sowie dem Produkt **110**. Das Rohprodukt wurde vollständig in Wasser gelöst, mit CH₂Cl₂ (3 x 15 ml) extrahiert und über MgSO₄ getrocknet.

Ausbeute: 272 mg (0.35 mmol, 61 %) als weißer Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, TMS): δ [ppm] = 1.44-1.47 (m, 4 H, H3''', H4'''), 1.62-1.67 (m, 4 H, H2''', H5'''), 3.36 (dd, *J* = 6.9, 12.8 Hz, 4 H, H1''', H6'''), 7.49 (ddd, *J* = 1.1, 4.8, 7.4 Hz, 4 H, H5, H5''), 7.96-8.06 (m, 12 H, H4, H4'', H2''', H6''', H3''', H5'''), 8.28 (t, *J* = 4.6 Hz, 2 H, NH), 8.63 (d, *J* = 7.9 Hz, 4 H, H3, H3''), 8.71 (s, 4 H, H3', H5'), 8.75 (ddd, *J* = 0.8, 1.6, 4.7 Hz, 4 H, H6, H6''). **¹³C-NMR** (125 MHz, DMSO-d₆, TMS): δ [ppm] = 26.3 (C-2''', C-5'''), 29.1 (C-3''', C-4'''), 39.4 (C-1''', C-6'''), 118.2 (C-3', C-5'), 120.9 (C-3, C-3''), 124.3 (C-5, C-5''), 126.7 (C-2'', C-6''), 128.1 (C-3''', C-5'''), 135.8 (C-4'''), 137.2 (C-4, C-4''), 139.9 (C-1'''), 148.8 (C-4'), 149.3 (C-6, C-6''), 155.3 (C-2, C-2''), 156.0 (C-2', C-6'), 165.8 (C=O). **HRMS(ESI):** *m/z* = 787.3508 ([M + H]⁺); berechnet: C₅₀H₄₂N₈O₂ + H: 787.3510.

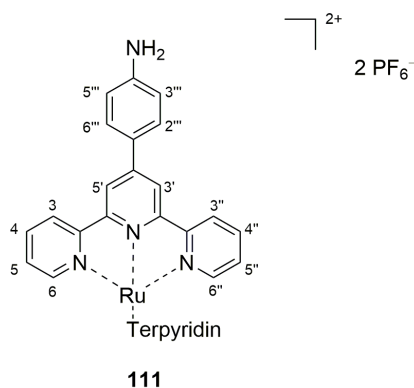
5. Experimentalteil

5.2.6 Generelle Synthese zur Darstellung der Chelat-Komplexe



In einer generellen Synthese wurde ein Ligand (1 Äquiv.) mit dem jeweiligen Salz (0.6 Äquiv.) in einem Gemisch aus EtOH und Wasser (3 : 2) gelöst und 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach Beenden der Reaktionszeit wurde NH_4PF_6 (0.8 Äquiv) zu dem Reaktionsgemisch dazugegeben und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das EtOH unter vermindertem Druck entfernt worden war, wurden die erhaltenen Kristalle aus der wässrigen Phase entfernt und mehrmals mit Wasser und EtOH gewaschen. Durch anschließendes Umkristallisieren aus MeOH wurde das Produkt in hohen Ausbeuten erhalten.

5.2.6.1 Synthese von [(4-([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl)anilin)Ru(II)](PF_6)₂ (111)



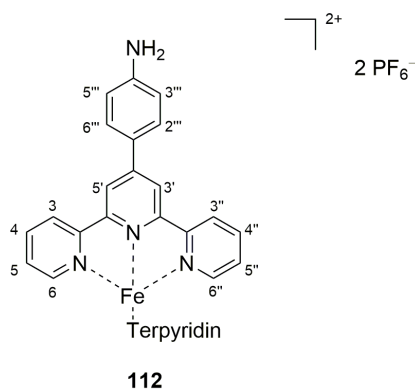
5. Experimentalteil

4'-Aminobenzol-Terpyridin **91** (524 mg, 1.54 mmol, 1.6 Äquiv.) und $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (197 mg, 0.95 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 50 ml EtOH/ H_2O gelöst. Anschließende Umsetzung mit NH_4PF_6 (309 mg, 1.9 mmol, 2.1 Äquiv.).

Ausbeute: 724 mg (0.7 mmol, 90 %) als schwarze Kristalle.^[374]

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, $\text{CD}_3\text{CN-}d_3$, TMS): δ [ppm] = 4.77 (s_{br}, 4 H, NH_2), 6.95-6.97 (m, 4 H, H3''', H5'''), 7.14-7.16 (m, 4 H, H5, H5''), 7.41-7.42 (m, 4 H, H6, H6''), 7.90-7.93 (m, 4 H, H4, H4''), 8.00-8.02 (m, 4 H, H2''', H6'''), 8.61 (d, $J = 8.0$ Hz, 4 H, H3, H3''), 9.91 (s, 4 H, H3', H5'). **$^{13}\text{C-NMR}$** (176 MHz, $\text{CD}_3\text{CN-}d_3$, TMS): δ [ppm] = 115.73 (C-3''', C-5'''), 120.76 (C-3', C-5'), 122.74 (C-1'''), 125.16 (C-3, C-3''), 128.17 (C-5, C-5''), 129.77 (C-2''', C-6'''), 138.76 (C-4, C-4''), 149.38 (C-4'''), 151.78 (C-6, C-6'''), 153.31 (C-4'), 156.15 (C-2', C-6'), 159.47 (C-2, C-2''). **HRMS(ESI):** $m/z = 375.0907$ ($[\text{M}]^+$); berechnet: $[\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{Ru}]^{+2}$: 375.0897. **Raman ν** = 1991, 1500-3400 cm^{-1} . **FTIR ν** = 742, 785, 826, 1186, 1244, 1412, 1466, 1524, 1599, 3369 cm^{-1} .

5.2.6.2 [(4 ([2,2':6',2''-Terpyridin]-4'-yl)anilin)Fe(II)](PF₆)₂ (**112**)



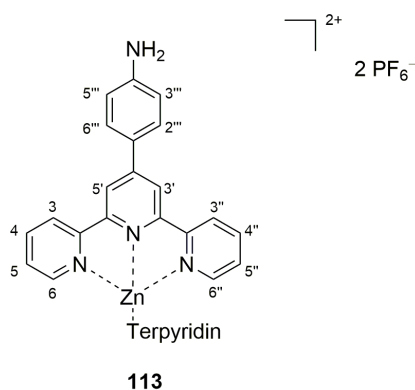
4'-Aminobenzol-Terpyridin **91** (524 mg, 1.54 mmol, 1.3 Äquiv.) und $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (346 mg, 1.2 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 50 ml EtOH/ H_2O gelöst. Für die Anionenmetathese wurde NH_4PF_6 (131 mg, 0.81 mmol, 0.7 Äquiv) zum Reaktionsgemisch hinzugegeben.

Ausbeute: 350 mg (0.41 mmol, 89 %) als dunkle violette Kristalle.^[375]

5. Experimentalteil

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 5.49 (d, J = 8.2 Hz, 4 H, NH₂), 7.04 (d, J = 8.2 Hz, 4 H, H3''', H5'''), 7.23-7.26 (m, 4 H, H5, H5''), 7.56 (d, J = 5.0 Hz, 4 H, H6, H6''), 8.04 (t, J = 7.7 Hz, 4 H, H4, H4''), 8.26 (d, J = 8.1 Hz, 4 H, H2''', H6'''), 8.97 (d, J = 7.7 Hz, 4 H, H3, H3'''), 9.48 (s, 4 H, H3', H5'). **¹³C-NMR** (125 MHz, Aceton-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 115.6 (C-5, C-5''), 120.3 (C-3', C-5'), 124.3 (C-1'''), 124.7 (C-3, C-3''), 128.3 (C-5, C-5''), 129.9 (C-2''', C-6'''), 139.7 (C-4, C-4''), 139.7 (C-4'''), 151.6 (C-4'), 154.2 (C-6, C-6''), 159.7 (C-2, C-2''), 161.1 (C-2', C-6'). **HRMS(ESI)**: m/z = 352.1049 ([M]⁺); berechnet: [C₄₂H₃₂N₈Fe]²⁺: 352.1049. **Raman ν** = 1031, 1248, 1295, 1370, 1468, 1594 cm⁻¹. **ATR ν** = 650, 751, 788, 831, 1192, 1417, 1466, 1524, 1602, 3400, 3648 cm⁻¹.

5.2.6.3 [(4-([2,2':6',2''-Terpyridin]-4'-yl)anilin)Zn(II)](PF₆)₂ (113)



4'-Aminobenzol-Terpyridin **91** (389 mg, 1.2 mmol, 2 Äquiv.) und Zn(OAc)₂·2H₂O (134 mg, 0.6 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 50 ml MeOH/H₂O gelöst. Für die Anionenmetathese wurde NH₄PF₆ (196 mg, 1.2 mmol, 1 Äquiv) zum Reaktionsgemisch hinzugegeben.

Ausbeute: 443 mg (0.44 mmol, 74 %) als gelbe Kristalle.^[375]

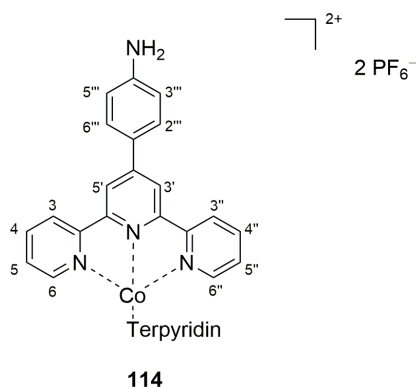
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 6.04 (s, 4 H, NH₂), 6.87 (d, J = 8.7 Hz, 4 H, H3''', H5'''), 7.48 (dd, J = 5.3, 6.9 Hz, 4 H, H5, H5''), 7.92 (d, J = 4.7 Hz, 4 H, H6, H6''), 8.24-8.28 (m, 8 H, H4, H4'', H2''', H6'''), 9.12 (d, J = 8.1 Hz, 4 H, H3, H3'''), 9.19 (s, 4 H, H3', H5'). **¹³C-NMR** (125 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 114.4 (C-5, C-5''), 118.6 (C-3', C-5'), 121.8 (C-1'''), 123.7 (C-3, C-3''), 127.9 (C-5, C-5''), 129.9 (C-2''', C-6'''), 141.6 (C-4, C-4''),

5. Experimentalteil

148.0 (C-4'''), 148.6 (C-4'), 149.5 (C-6, C-6'''), 152.9 (C-2, C-2'''), 155.6 (C-2',C-6').

HRMS(ESI): $m/z = 440.9876$ ($[M]^+$); berechnet: $[C_{42}H_{32}N_8Zn]^{+2}$: 440.4972.

5.2.6.4 [(4-([2,2':6',2'']-Terpyridin)-4'-yl)anilin)Co(II)](PF₆)₂ (114)



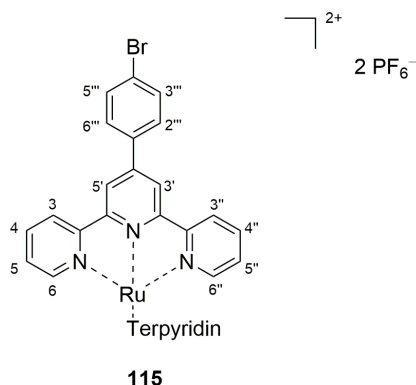
4'-Aminobenzol-Terpyridin **91** (324 mg, 1 mmol, 2 Äquiv.) und $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (65 mg, 0.5 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 50 ml EtOH/H₂O gelöst. Für die Anionenmetathese wurde NH_4PF_6 (163 mg, 1 mmol, 2 Äquiv) zum Reaktionsgemisch dazugegeben. Das Rohprodukt wurde in MeCN umkristallisiert.

Ausbeute: 274 mg (0.27 mmol, 54 %) als gelb-rote Kristalle.^[375]

¹H-NMR (500 MHz, CD_3CN-d_3 , TMS): δ [ppm] = paramagnetisch. **HRMS(ESI):** $m/z = 353.6014$ ($[M]^+$); berechnet: $[C_{42}H_{32}N_8Co]^{+2}$: 353.6041. **Raman ν** = 1025, 1365, 1469, 1593 cm^{-1} . **ATR ν** = 658, 733, 785, 834, 1022, 1189, 1244, 1365, 1417, 1466, 1521, 1585, 1631, 2491, 3336 cm^{-1} .

5. Experimentalteil

5.2.6.5 [(4-(2,2':6',2''-Terpyridin)-4'-yl)brom]Ru(II)(PF₆)₂ (115)



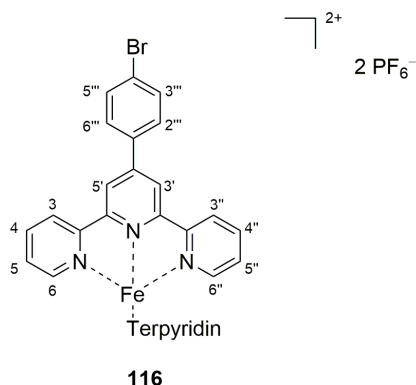
4'-Brombenzol-Terpyridin **93** (100 mg, 0.26 mmol, 1.7 Äquiv.) und RuCl₃·xH₂O (30 mg, 0.15 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 25 ml EtOH/H₂O gelöst. Für die Anionenmetathese wurde NH₄PF₆ (49 mg, 0.3 mmol, 2 Äquiv) zum Reaktionsgemisch dazugegeben.

Ausbeute: 105 mg (0.09 mmol, 69 %) als dunkle violette Kristalle.^[342]

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 7.27-7.29 (m, 4 H, H5, H5''), 7.55 (d, J = 5.9 Hz, 4 H, H6, H6''), 8.00 (d, J = 8.5 Hz, 4 H, H3''', H5'''), 8.07 (t, J = 8.3 Hz, 4 H, H4, H4''), 8.42 (d, J = 8.5 Hz, 4 H, H2''', H6'''), 9.10 (d, J = 8.1 Hz, 4 H, H3, H3'''), 9.50 (s, 4 H, H3', H5'). **¹³C-NMR** (176 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 121.1 (C-3', C-5'), 124.33 (C-4'''), 124.9 (C-3, C-3''), 127.8 (C-5, C-5''), 129.8 (C-2''', C-6'''), 132.5 (C-3''', C-5'''), 135.4 (C-1'''), 138.2 (C-4, C-4''), 145.7 (C-4'), 152.3 (C-6, C-6''), 155.3 (C-2, C-2''), 158.0 (C-2', C-6'). **HRMS(ESI):** m/z = 353.6041 ([M]⁺); berechnet: [C₄₂H₂₈Br₂N₆Ru]⁺²: 353.6041. **ATR ν** = 751, 782, 837, 1006, 1080, 1242, 1409, 1681 cm⁻¹.

5. Experimentalteil

5.2.6.6 [(4-(2,2':6',2''-Terpyridin)-4'-yl)brom]Fe(II)](PF₆)₂ (116)



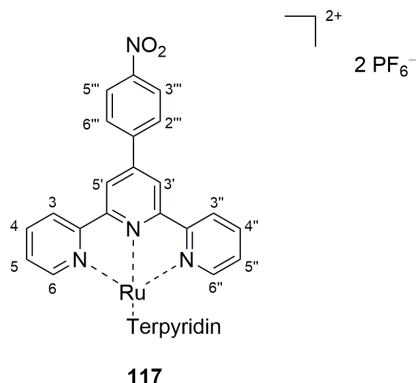
4'-Brombenzol-Terpyridin **93** (100 mg, 0.26 mmol, 1.7 Äquiv.) und FeCl₃·xH₂O (40 mg, 0.15 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 25 ml EtOH/H₂O gelöst. Für die Anionenmetathese wurde NH₄PF₆ (49 mg, 0.3 mmol, 2 Äquiv) zum Reaktionsgemisch dazugegeben.

Ausbeute: 108 mg (0.1 mmol, 73 %) als dunkle rote Kristalle.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 7.17-7.21 (m, 4 H, H5, H5''), 7.27 (d, *J* = 5.4 Hz, 4 H, H6, H6''), 8.02-8.06 (m, 8 H, H3''', H5''', H4, H4''), 8.53 (d, *J* = 8.3 Hz, 4 H, H2''', H6'''), 9.06 (d, *J* = 8.0 Hz, 4 H, H3, H3'''), 9.69 (s, 4 H, H3', H5'). **¹³C-NMR** (176 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 121.0 (C-3', C-5'), 124.3 (C-3, C-3''), 124.6 (C-4'''), 127.7 (C-5, C-5''), 129.9 (C-2''', C-6'''), 132.6 (C-3''', C-5'''), 135.3 (C-1'''), 138.9 (C-4, C-4''), 147.9 (C-4'), 152.9 (C-6, C-6''), 157.9 (C-2, C-2''), 160.1 (C-2', C-6'). **HRMS(ESI):** *m/z* = 416.0034 ([M]⁺); berechnet: [C₄₂H₂₈Br₂N₆Fe]²⁺: 416.0125. **ATR ν** = 695, 753, 782, 837, 1006, 1080, 1242, 1409, 1614, 1681 cm⁻¹.

5. Experimentalteil

5.2.6.7 [(4-(2,2':6',2''-Terpyridin)-4'-yl)nitro]Ru(II)(PF₆)₂ (117)



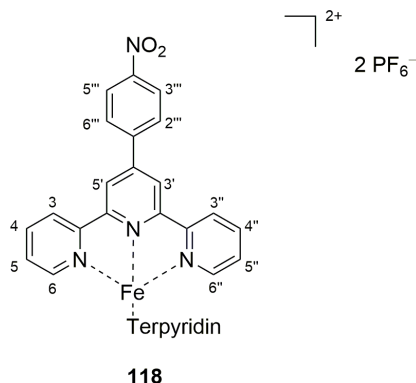
4'-Nitrobenzol-Terpyridin **95** (300 mg, 0.85 mmol, 1.5 Äquiv.) und RuCl₃·xH₂O (118 mg, 0.57 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 50 ml EtOH/H₂O gelöst. Für die Anionenmetathese wurde NH₄PF₆ (146 mg, 0.9 mmol, 1.5 Äquiv) zum Reaktionsgemisch dazugegeben.

Ausbeute: 393 mg (0.35 mmol, 84 %) als dunkle violette Kristalle.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 7.30 (t, J = 6.4 Hz, 4 H, H5, H5''), 7.58 (d, J = 5.4 Hz, 4 H, H6, H6''), 8.10 (t, J = 7.7 Hz, 4 H, H4, H4''), 8.62 (d, J = 8.4 Hz, 4 H, H3''', H5'''), 8.73 (d, J = 8.4 Hz, 4 H, H2''', H6'''), 9.16 (d, J = 8.1 Hz, 4 H, H3, H3'''), 9.63 (s, 4 H, H3', H5'). **¹³C-NMR** (176 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 121.8 (C-3', C-5'), 124.4 (C-3, C-3''), 125.0 (C-3''', C-5'''), 127.9 (C-5, C-5''), 129.1 (C-2''', C-6'''), 138.2 (C-4, C-4''), 142.4 (C-4'), 144.4 (C-1'''), 148.4 (C-4'''), 152.3 (C-6, C-6''), 155.2 (C-2, C-2''), 157.8 (C-2', C-6'). **HRMS(ESI):** m/z = 405.0649 ([M]⁺); berechnet: [C₄₂H₂₈N₈O₄Ru]⁺²: 405.0639. **ATR ν** = 391, 554, 751, 788, 844, 1296, 1340, 1406, 1429, 1511, 1602, 3064, 3423 cm⁻¹.

5. Experimentalteil

5.2.6.8 [(4-(2,2':6',2''-Terpyridin)-4'-yl)nitro]Fe(II)(PF₆)₂ (118)



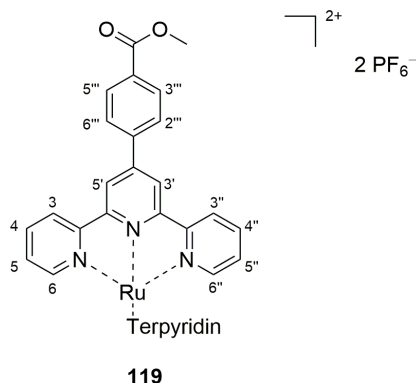
4'-Nitrobenzol-Terpyridin **95** (300 mg, 0.85 mmol, 1.5 Äquiv.) und FeCl₃·xH₂O (154 mg, 0.57 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 50 ml EtOH/H₂O gelöst. Für die Anionenmetathese wurde NH₄PF₆ (146 mg, 0.9 mmol, 1.5 Äquiv) zum Reaktionsgemisch dazugegeben.

Ausbeute: 388 mg (0.36 mmol, 87 %) als dunkle rote Kristalle.^[376]

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 7.20 (t, *J* = 6.4 Hz, 4 H, H5, H5''), 7.30 (d, *J* = 5.4 Hz, 4 H, H6, H6''), 8.06 (t, *J* = 7.6 Hz, 4 H, H4, H4''), 8.67 (d, *J* = 8.6 Hz, 4 H, H3''', H5'''), 8.83 (d, *J* = 8.6 Hz, 4 H, H2''', H6'''), 9.11 (d, *J* = 7.9 Hz, 4 H, H3, H3'''), 9.80 (s, 4 H, H3', H5'). **¹³C-NMR** (176 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 121.8 (C-3', C-5'), 124.4 (C-3, C-3''), 124.5 (C-3''', C-5'''), 127.7 (C-5, C-5''), 129.3 (C-2''', C-6'''), 138.9 (C-4, C-4''), 142.3 (C-4'), 146.6 (C-1'''), 148.6 (C-4'''), 152.8 (C-6, C-6''), 157.7 (C-2, C-2''), 160.2 (C-2', C-6'). **HRMS(ESI):** *m/z* = 382.0789 ([M]⁺); berechnet: [C₄₂H₂₈N₈O₄Fe]⁺²: 382.0792. **ATR ν** = 756, 788, 835, 1342, 1435, 1512, 1600, 3087, 3656 cm⁻¹.

5. Experimentalteil

5.2.6.9 [(4-([2,2':6',2'']-Terpyridin)-4'-yl)acetat)Ru(II)](PF₆)₂ (119)



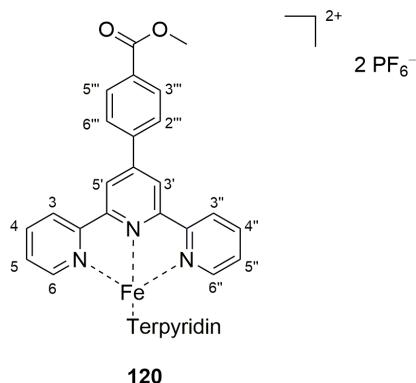
4'-Acetylbenzol-Terpyridin **103** (33 mg, 0.09 mmol, 1.8 Äquiv.) und RuCl₃·xH₂O (104 mg, 0.05 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 25 ml EtOH/H₂O gelöst. Für die Anionenmetathese wurde NH₄PF₆ (163 mg, 0.1 mmol, 2 Äquiv) zum Reaktionsgemisch dazugegeben.

Ausbeute: 18 mg (0.016 mmol, 36 %) als dunkle violette Kristalle.^[344]

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 3.92 (s, 6 H, CH₃), 7.29 (t, J = 6.5 Hz, 4 H, H₅, H_{5''}), 7.55-7.57 (m, 4 H, H₆, H_{6''}), 8.07-8.12 (m, 4 H, H₄, H_{4''}), 8.33 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, H_{3''}, H_{5'''}), 8.59 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, H_{2'''}, H_{6'''}), 9.13 (d, J = 8.2 Hz, 4 H, H₃, H_{3'''}), 9.55 (s, 4 H, H_{3'}, H_{5'}). **¹³C-NMR** (176 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 52.4 (CH₃), 121.6 (C-3', C-5'), 124.9 (C-3, C-3''), 127.9 (C-5, C-5''), 128.2 (C-2''', C-6'''), 130.1 (C-3''', C-5'''), 131.0 (C-4'''), 138.2 (C-4, C-4''), 140.7 (C-1'''), 146.5 (C-4'), 152.4 (C-6, C-6''), 157.9 (C-2, C-2''), 160.0 (C-2', C-6'), 165.9 (C=O). **HRMS(ESI):** m/z = 418.0828 ([M]⁺); berechnet: [C₄₆H₃₄N₆O₄Ru]⁺²: 418.0843. **ATR ν** = 699, 768, 835, 1114, 1284, 1438, 1614, 1720, 2947, 3071, 3627 cm⁻¹.

5. Experimentalteil

5.2.6.10 [(4-(2,2':6',2''-Terpyridin)-4'-yl)acetat]Fe(II)(PF₆)₂ (**120**)



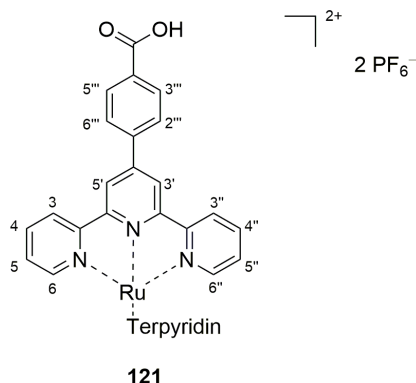
4'-Acetylbenzol-Terpyridin **103** (100 mg, 0.27 mmol, 1.8 Äquiv.) und FeCl₃·xH₂O (40 mg, 0.15 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 25 ml EtOH/H₂O gelöst. Für die Anionenmetathese wurde NH₄PF₆ (49 mg, 0.3 mmol, 2 Äquiv) zum Reaktionsgemisch dazugegeben.

Ausbeute: 18 mg (0.016 mmol, 58 %) als dunkle rote Kristalle.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 4.00 (s, 6 H, CH₃), 7.20 (t, *J* = 6.5 Hz, 4 H, H5, H5''), 7.29 (d, *J* = 5.3 Hz, 4 H, H6, H6''), 8.05 (t, *J* = 7.7 Hz, 4 H, H4, H4''), 8.38 (d, *J* = 8.2 Hz, 4 H, H3'', H5'''), 8.70 (d, *J* = 8.2 Hz, 4 H, H2'', H6'''), 9.08 (d, *J* = 8.0 Hz, 4 H, H3, H3'''), 9.74 (s, 4 H, H3', H5'). **¹³C-NMR** (176 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 52.6 (CH₃), 121.6 (C-3', C-5'), 124.3 (C-3, C-3''), 127.8 (C-5, C-5''), 128.3 (C-2'', C-6'''), 130.2 (C-3'', C-5'''), 131.3 (C-4'''), 138.9 (C-4, C-4''), 140.6 (C-1'''), 147.8 (C-4'), 152.9 (C-6, C-6''), 157.9 (C-2, C-2''), 160.2 (C-2',C-6'), 165.9 (C=O). **HRMS(ESI):** *m/z* = 395.0979 ([M]⁺); berechnet: [C₄₆H₃₄N₆O₄Fe]⁺²: 395.0996. **ATR ν** = 699, 762, 831, 1109, 1286, 1438, 1612, 1716, 2956, 3103, 3634 cm⁻¹.

5. Experimentalteil

5.2.6.11 [(4-([2,2':6',2''-Terpyridin]-4'-yl)carboxy)Ru(II)](PF₆)₂ (**121**)



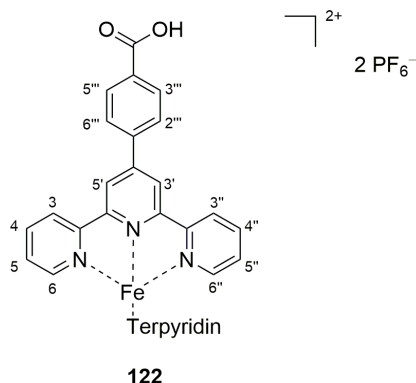
4'-Carboxybenzol-Terpyridin **109** (150 mg, 0.43 mmol, 1.5 Äquiv.) und RuCl₃·xH₂O (59 mg, 0.29 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 50 ml EtOH/H₂O gelöst. Für die Anionenmetathese wurde NH₄PF₆ (73 mg, 0.45 mmol, 1.6 Äquiv) zum Reaktionsgemisch dazugegeben. Das Rohprodukt wurde in MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 120 mg (0.12 mmol, 37 %) als dunkle violette Kristalle.^[344]

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 7.28-7.19 (m, 4 H, H5, H5''), 7.57 (d, J = 5.4 Hz, 4 H, H6, H6''), 8.07 (d, J = 8.2 Hz, 4 H, H4, H4''), 8.30 (d, J = 8.4 Hz, 4 H, H3''', H5'''), 8.57 (d, J = 8.4 Hz, 4 H, H2''', H6'''), 9.13 (d, J = 7.9 Hz, 4 H, H3, H3'''), 9.55 (s, 4 H, H3', H5'). **¹³C-NMR** (176 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 121.9 (C-3', C-5'), 125.4 (C-3, C-3''), 128.3 (C-5, C-5''), 128.4 (C-2''', C-6'''), 130.6 (C-3''', C-5'''), 131.8 (C-4'''), 138.6 (C-4, C-4''), 141.3 (C-1'''), 148.9 (C-4'), 152.7 (C-6, C-6''), 155.3 (C-2, C-2''), 158.0 (C-2', C-6'), 167.0 (COOH). **HRMS(ESI):** m/z = 404.0686 ([M]⁺); berechnet: [C₄₄H₃₀N₆O₄Ru]⁺²: 404.0686. **ATR ν** = 632, 687, 770, 836, 1104, 1178, 1218, 1392, 1475, 1573, 1687, 3054, 3124, 3631 cm⁻¹.

5. Experimentalteil

5.2.6.12 [(4-(2,2':6,2''-Terpyridin)-4'-yl)carboxy]Fe(II)(PF₆)₂ (**122**)



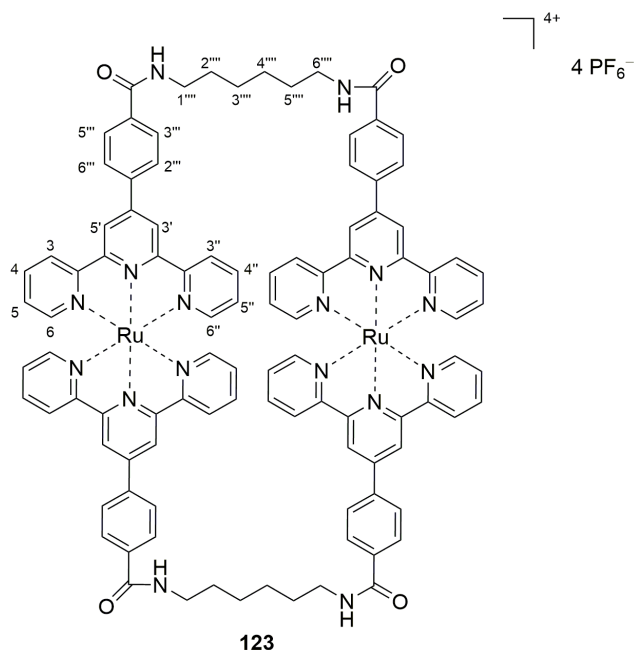
4'-Carboxybenzol-Terpyridin **109** (150 mg, 0.43 mmol, 1.5 Äquiv.) und RuCl₃·xH₂O (59 mg, 0.29 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 50 ml EtOH/H₂O gelöst. Für die Anionenmetathese wurde NH₄PF₆ (73 mg, 0.45 mmol, 1.6 Äquiv) zum Reaktionsgemisch dazugegeben. Das Rohprodukt wurde in MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 120 mg (0.12 mmol, 37 %) als dunkle rote Kristalle.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 7.20 (s_{br}, 4 H, H5, H5''), 7.30 (s_{br}, 4 H, H6, H6''), 8.05 (s_{br}, 4 H, H4, H4''), 8.35 (s_{br}, 4 H, H3'', H5'''), 8.70 (s_{br}, 4 H, H2'', H6'''), 9.11 (s_{br}, 4 H, H3, H3'''), 9.77 (s_{br}, 4 H, H3', H5'). **¹³C-NMR** (176 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 121.4 (C-3', C-5'), 124.2 (C-3, C-3''), 126.7 (C-5, C-5''), 128.1 (C-2'', C-6'''), 130.2 (C-3''', C-5'''), 132.4 (C-4'''), 138.8 (C-4, C-4''), 139.9 (C-1'''), 147.8 (C-4'), 152.8 (C-6, C-6''), 157.8 (C-2, C-2''), 160.0 (C-2', C-6'), 166.9 (COOH). **HRMS(ESI):** *m/z* = 381.0845 ([M]⁺); berechnet: [C₄₄H₃₀N₆O₄Fe]⁺²: 381.0839. **ATR ν** = 655, 690, 771, 837, 1118, 1273, 1400, 1610, 1693, 3469, 3626 cm⁻¹.

5. Experimentalteil

5.2.6.13 Bis-[(4-([2,2':6',2''-Terpyridin]-4'-yl)amid)Ru(II)](PF₆)₂ (**123**)



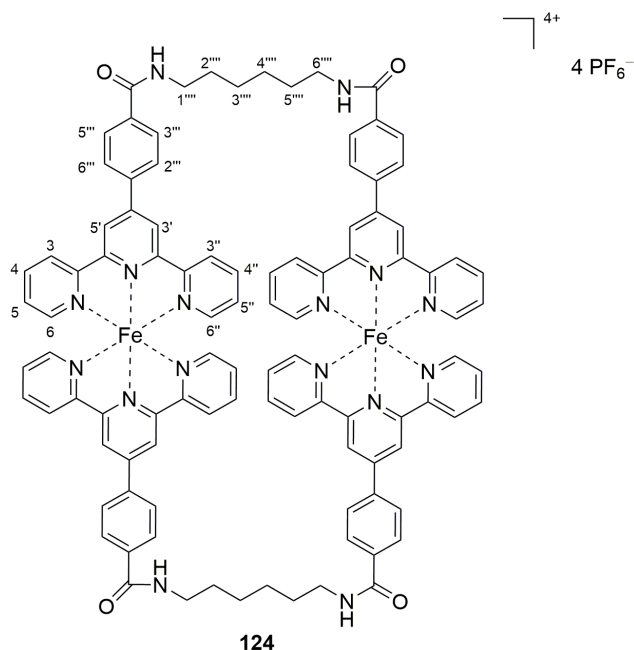
Bis-4'-Amidobenzol-Terpyridin **110** (40 mg, 0.05 mmol, 1 Äquiv.) und RuCl₃ xH₂O (9 mg, 0.05 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 25 ml MeOH/H₂O gelöst. Anschließend wurde NH₄PF₆ (309 mg, 1.9 mmol, 2.1 Äquiv) zum Reaktionsgemisch dazugegeben. Das Rohprodukt wurde in MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 20 mg (0.008 mmol, 34 %) als dunkles Pulver.

¹H-NMR (700 MHz, MeCN-*d*₃, TMS): δ [ppm] = 1.51-1.59 (m, 8 H, H₃^{'''}, H₄^{'''}), 1.67-1.77 (m, 8 H, H₂^{'''}, H₅^{'''}), 3.47-3.52 (m, 8 H, H₁^{'''}, H₆^{'''}), 7.15-7.19 (m, 8 H), 7.40-7.46 (m, 8 H), 7.89-8.00 (m, 12 H), 8.16-8.20 (m, 8 H), 8.24-8.30 (m, 8 H), 8.65-8.68 (m, 8 H), 9.00-9.05 (m, 8 H). **¹³C-NMR** (176 MHz, MeCN-*d*₃, TMS): δ [ppm] = Mehrkomponentenkomplex. **HRMS(ESI):** m/z = 444.8801 ([M]⁺); berechnet: [C₁₀₀H₈₄N₁₆O₄Ru]⁴⁺: 444.8743. **ATR ν** = 618, 655, 730, 768, 837, 1029, 1288, 1539, 1624, 2854, 2935, 3062, 3330 3440 cm⁻¹.

5. Experimentalteil

5.2.6.14 Bis-[(4-([2,2':6',2''-Terpyridin]-4'-yl)amid)Fe(II)](PF₆)₂ (**124**)



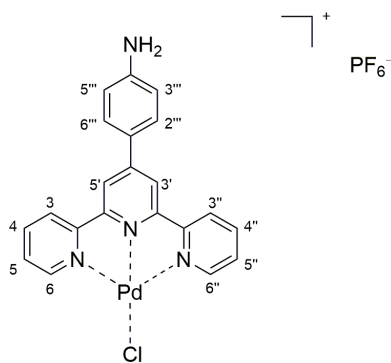
Bis-4'-Amidobenzol-Terpyridin **110** (40 mg, 0.05 mmol, 1.2 Äquiv.) und FeCl₃ xH₂O (12 mg, 0.04 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 25 ml EtOH/H₂O gelöst. Anschließend wurde NH₄PF₆ (309 mg, 0.1 mmol, 2.5 Äquiv) zum Reaktionsgemisch dazugegeben.

Ausbeute: 49 mg (0.03 mmol, 60 %) als dunkelrotes Pulver.

¹H-NMR (700 MHz, MeOH-*d*₃, TMS): δ [ppm] = 1.59-1.63 (m, 8 H, H3''', H4'''), 1.77-1.83 (m, 8 H, H2''', H5'''), 3.54-3.58 (m, 8 H, H1''', H6'''), 7.13-7.18 (m, 8 H), 7.28-7.30 (m, 8 H), 7.92-7.97 (m, 8 H), 8.50-8.52 (m, 8 H), 8.57-8.60 (m, 8 H), 8.65-8.68 (m, 4 H, NH), 8.81-8.83 (m, 8 H), 9.45 (s, (8 H, H3', H5')). **¹³C-NMR** (176 MHz, MeOH-*d*₃, TMS): δ [ppm] = Mehrkomponentenkomplex. **HRMS(ESI):** m/z = 421.1432 ([M]⁺); berechnet: [C₁₀₀H₈₄N₁₆O₄Fe]⁺⁴: 421.1399. **HRMS(ESI):** m/z = 987.2503 ([M]⁺); berechnet: [C₁₀₀H₈₄N₁₆O₄Fe]⁺³: 987.2503. **ATR ν** = 560, 759, 785, 834, 1087, 1280, 1431, 1639, 2856, 2977, 3103, 3434 cm⁻¹.

5. Experimentalteil

5.2.6.15 [(4-([2,2':6',2''-Terpyridin]-4'-yl)anilin)Pd(I)Cl](PF₆) (125)

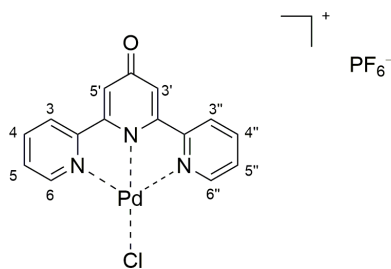


4'-Aminobenzol-Terpyridin **91** (162 mg, 0.5 mmol, 1 Äquiv.) und PdCl₂ (89 mg, 0.5 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 50 ml EtOH/H₂O gelöst. Anschließend wurde NH₄PF₆ (163 mg, 1 mmol, 2 Äquiv) zum Reaktionsgemisch dazugegeben. Das Rohprodukt wurde in MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 208 mg (0.34 mmol, 68 %) als grünes Pulver.

¹H-NMR (700 MHz, MeCN-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 5.45 (s, 2 H, NH₂), 6.84 (d, J = 8.6 Hz, 2 H) 7.74-7.82 (m, 2 H), 7.83-7.84 (m, 2 H), 8.32-8.36 (m, 6 H, H3', H5'), 8.83 (dd, J = 0.9, 5.6 Hz, 2 H, H6''). **HRMS(ESI):** *m/z* = - ([M]⁺); berechnet: [C₂₁H₁₆N₄O₂ClPd]⁺: 465.0098. **ATR ν** = 560, 753, 785, 844, 1430, 2362, 2937, 3103 cm⁻¹.

5.2.6.16 [(4-([2,2':6',2''-Terpyridin]-4'-yl)hydroxyl)Pd(I)Cl](PF₆) (126)



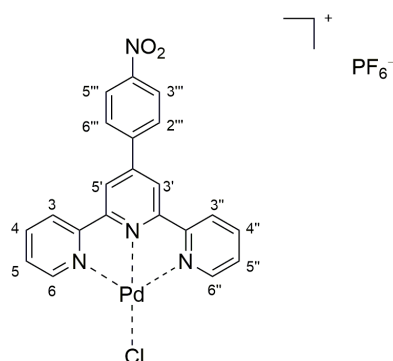
5. Experimentalteil

4'-Hydroxybenzol-terpyridin **86** (100 mg, 0.4 mmol, 1 Äquiv.) und PdCl₂ (80 mg, 0.4 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 50 ml EtOH/H₂O gelöst. Anschließend wurde NH₄PF₆ (130 mg, 0.8 mmol, 2 Äquiv) zum Reaktionsgemisch dazugegeben. Das Rohprodukt wurde in MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 41 mg (0.08 mmol, 38 %) als grünes Pulver.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 4.23 (s, 4 H, H5, H5''), 7.30 (s_{br.}, 2 H, H3', H5'), 7.84-7.87 (m, 2 H, H5, H5''), 7.90 (d, J = 7.6 Hz, 2 H, H3, H3''), 8.32 (dd, J = 6.7, 14.2 Hz, 2 H, H4, H4''), 8.90 (d, J = 5.3 Hz, 2 H, H6, H6''). **¹³C-NMR** (176 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 72.9 (C-3', C-5'), 122.6 (C-3, C-3''), 128.8 (C-5, C-5''), 142.1 (C-4, C-4''), 149.3 (C-6, C-6''), 155.9 (C-2, C-2''), 196.8 (C-2',C-6'), 203.5 (C-4'). **ATR ν** = 770, 1150, 1343, 1593, 1638, 1700, 1784, 3103 cm⁻¹.

5.2.6.17 [(4-([2,2':6',2''-Terpyridin]-4'-yl)nitro)Pd(I)Cl](PF₆) (**127**)



127

4'-Nitrobenzol-terpyridin **95** (100 mg, 0.3 mmol, 1 Äquiv.) und PdCl₂ (55 mg, 0.3 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 25 ml EtOH/H₂O gelöst. Anschließend wurde NH₄PF₆ (98 mg, 0.6 mmol, 2 Äquiv) zum Reaktionsgemisch dazugegeben.

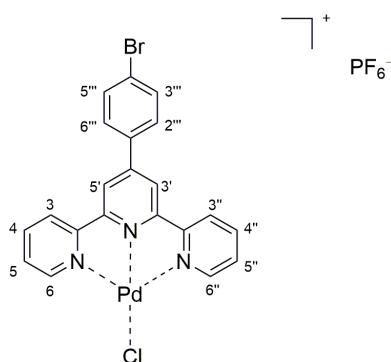
Ausbeute: 161 mg (0.25 mmol, 81 %) als grünbraunes Pulver.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 7.92 (t, J = 5.6 Hz, 2 H, H5, H5''), 8.43 (d, J = 8.5 Hz, 2 H, H3'', H5'''), 8.51-8.52 (m, 4 H, H4, H4'', H2'', H6'''), 8.76 (d, J = 4.7 Hz, 2 H,

5. Experimentalteil

H6, H6''), 8.84 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H, H3, H3''), 9.08 (s, 2 H, H3', H5'). $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, DMSO- d_6 , TMS): δ [ppm] = 122.4 (C-3', C-5'), 124.5 (C-2''', C-6'''), 125.8 (C-3, C-3''), 129.2 (C-5, C-5''), 129.6 (C-3''', C-5'''), 140.9 (C-1'''), 142.6 (C-4, C-4''), 149.2 (C-4'), 151.1 (C-4'''), 152.2 (C-6, C-6''), 155.1 (C-2,C-2''), 157.9 (C-2',C-6'). **HRMS(ESI):** $m/z = - ([M]^+)$; berechnet: $[\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{ClPd}]^+$: 294.9840. **ATR ν** = 753, 785, 832, 1031, 1345, 1429, 1481, 1521, 1506, 3097 cm^{-1} .

5.2.6.18 [(4-(2,2':6,2''-Terpyridin)-4'-yl)brom]Pd(I)Cl](PF₆) (128)



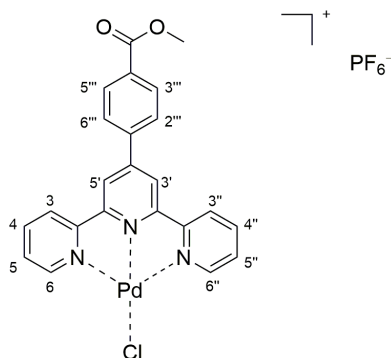
4'-Brombenzol-terpyridin **93** (100 mg, 0.26 mmol, 1 Äquiv.) und PdCl₂ (46 mg, 0.26 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 50 ml EtOH/H₂O gelöst. Anschließend wurde NH₄PF₆ (98 mg, 0.6 mmol, 2.3 Äquiv) zum Reaktionsgemisch dazugegeben.

Ausbeute: 115 mg (0.17 mmol, 66 %) als grünbraunes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, DMSO- d_6 , TMS): δ [ppm] = 7.90-7.94 (m, 4 H, H5, H5'', H3''', H5'''), 8.17 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H, H2''', H6'''), 8.51 (t, $J = 7.7$ Hz, 2 H, H4, H4''), 8.76 (d, $J = 5.2$ Hz, 2 H, H6, H6''), 8.84 (d, $J = 7.9$ Hz, 2 H, H3, H3''), 9.00 (s, 2 H, H3', H5'). $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, DMSO- d_6 , TMS): δ [ppm] = 121.4 (C-3', C-5'), 125.7 (C-3, C-3''), 129.1 (C-5, C-5''), 130.0 (C-2''', C-6'''), 130.4 (C-4'''), 132.6 (C-3''', C-5'''), 133.9 (C-1''', C-4'), 142.6 (C-4, C-4''), 152.2 (C-6, C-6''), 154.9 (C-2,C-2''), 158.1 (C-2',C-6'). **HRMS(ESI):** $m/z = 527.9105 ([M]^+)$; berechnet: $[\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{BrClPd}]^+$: 527.9094. **ATR ν** = 745, 785, 833, 1242, 1479, 1606, 1685, 3099 cm^{-1} .

5. Experimentalteil

5.2.6.19 [(4-([2,2':6',2''-Terpyridin]-4'-yl)acetat)Pd(I)Cl](PF₆) (129)



129

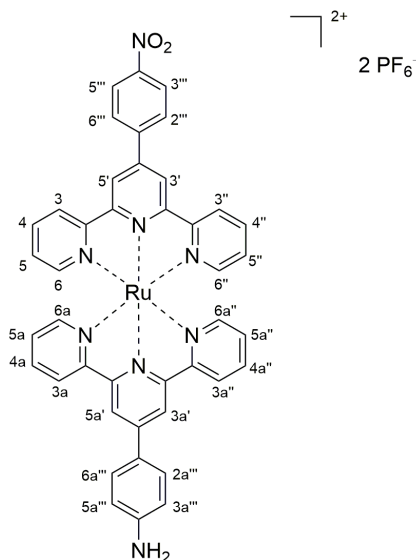
4'-Acetylbenzol-terpyridin **103** (50 mg, 0.14 mmol, 1 Äquiv.) und PdCl₂ (24 mg, 0.14 mmol, 1 Äquiv.) wurden in 25 ml EtOH/H₂O gelöst. Anschließend wurde NH₄PF₆ (49 mg, 0.3 mmol, 2 Äquiv) zum Reaktionsgemisch dazugegeben.

Ausbeute: 51 mg (0.08 mmol, 58 %) als grünbraunes Pulver.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 3.94 (s, 3 H, CH₃), 7.89 (dd, J = 9.7 Hz, 2 H, H₅, H_{5''}), 8.21 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H_{3'''}, H_{5'''}), 8.30 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H_{2'''}, H_{6'''}), 8.50 (t, J = 7.6 Hz, 2 H, H₄, H_{4''}), 8.74 (d, J = 4.6 Hz, 2 H, H₆, H_{6''}), 8.84 (d, J = 7.8 Hz, 2 H, H₃, H_{3''}), 9.01 (s, 2 H, H_{3'}, H_{5'}). **¹³C-NMR** (176 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 52.7 (CH₃), 122.0 (C-3', C-5'), 125.8 (C-3, C-3''), 127.4 (C-2'', C-6''), 128.5 (C-5, C-5''), 130.1 (C-3''', C-5'''), 132.0 (C-4'''), 139.3 (C-1'''), 142.6 (C-4, C-4''), 152.1 (C-4'), 152.2 (C-6, C-6''), 154.9 (C-2, C-2''), 157.9 (C-2', C-6'), 165.7 (C=O). **HRMS(ESI):** m/z = 508.0046 ([M]⁺); berechnet: [C₂₃H₁₇N₃O₂ClPd]⁺: 508.0044. **ATR ν** = 788, 762, 834, 1112, 1293, 1391, 1420, 1481, 1606, 1719, 2966, 3103 cm⁻¹.

5. Experimentalteil

5.2.6.20 [(4,4a-([2,2':6',2''-2a,2a':6a',2a''-Terpyridin]-4',4a'-yl)amin-nitro)Ru(II)](PF₆)₂ (131)



4'-Nitrobenzol-terpyridin **95** (57 mg, 0.46 mmol, 1 Äquiv.) und RuCl₃·xH₂O (127 mg, 0.61 mmol, 1.3 Äquiv.) wurden in 50 ml EtOH/H₂O gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt worden war, wurde das Rohprodukt in der wässrigen Phase als feine Kristalle erhalten. Nachdem mehrmals mit Reinstwasser gewaschen worden war, wurde das Produkt **130** mit einer Ausbeute von 45 % (115 mg, 0.21 mmol) als braunes Pulver erhalten. Anschließend wurde **130** (55 mg, 0.1 mmol, 1 Äquiv.) zu einer Lösung aus 4'-Aminobenzol-terpyridin **91** (56 mg, 0.17 mmol, 1.7 Äquiv.) und 50 ml EtOH/H₂O hinzugegeben und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur NH₄PF₆ (36 mg, 0.22 mmol, 2.1 Äquiv) zum Reaktionsgemisch dazugegeben und weitere 5 h gerührt. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt worden war, wurden die erhaltenen Kristalle mehrmals mit Reinstwasser gewaschen.

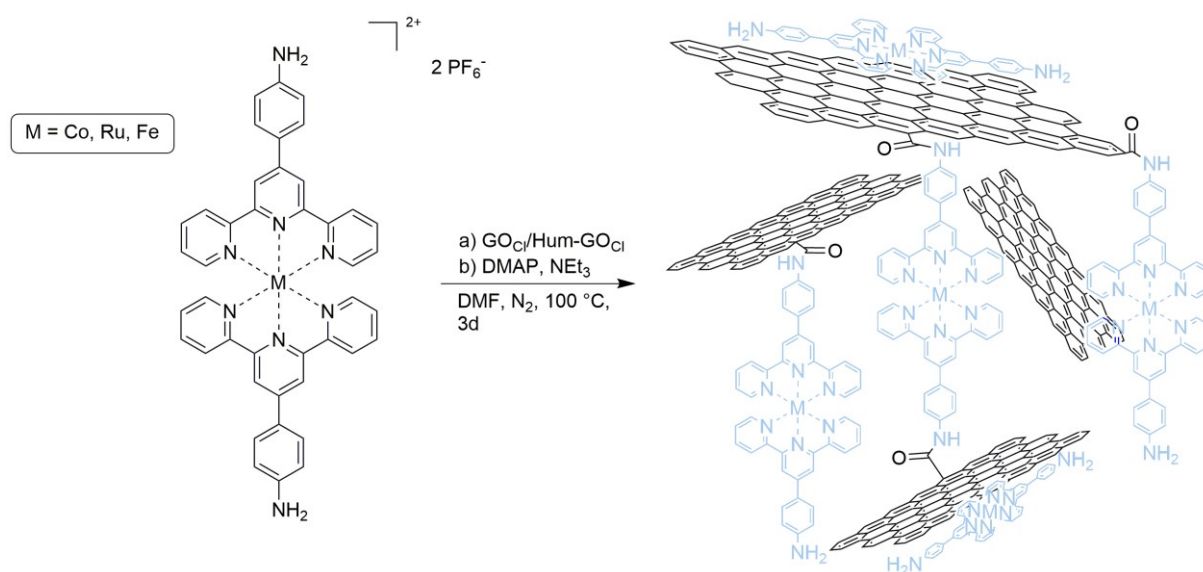
Ausbeute: 106 mg (0.1 mmol, 100 %) als rote Kristalle.^[376]

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): δ [ppm] = 5.45 (s_{br}, 2 H, NH₂), 6.88 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, H3a''', H5a'''), 7.00-7.01 (m, 2 H, H5a, H5a''), 7.30-7.34 (m, 2 H, H5, H5'''), 7.73 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, H2a''', H6a'''), 8.06-8.10 (m, 2 H, H3''', H5'''), 8.12-8.16 (m, 4 H, H4a, H4a'',

5. Experimentalteil

H4, H4''), 8.57-8.62 (m, 4 H, H6a, H6a'', H6, H6''), 8.72-8.75 (m, 2 H, H2''', H6'''), 9.01-9.08 (m, 4 H, H3a, H3a'', H3, H3'''), 9.31 (d, $J = 18.2$ Hz, 2 H, H3', H5'), 9.57 (d, $J = 18.2$ Hz, 2 H, H3a', H5a'). $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, DMSO- d_6 , TMS): δ [ppm] = 115.6 (C-3a''', C-5a'''), 117.8 (C-3a', C-5a'), 120.2 (C-3', C-5'), 122.9 (C-1a'''), 124.9 (C-3, C-3''), 125.1 (C-3''', C-5'''), 125.5 (C-3a, C-3a''), 128.5 (C-5a, C-5a'''), 128.8 (C-5, C-5''), 130.0 (C-2a''', C-6a'''), 130.1 (C-2''', C-6'''), 137.9 (C-4, C-4''), 138.0 (C-4a, C-4a''), 146.9 (C-4'), 150.2 (C-6, C-6''), 150.3 (C-4a'''), 153.5 (C-4a'), 153.6 (C-1'''), 153.7 (C-6a, C-6a''), 156.1 (C-4'''), 157.1 (C-2, C-2''), 157.4 (C-2a, C-2a''), 159.3 (C-2', C-6'), 159.8 (C-2a', C-6a'). **HRMS(ESI):** $m/z = 390.0787$ ($[\text{M}]^+$); berechnet: $[\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_2\text{Ru}]^{+2}$: 390.0768.

5.2.7 Synthese von Hum-GO/Chelat-Kompositen



5.2.7.1 Synthese von Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] 133

Unter N₂-Atmosphäre wurde zu einer Lösung aus Hum-GO_{Cl} **8** (0.2 g) und DMF (6 mL) unter starkem Rühren [Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂](PF₆)₂ **111** (0.28 g, 0.27 mmol), DMAP (1.48 mg, 0.012 mmol, 0.044 Äquiv.) und NEt₃ (1 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h in Gegenwart von Ultraschall exfoliert und anschließend 3 d bei 100 °C unter Rückfluss

5. Experimentalteil

gerührt. Durch Zugabe von CH_2Cl_2 (10 mL) wurde die Reaktion abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 2 h unter Schutzgas gerührt, bis keine Raumentwicklung mehr vorhanden war. Das Produkt wurde mittels Filtration, waschen mit Reinstwasser und Chloroform sowie trocknen unter vermindertem Druck erhalten.

Ausbeute: 0.39 g.

Raman ν = 1342 (D), 1594 (G) cm^{-1} . **ATR (KBr) ν** = 748, 785, 837, 1409, 1518, 1602, 1954, 3074, 3386 cm^{-1} .

5.2.7.2 Synthese von GO-[Ru(terpy($\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$))₂] 132

Unter N_2 -Atmosphäre wurde zu einer Lösung aus GO_{Cl} **10** (1.5 g) und DMF (20 mL) unter starkem rühren [Ru(terpy($\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$))₂](PF_6)₂ **111** (218 mg, 0.19 mmol), DMAP (1 mg, 0.008 mmol, 0.04 Äquiv.) und NEt_3 (6 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h in Gegenwart von Ultraschall exfoliert und anschließend 3 d bei 100 °C unter Rückfluss gerührt. Durch Zugabe von CH_2Cl_2 (10 mL) wurde die Reaktion abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 2 h unter Schutzgas gerührt, bis keine Raumentwicklung mehr vorhanden war. Das Rohprodukt wurde zunächst filtriert und mehrmals mit Chloroform und Reinstwasser gewaschen. Anschließend wurde das Filtrat mit Chloroform extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit NaCl gesättigt und ein weiteres Mal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zusätzlich basisch mit NaOH und Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt unter Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 125: 86 mg als schwarzes Pulver.

5.2.7.3 Synthese von GO-[Fe(terpy($\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$))₂] 134

Unter N_2 -Atmosphäre wurde zu einer Lösung aus GO_{Cl} **10** (300 mg) und DMF (10 mL) unter starkem rühren [Fe(terpy($\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$))₂](PF_6)₂ **112** (300 mg, 0.35 mmol), DMAP (0.3 mg, 0.002 mmol, 0.05 Äquiv.) und NEt_3 (2 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h in Gegenwart von Ultraschall exfoliert und anschließend 3 d bei 100 °C unter Rückfluss

5. Experimentalteil

gerührt. Durch Zugabe von CH_2Cl_2 (10 mL) wurde die Reaktion abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 2 h unter Schutzgas gerührt, bis keine Raumentwicklung mehr vorhanden war. Das Rohprodukt wurde zunächst filtriert und mehrmals mit Chloroform und Reinstwasser gewaschen. Anschließend wurde das Filtrat mit Chloroform extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit NaCl gesättigt und ein weiteres Mal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zusätzlich basisch mit NaOH und Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt unter Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 125: 145 mg als schwarzes Pulver.

Raman ν = 1033, 1246, 1292, 1363, 1471 (D), 1594 (G) cm^{-1} . **ATR ν** = 798, 941, 1012, 1261, 1409, 1461, 1598, 1662, 2981, 3037, 3361, 3440 cm^{-1} .

5.2.7.4 Synthese von GO-[Co(terpy($\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$))₂] 135

Unter N_2 -Atmosphäre wurde zu einer Lösung aus GO_{Cl} **10** (1.33 g) und DMF (20 mL) unter starkem Rühren $[\text{Co}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2](\text{PF}_6)_2$ **114** (440 mg, 0.56 mmol), DMAP (1 mg, 0.008 mmol, 0.04 Äquiv.) und NEt_3 (6 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h in Gegenwart von Ultraschall exfoliert und anschließend 3 d bei 100 °C unter Rückfluss gerührt. Durch Zugabe von CH_2Cl_2 (10 mL) wurde die Reaktion abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 2 h unter Schutzgas gerührt, bis keine Raumentwicklung mehr vorhanden war. Das Rohprodukt wurde zunächst filtriert und mehrmals mit Chloroform und Reinstwasser gewaschen. Anschließend wurde das Filtrat mit Chloroform extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit NaCl gesättigt und ein weiteres Mal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zusätzlich basisch mit NaOH und Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt unter Hochvakuum getrocknet.

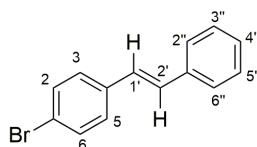
Ausbeute 125: 1.03 g als graues Pulver.

Raman ν = 1600 (D), 2600 (G) cm^{-1} . **ATR ν** = 661, 742, 794, 1094, 1267, 1380, 1440, 1564, 1587, 1631, 2785, 2866, 2929, 3415 cm^{-1} .

5. Experimentalteil

5.2.8 Photokatalytische Aktivität mittels Heck-, Sonogashira-, Suzuki- und Stille-Kupplung

5.2.8.1 Synthese von (E)-1-Bromo-4-styrylbenzol **138**



138

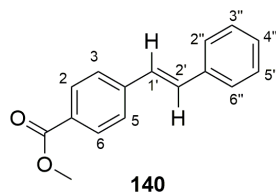
Styrol **137** (83.30 mg, 0.8 mmol, 2 Äquiv.) wurde zu einem Reaktionsgemisch aus 4-Brom-iodenzol (**136**) (113.2 mg, 0.4 mmol), Pd(OAc)₂ (0.9 mg, 1 mol%), NEt₃ (0.8 mmol, 2 Äquiv.) und Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** (5 mg) gelöst in trockenem DMF (4 ml), hinzugegeben. Anschließend wurde 24 h bei rt in Gegenwart von Licht (3 W, Cyan LEDs, 490-495 nm) gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser beendet. Das Rohprodukt wurde mit Chloroform (3 x 10 ml) extrahiert, mit gesättigter NaCl-Lösung (1 x 10 ml) und Wasser (2 x 10 ml) gewaschen. Nachdem die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet worden waren, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 99.5 mg (0.38 mmol, 96 %), als braune Kristalle.^[377]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 7.06 (d, *J* = 16.3 Hz, 1 H, H1'), 7.12 (d, *J* = 16.3 Hz, 1 H, H2'), 7.31 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H, H4''), 7.38 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H, H3'', H5''), 7.40 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, H3, H5), 7.50 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, H2, H6), 7.53 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H, H2', H6'). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 121.69 (C-1), 126.94 (C-2'', C-6''), 127.78 (C-1'), 128.29 (C-4''), 128.36 (C-3, C-5), 129.13 (C-3'', C-5''), 129.81 (C-2'), 132.16 (C-2, C-6), 136.67 (C-4), 137.33 (C1'). **HRMS(EI):** *m/z* = 178.0194 ([M-Br]⁺); berechnet: C₁₄H₁₁Br -Br: 178.1004.

5. Experimentalteil

5.2.8.2 Synthese von Methyl-(E)-4-styrylbenzoat (**140**)

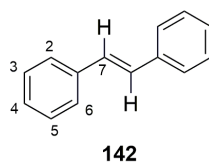


Styrol **137** (83.32 mg, 0.8 mmol, 2 Äquiv.) wurde zu einem Reaktionsgemisch aus Methyl-4-iodbenzoate (**139**) (104.8 mg, 0.4 mmol), Pd(OAc)₂ (0.9 mg, 1 mol%), NEt₃ (0.8 mmol, 2 Äquiv.) und Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** (5 mg) gelöst in trockenem DMF (4 ml), hinzugegeben. Anschließend wurde 24 h bei rt in Gegenwart von Licht (3 W, Cyan LEDs, 490-495 nm) gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser beendet. Das Rohprodukt wurde mit Chloroform (3 x 10 ml) extrahiert, mit gesättigter NaCl-Lösung (1 x 10 ml) und Wasser (2 x 10 ml) gewaschen. Nachdem die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet worden waren, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 94.5 mg (0.39 mmol, 99 %), als braune Kristalle.^[377]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 3.99 (s, 3 H, CH₃), 7.18 (d, *J* = 16.3 Hz, 1 H, H2'), 7.28 (d, *J* = 16.3 Hz, 1 H, H1'), 7.36 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H, H4''), 7.44 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H, H3'', H5''), 8.10 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, H2, H6). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 52.39 (C-CH₃), 126.68 (C-3, C-5), 127.16 (C-2'', C-6''), 127.95 (C-2'), 128.59 (C-4''), 129.14 (C-3'', C-5''), 129.32 (C-1''), 130.39 (C-2, C-6), 131.62 (C-1'), 137.15 (C-4), 142.21 (C-1), 167.22 (C=O). **HRMS(EI):** *m/z* = 238.0986 ([M]⁺); berechnet: C₁₆H₁₄O₂: 238.0994.

5.2.8.3 Synthese von (E)-1,2-Diphenylethen (**142**)



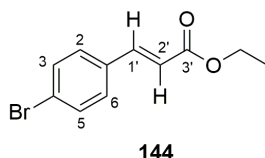
5. Experimentalteil

Styrol **137** (83.32 mg, 0.8 mmol, 2 Äquiv.) wurde zu einem Reaktionsgemisch aus Iodbenzol **141** (81.6 mg, 0.4 mmol), Pd(OAc)₂ (0.9 mg, 1 mol%), NEt₃ (0.8 mmol, 2 Äquiv.) und Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** (5 mg) gelöst in trockenem DMF (4 ml), hinzugegeben. Anschließend wurde 24 h bei rt in Gegenwart von Licht (3 W, Cyan LEDs, 490-495 nm) gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser beendet. Das Rohprodukt wurde mit Chloroform (3 x 10 ml) extrahiert, mit gesättigter NaCl-Lösung (1 x 10 ml) und Wasser (2 x 10 ml) gewaschen. Nachdem die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet worden waren, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 25.1 mg (0.14 mmol, 35 %), als braune Kristalle.^[357]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 7.13 (s, 2 H, H7), 7.28 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H, H4), 7.38 (t, *J* = 7.7 Hz, 4 H, H3, H5), 7.54 (d, *J* = 4 Hz, 4 H, H2, H6). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 126.70 (C-2, C-6), 127.81 (C-4), 128.87 (C-3, C-5, C-7), 137.50 (C-1). **HRMS(EI):** *m/z* = 180.0355 ([M]⁺); berechnet: C₁₆H₁₄O₂: 180.0939.

5.2.8.4 Synthese von Ethyl-(E)-3-(4-bromphenyl)acrylat (**145**)



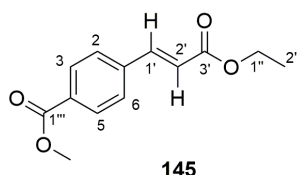
Acrylsäureethylester **143** (80.10 mg, 0.8 mmol, 2 Äquiv.) wurde zu einem Reaktionsgemisch aus 4-Brom-iodbenzol (**136**) (113.2 mg, 0.4 mmol), Pd(OAc)₂ (0.9 mg, 1 mol%), NEt₃ (0.8 mmol, 2 Äquiv.) und Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** (5 mg) gelöst in trockenem DMF (4 ml), hinzugegeben. Anschließend wurde 24 h bei rt in Gegenwart von Licht (3 W, Cyan LEDs, 490-495 nm) gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser beendet. Das Rohprodukt wurde mit Chloroform (3 x 10 ml) extrahiert, mit gesättigter NaCl-Lösung (1 x 10 ml) und Wasser (2 x 10 ml) gewaschen. Nachdem die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet worden waren, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 99 mg (0.39 mmol, 99 %), als brauner Feststoff.^[357]

5. Experimentalteil

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 1.34 (t, *J* = 7.1, 4.8 Hz, 3 H, CH₃), 3.93 (s, 3 H, CH₃), 4.27 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H, CH₂), 6.42 (d, *J* = 16 Hz, 1 H, H_{2'}), 7.35-7.41 (m, 2 H, H₂, H₆), 7.748-7.54 (m, 2 H, H₃, H₅), 7.61 (d, *J* = 16 Hz, 1 H, H₂, H_{1'}). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 14.44 (CH₃), 60.78 (CH₂), 119.21 (C-2'), 124.61 (C-4), 129.56 (C-2, C-6), 132.30 (C-3, C-5), 133.59 (C-1), 143.33 (C-1'), 166.86 (C-3'). **HRMS(EI):** *m/z* = 253.9642 ([M]⁺); berechnet: C₁₁H₁₁O₂Br: 253.9942.

5.2.8.5 Synthese von Methyl-(E)-4-(3'oxoprop-1-en-1-yl)benzoat (145)



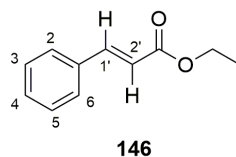
Acrylsäureethylester **143** (80.10 mg, 0.8 mmol, 2 Äquiv.) wurde zu einem Reaktionsgemisch aus Methyl-4-iodbenzoate (**139**) (104.8 mg, 0.4 mmol), Pd(OAc)₂ (0.9 mg, 1 mol%), NEt₃ (0.8 mmol, 2 Äquiv.) und Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** (5 mg) gelöst in trockenem DMF (4 ml), hinzugegeben. Anschließend wurde 24 h bei rt in Gegenwart von Licht (3 W, Cyan LEDs, 490-495 nm) gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser beendet. Das Rohprodukt wurde mit Chloroform (3 x 10 ml) extrahiert, mit gesättigter NaCl-Lösung (1 x 10 ml) und Wasser (2 x 10 ml) gewaschen. Nachdem die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet worden waren, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 93.6 mg (0.39 mmol, 99 %), als braune Kristalle.^[357]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 1.35 (t, *J* = 7.1, 4.8 Hz, 3 H, H_{2''}), 3.93 (s, 3 H, CH₃), 4.28 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H, CH₂), 6.51 (d, *J* = 16 Hz, 1 H, H_{2'}), 7.58 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, H₃, H₅), 7.70 (d, *J* = 16 Hz, 1 H, H_{1'}), 8.05 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, H₂, H₆). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 14.44 (C-2''), 52.40 (CH₃), 60.88 (CH₂), 120.89 (C-2'), 128.03 (C-3, C-5), 130.26 (C-2, C-6), 131.53 (C-1), 138.89 (C-4), 143.29 (C-1'), 166.61 (C-3'), 166.66 (C-1''). **HRMS(EI):** *m/z* = 234.0725 ([M]⁺); berechnet: C₁₂H₁₄O₃: 234.0892.

5. Experimentalteil

5.2.8.6 Synthese von Ethyl-3-phenylprop-2-enoat (**146**)



Acrylsäureethylester **143** (80.10 mg, 0.8 mmol, 2 Äquiv.) wurde zu einem Reaktionsgemisch aus Iodbenzol **141** (81.6 mg, 0.4 mmol), Pd(OAc)₂ (0.9 mg, 1 mol%), NEt₃ (0.8 mmol, 2 Äquiv.) und Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** (5 mg) gelöst in trockenem DMF (4 ml), hinzugegeben. Anschließend wurde 24 h bei rt in Gegenwart von Licht (3 W, Cyan LEDs, 490-495 nm) gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser beendet. Das Rohprodukt wurde mit Chloroform (3 x 10 ml) extrahiert, mit gesättigter NaCl-Lösung (1 x 10 ml) und Wasser (2 x 10 ml) gewaschen. Nachdem die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet worden waren, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

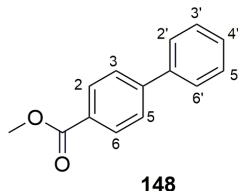
Ausbeute: 52.8 mg (0.31 mmol, 75 %), als braune Flüssigkeit.^[357]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 1.34 (t, *J* = 7.1, 4.8 Hz, 3 H, CH₃), 4.27 (q, 1 H, *J* = 7.1 Hz, 2 H, CH₂), 6.44 (d, *J* = 16 Hz, 1 H, H2'), 7.37-7.38 (m, 3 H, H3, H4, H5), 7.51-7.53 (m, 2 H, H2, H6), 7.69 (d, *J* = 16 Hz, 1 H, H1'). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 14.44 (CH₃), 60.60 (CH₂), 118.46 (C-2'), 128.16 (C-2, C-6), 128.99 (C-3, C-5), 130.32 (C-4), 134.64 (C-1), 144.69 (C-1'), 167.10 (C=O). **HRMS(EI):** *m/z* = 176.0828 ([M]⁺); berechnet: C₁₆H₁₄O₂: 176.0837.

5. Experimentalteil

5.2.8.7 Synthese von Methyl-4-phenylbenzoate (**148**)

a) Suzuki



Phenylboronsäure **149** (97.6 mg, 0.8 mmol, 2 Äquiv.) wurde zu einem Reaktionsgemisch aus Methyl-4-iodbenzoate (**139**) (104.8 mg, 0.4 mmol), Pd(OAc)₂, NEt₃ (0.8 mmol, 2 Äquiv.) und Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** (5 mg) gelöst in trockenem DMF (4 ml), hinzugegeben. Anschließend wurde 24 h bei rt in Gegenwart von Licht (3 W, Cyan LEDs, 490-495 nm) gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser beendet. Das Rohprodukt wurde mit Chloroform (3 x 10 ml) extrahiert, mit gesättigter NaCl-Lösung (1 x 10 ml) und Wasser (2 x 10 ml) gewaschen. Nachdem die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet worden waren, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel erhalten (PE/EtOAc 9 : 1)

Ausbeute: 72 mg (0.34 mmol, 85 %), als weiße Kristalle.^[378]

b) Stille

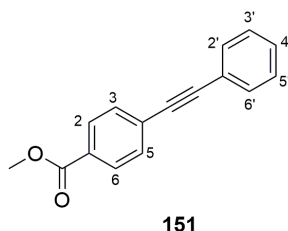
Tributylphenylstannane **147** (293.7 mg, 0.8 mmol, 2 Äquiv.) wurde zu einem Reaktionsgemisch aus Methyl-4-iodbenzoate (**139**) (104.8 mg, 0.4 mmol), Pd(OAc)₂, NEt₃ (0.8 mmol, 2 Äquiv.) und Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** (5 mg) gelöst in trockenem DMF (4 ml), hinzugegeben. Anschließend wurde 24 h bei rt in Gegenwart von Licht (3 W, Cyan LEDs, 490-495 nm) gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser beendet. Das Rohprodukt wurde mit Chloroform (3 x 10 ml) extrahiert, mit gesättigter NaCl-Lösung (1 x 10 ml) und Wasser (2 x 10 ml) gewaschen. Nachdem die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet worden waren, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel erhalten (PE/EtOAc 9 : 1)

5. Experimentalteil

Ausbeute: 69.7 mg (0.33 mmol, 82 %), als weiße Kristalle.^[378]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 3.93 (s, 3 H, CH₃), 7.39 (dt, *J* = 1.7, 4.1 Hz, 1 H, H4'), 7.44-7.47 (m, 2 H, H3', H5'), 7.61 (dt, *J* = 1.7, 8.2 Hz, 2 H, H2', H6'), 7.64-7.67 (m, 2 H, H3, H5), 8.07-8.12 (m, 2 H, H2, H6). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 52.45 (CH₃), 127.40 (C-3, C-5), 127.62 (C-2', C-6'), 128.50 (C-4'), 129.28 (C-5', C-3'), 130.01 (C-1), 130.46 (C-2, C-6), 140.36 (C-1'), 146.01 (C-4), 167.38 (C=O). **HRMS(ESI):** *m/z* = 213.0928 ([M + H]⁺); berechnet: C₁₄H₁₂O₂ + H: 213.0916.

5.2.8.8 Synthese von Methyl-4-phenylethynylbenzoate (151)



Phenylacetylen **150** (81.7 mg, 0.8 mmol, 2 Äquiv.) wurde zu einem Reaktionsgemisch aus Methyl-4-iodbenzoate (**139**) (104.8 mg, 0.4 mmol), Pd(OAc)₂, NEt₃ (0.8 mmol, 2 Äquiv.) und Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133** (5 mg) gelöst in trockenem DMF (4 ml), hinzugegeben. Anschließend wurde 24 h bei rt in Gegenwart von Licht (3 W, Cyan LEDs, 490-495 nm) gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser beendet. Das Rohprodukt wurde mit Chloroform (3 x 10 ml) extrahiert, mit gesättigter NaCl-Lösung (1 x 10 ml) und Wasser (2 x 10 ml) gewaschen. Nachdem die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet worden waren, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 94.3 mg (0.39 mmol, 99 %), als weiße Kristalle.^[379]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 3.94 (s, 3 H, CH₃), 7.31-7.39 (m, 3 H, H3', H4', H5'), 7.53-7.57 (m, 2 H, H2', H6'), 7.59 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H, H3, H5), 8.02 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H, H2, H6). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 52.25 (CH₃), 88.65 (C-8'), 92.65 (C-7'), 122.72 (C-1'), 128.03 (C-4), 128.46 (C-3", C-5"), 129.48 (C-1), 129.54 (C-2, C-6), 131.53 (C-3, C-5), 131.75 (C-2', C-6'), 166.58 (C=O). **HRMS(ESI):** *m/z* = 237.0916 ([M + H]⁺); berechnet: C₁₆H₁₂O₂ + H: 237.0916.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Z. Li, Z. Liu, H. Sun, C. Gao, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7046–7117.
- [2] K. Balasubramanian, M. Burghard, *Chem. unserer Zeit* **2011**, *45*, 240–249.
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- [4] Empfehlung der Kommission zur Definition von Nanomaterialien, *Office, Publications*, Brüssel, **2011**.
- [5] E. Bekyarova, K. Murata, M. Yudasaka, D. Kasuya, S. Iijima, H. Tanaka, H. Kahoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4681–4684.
- [6] Y. Saito, S. Uemura, K. Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, *37*, 346–348.
- [7] S. P. Economopoulos, N. Tagmatarchis, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12930–12936.
- [8] B. C. Martindale, G. A. Hutton, C. A. Caputo, E. Reisner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6018–6025.
- [9] A. Krueger, *Neue Kohlenstoffmaterialien. Eine Einführung*, Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [10] E. HL. Falcao, F. Wudl, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, *82*, 524–531.
- [11] T. N. Hoheisel, S. Schrettl, R. Szilluweit, H. Frauenrath, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6644–6664.
- [12] Y. Hu, O. A. Shenderova, Z. Hu, C. W. Padgett, D. W. Brenner, *Rep. Prog. Phys.* **2006**, *69*, 1847–1895.
- [13] A. Hirsch, *Nature Mat.* **2010**, *9*, 868–871.
- [14] G. Anagnostopoulos, P.-N. Pappas, Z. Li et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 22605–22614.
- [15] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 725–763.
- [16] J. C. Cavalier, I. Berdoyes, E. Bouillon, *AST* **2006**, *50*, 153–162.
- [17] R. Taylor, D. R. Walton, *Nature* **1993**, *363*, 685–693.
- [18] R. J. Wilson, G. Meijer, D. S. Bethune, R. D. Johnson, D. D. Chambliss, M. S. de Vries, H. E. Hunziker, H. R. Wendt, *Lett. Nature* **1990**, *348*, 621–622.
- [19] H. W. Kroto, *Nature* **1987**, *329*, 529–531.
- [20] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 203–207.
- [21] I. V. Davydov, A. I. Podlivaev, L. A. Openov, *Phys. Sol. State* **2005**, *47*, 751–757.

6. Literaturverzeichnis

- [22] C. Piskoti, J. Yarger, A. Zettl, *Nature* **1998**, *393*, 771.
- [23] M. M. Boorum, Y. V. Vasilèv, T. Drewello, L. T. Scott, *Science* **2001**, *294*, 828–831.
- [24] A. D. Haymet, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 319–321.
- [25] H.-B. Bürgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach, S. Liu, Y.-J. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 640–643.
- [26] M. A. Dobrowolski, M. K. Cyrański, B. L. Merner, G. J. Bodwell, J. I. Wu, P. v. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8001–8009.
- [27] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *Carbon* **1976**, *14*, 133–135.
- [28] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56.
- [29] P. Ball, *Nature* **2001**, *414*, 142–144.
- [30] P. M. Ajayan, T. W. Ebbeses, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, *Nature* **1993**, *362*, 522–525.
- [31] D.-e. Jiang, B. G. Sumpter, S. Dai, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 134701.
- [32] E. Dervishi, Z. Li, Y. Xu, V. Saini, A. R. Biris, D. Lupu, A. S. Biris, *Partic. Sci. Tech.* **2009**, *27*, 107–125.
- [33] A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1853.
- [34] P. M. Ajayan, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1787–1800.
- [35] J. M. Nugent, K. S. Santhanam, A. Rubio, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 87–91.
- [36] V. Georgakilas, J. A. Perman, J. Tucek, R. Zboril, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4744–4822.
- [37] S. D. Chakarova-Käck, E. Schröder, B. I. Lundqvist, D. C. Langreth, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 1–4.
- [38] V. Georgakilas, J. A. Perman, J. Tucek, R. Zboril, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4744–4822.
- [39] C. Schafhaeuti, *Phil. Mag.* **2009**, *16*, 570–590.
- [40] A. Schedy, D. Quarthal, M. Oetken, *CHEMKON* **2017**, *24*, 341–349.
- [41] B. C. Brodie, *Quart. J. Chem. Soc. Lon.* **1860**, *1*, 1–272.
- [42] L. Staudenmaier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1898**, *2*, 1481–1487.
- [43] William S. Hummers Jr. and Richard E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- [44] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann, *Z. Naturf. B* **1962**, *17*, 150–153.
- [45] C. Gómez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3499–3503.
- [46] A. E. Morgen, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1968**, *12*, 405–425.
- [47] J. W. May, *Surf. Sci.* **1969**, *17*, 267–270.
- [48] J. C. Shelton, H. R. Patil, J. M. Blakely, *Surf. Sci.* **1974**, *43*, 493–520.
- [49] A. J. van Bommel, J. E. Crombeen, A. van Tooren, *Surf. Sci.* **1975**, *48*, 463–472.

6. Literaturverzeichnis

- [50] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [51] H.-P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1893–1901.
- [52] E. Fitzer, K.-H. Köchling, H. P. Boehm, H. Marsh, *Pure & Appl. Chem.* **1995**, *67*, 473–506.
- [53] A. K. Geim, *Science* **2009**, *324*, 1530–1534.
- [54] G. Bottari, M. Á. Herranz, L. Wibmer, M. Volland, L. Rodríguez-Pérez, D. M. Guldi, A. Hirsch, N. Martín, F. D'Souza, T. Torres, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4464–4500.
- [55] A. King, G. Johnson, D. Engelberg, W. Ludwig, J. Marrow, *Science* **2008**, *321*, 382–385.
- [56] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 132–145.
- [57] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902–907.
- [58] E.-R. Schramek, *Taschenbuch für Heizung und Klimatechnik. Einschließlich Warmwasser- und Kältetechnik sowie Energiekonzepte*, DIV, Dt. Industrieverl., München, **2013**.
- [59] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, *Sol. State Commun.* **2008**, *146*, 351–355.
- [60] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**, *321*, 385–388.
- [61] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747.
- [62] K. Dies, *Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik*, Springer Berlin, Berlin, **2014**.
- [63] G. W. Becker, H. Oberst, *Kolloid-Zeit.* **1956**, *148*, 6–16.
- [64] S. Kim, S. W. Hwang, M.-K. Kim et al., *ACS Nano* **2012**, *6*, 8203–8208.
- [65] M. I. Katsnelson, *Mat. Today* **2007**, *10*, 20–27.
- [66] F. D. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 2015–2019.
- [67] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **2005**, *438*, 197–200.
- [68] J. D. Bjorken, S. D. Drell, *Relativistische Quantenmechanik*, BI-Wiss.-Verl., Mannheim, Wien, Zürich, **1990**.
- [69] M. Bacon, S. J. Bradley, T. Nann, *Part. Part. Syst. Charact.* **2014**, *31*, 415–428.
- [70] J. E. Hirsch, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 1834–1837.
- [71] E. H. Hall, *Am. J. Math.* **1879**, *2*, 287–292.
- [72] K. v. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 494–497.

6. Literaturverzeichnis

- [73] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim, *Science* **2007**, *315*, 1379–1380.
- [74] A. J. Giesbers, G. Rietveld, E. Houtzager, U. Zeitler, R. Yang, K. S. Novoselov, A. K. Geim, J. C. Maan, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 1–3.
- [75] G. Williams, B. Seger, P. V. Kamat, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1487–1491.
- [76] J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2013**, *26*, 163–171.
- [77] R. Ciriminna, N. Zhang, M.-Q. Yang, F. Meneguzzo, Y.-J. Xu, M. Pagliaro, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7090–7095.
- [78] H. Zheng, R. K. Smith, Y.-W. Jun, C. Kisielowski, U. Dahmen, A. P. Alivisatos, *Science* **2009**, *324*, 1309–1312.
- [79] S. Park, R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 217–224.
- [80] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 30–35.
- [81] K. L. Choy, *Mat. Sci.* **2003**, *48*, 57–170.
- [82] C. Berger, Z. Song, T. Li et al., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19912–19916.
- [83] E. Sirtl, *J. Phys. Chem. Solids* **1963**, *24*, 1285–1289.
- [84] T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa, C. Oshima, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 768–771.
- [85] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [86] M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3611–3620.
- [87] Y. Si, E. T. Samulski, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1679–1682.
- [88] S. Eigler, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7852–7872.
- [89] H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8535–8539.
- [90] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228–240.
- [91] U. Khan, A. O'Neill, M. Lotya, S. De, J. N. Coleman, *Small* **2010**, *6*, 864–871.
- [92] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu et al., *Carbon* **2009**, *47*, 145–152.
- [93] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong, *Nature* **2009**, *457*, 706–710.
- [94] D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4373–4379.

6. Literaturverzeichnis

- [95] C. Gómez-Navarro, J. C. Meyer, R. S. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, K. Kern, U. Kaiser, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1144–1148.
- [96] C. K. Chua, M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3222–3233.
- [97] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Science* **2006**, *313*, 951–953.
- [98] A. Ghosh, K. V. Rao, S. J. George, C. N. Rao, *Chem.* **2010**, *16*, 2700–2704.
- [99] Q. Su, S. Pang, V. Alijani, C. Li, X. Feng, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3191–3195.
- [100] D. Parviz, S. Das, H. S. Ahmed, F. Irin, S. Bhattacharia, M. J. Green, *ACS Nano* **2012**, *6*, 8857–8867.
- [101] T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee, *Prog. Mat. Sci.* **2012**, *57*, 1061–1105.
- [102] J. M. Englert, J. Röhrli, C. D. Schmidt, R. Graupner, M. Hundhausen, F. Hauke, A. Hirsch, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4265–4269.
- [103] L. Banszerus, H. M. Schmitz, B. Beschoten, C. Stampfer, *Phys. unserer Zeit* **2015**, *46*, 269–270.
- [104] M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3611–3620.
- [105] X. Zhang, J. Wang, H. Jia, S. You, X. Xiong, L. Ding, Z. Xu, *Composites Part B: Eng.* **2016**, *84*, 121–129.
- [106] S. Das, F. Irin, H. S. Tanvir Ahmed, A. B. Cortinas, A. S. Wajid, D. Parviz, A. F. Jankowski, M. Kato, M. J. Green, *Polymer* **2012**, *53*, 2485–2494.
- [107] T. Yamamoto, J. Motoyanagi, Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Maruyama, M. Kato, *Appl. Phys. Express* **2009**, *2*, 1–4.
- [108] C. A. Hunter, J. K. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
- [109] R. L. Coble, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 787–792.
- [110] R. M. German, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2010**, *35*, 263–305.
- [111] F. Jiang, Y. Fang, Q. Xue, L. Chen, Y. Lu, *Mat. Lett.* **2010**, *64*, 199–202.
- [112] Chen, Wang, *Nature* **2000**, *404*, 168–171.
- [113] J. Yu, J. Jin, B. Cheng, M. Jaroniec, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3407.
- [114] J. Fang, W. Wang, C. Zhu, L. Fang, J. Jin, Y. Ni, C. Lu, Z. Xu, *App. Catal. B: Enviro.* **2017**, *217*, 100–107.
- [115] R. Weisbeck, *Chem.-Ing.-Techn.* **1964**, *36*, 442–449.
- [116] D.-e. Jiang, B. G. Sumpter, S. Dai, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23628–23632.
- [117] Y. Hu, Y. Wu, S. Zhang, *Phys. B: Cond. Matt.* **2016**, *503*, 126–129.

6. Literaturverzeichnis

- [118] H. Sahin, J. Sivek, S. Li, B. Partoens, F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **2013**, *88*, 4726.
- [119] F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, *ACS Nano* **2011**, *5*, 26–41.
- [120] M. Terrones, H. Terrones, *Fullerene Science and Technology* **1996**, *4*, 517–533.
- [121] J. C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, A. Zettl, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3582–3586.
- [122] A. V. Krasheninnikov, F. Banhart, *Nature Mat.* **2007**, *6*, 723–733.
- [123] Q. Tang, Z. Zhou, Z. Chen, *Nanoscale* **2013**, *5*, 4541–4583.
- [124] S. Yu, W. Zheng, C. Wang, Q. Jiang, *ACS Nano* **2010**, *4*, 7619–7629.
- [125] S. Park, Y. Hu, J. O. Hwang et al., *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 638.
- [126] M. H. Gass, U. Bangert, A. L. Bleloch, P. Wang, R. R. Nair, A. K. Geim, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 676–681.
- [127] F. Banhart, *Rep. Prog. Phys.* **1999**, *62*, 1181–1221.
- [128] M. Deifallah, P. F. McMillan, F. Corà, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5447–5453.
- [129] J. Kotakoski, C. Mangler, J. C. Meyer, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3991.
- [130] Kyoko Nakada, Mitsutaka Fujita, Gene Dresselhaus, Mildred S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 17954–17961.
- [131] Y. Kobayashi, K.-i. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe, Y. Kaburagi, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 1–13.
- [132] G. Maret, *Phys. Bl.* **1992**, *48*, 161–167.
- [133] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1958**, *109*, 1492–1503.
- [134] D. Vollhardt, *Phys. Bl.* **1985**, *41*, 15–17.
- [135] A. Birner, K. Busch, F. Müller, *Phys. Blätter* **1999**, *55*, 27–33.
- [136] T. Enoki, S. Fujii, K. Takai, *Carbon* **2012**, *50*, 3141–3145.
- [137] J. Baker (Ed.) *50 Schlüsselideen Quantenphysik*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [138] J. Grehn, *Physik*, Vieweg, Braunschweig, **1974**.
- [139] V. Gotor, I. Alfonso, E. García-Urdiales (Eds.) *Asymmetric Organic Synthesis with Enzymes*, Wiley-VCH, Hoboken, **2008**.
- [140] J. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, *Organische Chemie*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [141] H. Gröger, F. Chamouleau, N. Orologas, C. Rollmann, K. Drauz, W. Hummel, A. Weckbecker, O. May, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5806–5809.
- [142] G. Ertl, T. Gloyna, *Z. Phys. Chem.* **2003**, *217*, 1207–1219.
- [143] G. Ertl, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3578–3590.

6. Literaturverzeichnis

- [144] W. Ostwald, *Ann. Naturphil.* **1910**, *9*, 1–6.
- [145] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 144–182.
- [146] R. S. Stoll, S. Hecht, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5176–5200.
- [147] C. Haeflner, K. Köhler, K. Wussow, *Chem. unserer Zeit* **2014**, *48*, 246–259.
- [148] M. Chanon (Ed.) *Wiley series in photoscience and photoengineering, Vol. 2*, Wiley, Chichester, **1997**.
- [149] P. Bühler in *X.media.press* (Ed.: P. Bühler), Springer, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [150] R. Siegel, *Wärmeübertragung durch Strahlung*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, **1988**.
- [151] Jabłoński, Aleksander, "Über das Entstehen der breiten Absorptions - und Fluoreszenzbanden in Farbstofflösungen", can be found under <http://www.kpbc.ukw.edu.pl/dlibra/plain-content?id=38122>, **1931**.
- [152] J. W. Lichtman, J.-A. Conchello, *Nature Meth.* **2005**, *2*, 910–919.
- [153] D. Mersch, C.-Y. Lee, J. Z. Zhang, K. Brinkert, J. C. Fontecilla-Camps, A. W. Rutherford, E. Reisner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8541–8549.
- [154] H.-D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schleker, R. Weitz, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 696–707.
- [155] K. Riener, F. E. Kühn, *Chem. unserer Zeit* **2014**, *48*, 260–268.
- [156] S. Kazim, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. Ahmad, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2854–2867.
- [157] H.-J. Lewerenz, H. Jungblut, *Photovoltaik. Grundlagen und Anwendungen ; mit 11 Tabellen, zahlreichen Übungsaufgaben und vollständigen Lösungen*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1995**.
- [158] Q. Xiang, B. Cheng, J. Yu, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11508–11524.
- [159] A. Schönberg, *Präparative Organische Photochemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1958**.
- [160] Y. Xi, H. Yi, A. Lei, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2387–2403.
- [161] A. Mills, S. Le Hunte, *Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, *108*, 1–35.
- [162] H.-G. Wagemann, T. Schönauer, *Silizium-Planartechnologie. Grundprozesse, Physik und Bauelemente*, Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2003**.
- [163] D. Jansen, *Optoelektronik. Grundlagen, Bauelemente, Übertragungstechnik, Netzwerke und Bussysteme*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1993**.
- [164] G. Schiffner, *Optische Nachrichtentechnik. Physikalische Grundlagen, Entwicklung, moderne Elemente und Systeme*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.

6. Literaturverzeichnis

- [165] H. Kisch, *Semiconductor photocatalysis. Principles and applications*, Wiley-VCH-Verl., Weinheim, **2015**.
- [166] D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochem. Acta* **2000**, *45*, 2363–2376.
- [167] B. E. Saleh, M. C. Teich, *Grundlagen der Photonik*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [168] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 132–148.
- [169] E. Roos, K. Maile, *Werkstoffkunde für Ingenieure. Grundlagen, Anwendung, Prüfung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [170] D. Keiler, *Sol.-State Electronics* **1963**, *6*, 605–610.
- [171] J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460–492.
- [172] J. Lutz, *Semiconductor power devices. Physics, characteristics, reliability*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [173] F. Kuchar, *Phys. unserer Zeit* **1998**, *29*, 61–68.
- [174] V. Jeyalakshmi, K. Rajalakshmi, R. Mahalakshmy, K. R. Krishnamurthy, B. Viswanathan, *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39*, 2565–2602.
- [175] T. Sakai, D. Mersch, E. Reisner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 12313–12316.
- [176] E. Mejía, S.-P. Luo, M. Karnahl, A. Friedrich, S. Tschierlei, A.-E. Surkus, H. Junge, S. Gladiali, S. Lochbrunner, M. Beller, *Chem.* **2013**, *19*, 15972–15978.
- [177] R. Fries, M. Simkó, *Nano Trust-Dossier* **2012**, *33*.
- [178] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [179] H. Yang, S. Zhu, N. Pan, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 3201–3210.
- [180] C. Zeiss (Ed.) *Handbuch für Augenoptik*, C. Maurer Druck + Verlag, Geislingen/Steige, **2000**.
- [181] L. Matthiessen, *Pflüger, Arch.* **1882**, *27*, 510–523.
- [182] F. Peter, *Z. Physik* **1923**, *15*, 358–368.
- [183] J. Winkler, *Titandioxid. Produktion, Eigenschaften und effektiver Einsatz*, Vincentz Network, Hannover, **2013**.
- [184] J. E. Haggerty, L. T. Schelhas, D. A. Kitchaev et al., *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–11.
- [185] E. Wäsch, *Einkristallzüchtung von Titandioxid durch chemische Transportreaktion*, **1972**, Humboldt-Universität zu Berlin.
- [186] O. Ola, M.M. Maroto-Valer, *Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2015**, *24*, 16–42.
- [187] M. Grätzel, F. P. Rotzinger, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *118*, 474–477.
- [188] P. Bouras, E. Stathatos, P. Lianos, *App. Catal. B: Environ.* **2007**, *73*, 51–59.

6. Literaturverzeichnis

- [189] R. Dunford, A. Salinaro, L. Cai, N. Serpone, S. Horikoshi, H. Hidaka, J. Knowland, *FEBS Lett.* **1997**, *418*, 87–90.
- [190] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2000**, *1*, 1–21.
- [191] S. A. Allen, M. Edge, A. Ortega, C. M. Liauw, J. Stratton, R. B. McIntyre, *Poly. Degr. Stab.* **2002**, *78*, 467–478.
- [192] H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 812–847.
- [193] H. Kisch, L. Zang, C. Lange, W. F. Maier, C. Antonius, D. Meissner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3201–3203.
- [194] E. Stathatos, T. Petrova, P. Lianos, *Langmuir* **2001**, *17*, 5025–5030.
- [195] L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6716–6723.
- [196] K.-M. Schindler, M. Kunst, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8222–8226.
- [197] S. Kurian, H. Seo, H. Jeon, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16811–16819.
- [198] C. Colbeau-Justin, M. Kunst, *Mater. Sci.* **2003**, *38*, 2429–2437.
- [199] K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2233–2239.
- [200] M. Yan, F. Chen, J. Zhang, M. Anpo, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8673–8678.
- [201] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. Tilley, *J. Solid State Chem.* **1991**, *92*, 178–190.
- [202] A. K. Datye, Riegel, G., Bolton, J. R., M. Huang, R. M. Prairie, *J. Solid State Chem.* **1995**, *115*, 236–239.
- [203] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *J. Catal.* **2001**, *203*, 82–86.
- [204] D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge et al., *Nature Mat.* **2013**, *12*, 798–801.
- [205] D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5803–5820.
- [206] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1001–1064.
- [207] K. Ziegler, K. Schneider, J. Schneider, F. Krupp, K. Zosel, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 425–426.
- [208] K. Ziegler, H.-G. Gellert, K. Zosel, E. Holzkamp, J. Schneider, M. Söll, W.-R. Kroll, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *629*, 121–166.
- [209] S. Mecking, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 550–557.
- [210] C. B. Larsen, O. S. Wenger, *Chem.* **2018**, *24*, 2039–2058.
- [211] A. Breivogel, C. Kreitner, K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 5468–5490.

6. Literaturverzeichnis

- [212] H. Bannwarth, B. P. Kremer, A. Schulz, *Basiswissen Physik, Chemie und Biochemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [213] P. Cieřła, P. Kocot, P. Mytych, Z. Stasicka, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *224*, 17–33.
- [214] M. Albrecht, G. Kotten, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3866–3898.
- [215] D. P. Rillema, G. Allen, T. J. Meyer, D. Conrad, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1617–1622.
- [216] M. D. Graaf, K. D. Moeller, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 2032–2035.
- [217] M. Brasholz, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10414–10415.
- [218] I. Ghosh, R. S. Shaikh, B. König, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8664–8669.
- [219] I. Ghosh, B. König, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7806–7810.
- [220] R. A. Angnes, Z. Li, C. R. Correia, G. B. Hammond, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 9152–9167.
- [221] Yoon T. Jeon, Chao Pin Lee, and Patrick S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8847–8863.
- [222] T. Tamai, N. Ichinose, T. Tanaka, T. Sasuga, I. Hashida, K. Mizuno, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3204–3212.
- [223] M. Wrighton, J. Markham, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 3042–3044.
- [224] M. Parasram, V. Gevorgyan, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 6227–6240.
- [225] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–916.
- [226] G. H. Herberich, W. Klein, U. Kölle, D. Spiliotis, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1589–1595.
- [227] G. Jiang, Z. Lin, C. Chen, L. Zhu, Q. Chang, N. Wang, W. Wei, H. Tang, *Carbon* **2011**, *49*, 2693–2701.
- [228] Y. Wang, P. Ren, X. Gu, X. Wen, Y. Wang, X. Guo, E. R. Waclawik, H. Zhu, Z. Zheng, *Green Chem.* **2016**, *18*, 1482–1487.
- [229] A. Wolk, M. Rosenthal, S. Neuhaus, K. Huber, K. Brassat, J. K. Lindner, R. Grothe, G. Grundmeier, W. Bremser, R. Wilhelm, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 1–9.
- [230] Y. Luo, M. Wächtler, K. Barthelmes, A. Winter, U. S. Schubert, B. Dietzek, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2970–2973.
- [231] M. Engel, R. Krupke, *Phys. unserer Zeit* **2012**, *43*, 268–269.
- [232] T. Meyer, *Die Grätzel Zelle - Die photochemische Solarenergiewandlung im Vergleich zur Photovoltaik auf Siliziumbasis*, GRIN Verlag GmbH, München, **2009**.
- [233] R. Sekiya, Y. Uemura, H. Murakami, T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 5619–5623.
- [234] J. Shen, Y. Zhu, X. Yang, C. Li, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3686–3699.
- [235] Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo, *Carbon* **2007**, *45*, 1686–1695.

6. Literaturverzeichnis

- [236] M. J. McAllister, J.-L. Li, D. H. Adamson et al., *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4396–4404.
- [237] S. K. Mishra, S. N. Tripathi, V. Choudhary, B. D. Gupta, *Sens. Act. B: Chem.* **2014**, *199*, 190–200.
- [238] M. Sebastian, *Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2002*, Utz, Wiss, München, **2002**.
- [239] M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang, S. Nutt, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7098.
- [240] F. Tuinstra, J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1126–1130.
- [241] A. C. Ferrari, *Sol. State Commun.* **2007**, *143*, 47–57.
- [242] E. G. Steward, *Fourier Optics - An Introduction*, Dover Publications, New York, Mineola, **2004**.
- [243] Z. Jin, T. P. McNicholas, C.-J. Shih, Q. H. Wang, G. L. Paulus, A. J. Hilmer, S. Shimizu, M. S. Strano, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3362–3370.
- [244] Z.-C. Yang, M. Wang, A. M. Yong, S. Y. Wong, X.-H. Zhang, H. Tan, A. Y. Chang, X. Li, J. Wang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11615–11617.
- [245] H. Xu, P. Wu, C. Liao, C. Lv, Z. Gu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8951–8954.
- [246] L.-N. Xu, L.-P. Li, L. Jin, Y. Bai, H.-W. Liu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10963–10966.
- [247] M. R. Hasan, S. B. Abd Hamid, W. J. Basirun, Z. Z. Chowdhury, A. E. Kandjani, S. K. Bhargava, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 369–376.
- [248] X.-Y. Zhang, H.-P. Li, X.-L. Cui, Y. Lin, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2801–2806.
- [249] X. Zhang, S. Cao, Z. Wu, S. Zhao, L. Piao, *App. Surf. Sci.* **2017**, *402*, 360–368.
- [250] C. Xu, Y. Yuan, R. Yuan, X. Fu, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 18002–18008.
- [251] J. Kou, C. Lu, J. Wang, Y. Chen, Z. Xu, R. S. Varma, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 1445–1514.
- [252] L. Peng, H. Zhang, Y. Bai, Y. Feng, Y. Wang, *Chem.* **2015**, *21*, 14871–14878.
- [253] K. Ullah, S. Ye, Z. Lei, K.-Y. Cho, W.-C. Oh, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 184–198.
- [254] M.-Q. Yang, N. Zhang, M. Pagliaro, Y.-J. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 8240–8254.
- [255] S. Zhuo, M. Shao, S.-T. Lee, *ACS Nano* **2012**, *6*, 1059–1064.
- [256] Evonik Industries AG, *Catalyst Carrier*, **2010**.
- [257] S. K. Warkhade, G. S. Gaikwad, S. P. Zodape, U. Pratap, A. V. Maldhure, A. V. Wankhade, *Mat. Sci. Semic. Proc.* **2017**, *63*, 18–24.
- [258] J. Zhang, M. Vasei, Y. Sang, H. Liu, J. P. Claverie, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 1903–1912.
- [259] H.-H. Chun, W.-K. Jo, *App. Catal. B: Enviro.* **2016**, *180*, 740–750.
- [260] G. Jiang, Z. Lin, C. Chen, L. Zhu, Q. Chang, N. Wang, W. Wei, H. Tang, *Carbon* **2011**, *49*, 2693–2701.

6. Literaturverzeichnis

- [261] M. Karsznia, *Masterarbeit*, Universität Paderborn, Paderborn, **2014**.
- [262] Y. Wang, A. Hu, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 6921.
- [263] Industries Evonik, *Technical Information* **2018**.
- [264] "Boron-doped Graphene - Powder", can be found under
<https://www.graphitene.com/buy-graphene-online/functionalised-doped-graphene-products/boron-doped-graphene-powder/>.
- [265] S. Kawai, S. Saito, S. Osumi, S. Yamaguchi, A. S. Foster, P. Spijker, E. Meyer, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–6.
- [266] M. Choucair, P. Thordarson, J. A. Stride, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 30–33.
- [267] F. Chen, H. Liu, S. Bagwasi, X. Shen, J. Zhang, *Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2010**, *215*, 76–80.
- [268] J. Liu, Q. Zhang, J. Yang, H. Ma, M. O. Tade, S. Wang, J. Liu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13971–13974.
- [269] Y. H. Ng, I. V. Lightcap, K. Goodwin, M. Matsumura, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2222–2227.
- [270] H. Zhang, L.-H. Guo, L. Zhao, B. Wan, Y. Yang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 958–963.
- [271] G. Munuera, V. Rives-Arnau, A. Saucedo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1979**, *75*, 736–747.
- [272] Y.-C. Kim, S. Sasaki, K. Yano, K. Ikebukuro, K. Hashimoto, I. Karube, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 3858–3864.
- [273] M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt, *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24*, 1–7.
- [274] A. Franceschetti, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 915–918.
- [275] B. Zhou, L. Xiao, T. J. Li, J. Zhao, Z. Lai, S. Gu, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 1826–1828.
- [276] S. Al-Qaradawi, S. R. Salman, *Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, *148*, 161–168.
- [277] X. Lin, T. Huang, F. Huang, W. Wang, J. Shi, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2145–2150.
- [278] A. Zyoud, N. Zaatar, I. Saadeddin, M. H. Helal, G. Campet, M. Hakim, D. Park, H. S. Hilal, *Sol. State Commun.* **2011**, *13*, 1268–1275.
- [279] H. Haufe, H. Böttcher, *Chem. unserer Zeit* **2018**, *126*, 2–13.
- [280] X. Gao, I. E. Wachs, *Catal. Today* **1999**, *51*, 233–254.
- [281] W. Xiao, P. Zhao, S. Deng, N. Zhang, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 3719–3727.
- [282] X. Gou, Y. Cheng, B. Liu, B. Yang, X. Yan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 2222–2228.

6. Literaturverzeichnis

- [283] J. Kaur, B. Pal, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8500–8503.
- [284] T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041–1044.
- [285] C. Joyce-Pruden, J. K. Pross, Y. Li, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5087–5091.
- [286] O. Ishitani, C. Pac, H. Sakurai, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2941–2942.
- [287] M. Nakajima, E. Fava, S. Loescher, Z. Jiang, M. Rueping, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 8828–8832.
- [288] A. G. Griesbeck, S. Stadtmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1281–1283.
- [289] M. D'Auria, L. Emanuele, G. Poggi, R. Racioppi, G. Romaniello, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5045–5051.
- [290] G. Büchi, Charles G. Inman, and E. S. Lipinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4327–4331.
- [291] Stuart L. Schreiber, Amir H. Hoveyda, and Hsien Jen Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 660–661.
- [292] M. Rueping, C. Vila, R. M. Koenigs, K. Poscharny, D. C. Fabry, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2360–2362.
- [293] A. G. Condie, J. C. González-Gómez, C. R. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1464–1465.
- [294] J. Hu, J. Wang, T. H. Nguyen, N. Zheng, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1977–2001.
- [295] S. Zhu, A. Das, L. Bui, H. Zhou, D. P. Curran, M. Rueping, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1823–1829.
- [296] S. Humbel, N. Hoffmann, I. Côte, J. Bouquant, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1592–1600.
- [297] S. Humbel, I. Côte, N. Hoffmann, J. Bouquant, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5507–5512.
- [298] M. Rueping, R. M. Koenigs, K. Poscharny, D. C. Fabry, D. Leonori, C. Vila, *Chem.* **2012**, *18*, 5170–5174.
- [299] Y. Wang, P. Ren, X. Gu, X. Wen, Y. Wang, X. Guo, E. R. Waclawik, H. Zhu, Z. Zheng, *Green Chem.* **2016**, *18*, 1482–1487.
- [300] K. Farrell, H. Müller-Bunz, M. Albrecht, *Organometallics* **2015**, *34*, 5723–5733.
- [301] B. Bhuyan, D. J. Koiri, M. Devi, S. S. Dhar, *Mat. Lett.* **2018**, *218*, 99–102.
- [302] S. Abelló, D. Vijaya-Shankar, J. Pérez-Ramírez, *App. Catal. A: General* **2008**, *342*, 119–125.
- [303] X. Wang, K. Zhang, X. Guo, G. Shen, J. Xiang, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 6139–6146.
- [304] N. Satrawala, K. N. Sharma, L. C. Matsinha, L. Maqeda, S. Siangwata, G. S. Smith, R. K. Joshi, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 2761–2764.

6. Literaturverzeichnis

- [305] S.-Y. Zhang, Y.-Q. Tu, C.-A. Fan, M. Yang, F.-M. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4178–4181.
- [306] R. Li, H. Kobayashi, J. Guo, J. Fan, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23408–23416.
- [307] S. Wang, I. S. Cole, Q. Li, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9208–9211.
- [308] M. Zhang, W. D. Rouch, R. D. McCulla, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 6187–6196.
- [309] K. Farrell, P. Melle, R. A. Gossage, H. Müller-Bunz, M. Albrecht, *Dalton. Trans.* **2016**, *45*, 4570–4579.
- [310] S. Okamoto, K. Kojiyama, H. Tsujioka, A. Sudo, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11339–11342.
- [311] R. F. Bartholomew, Brimage, D. R. G., Davidson, R. S., *J. Chem. Soc. Org. C* **1971**, *0*, 3482–3484.
- [312] J.-T. Li, J.-H. Yang, J.-F. Han, T.-S. Li, *Green Chem.* **2003**, *5*, 433.
- [313] A. Maroń, A. Szlapa, T. Klemens, S. Kula, B. Machura, S. Krompiec, J. G. Małeck, A. Switlicka-Olszewska, K. Erfurt, A. Chrobok, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 3793–3808.
- [314] D. Zhou, Q.-Y. Cheng, Y. Cui, T. Wang, X. Li, B.-H. Han, *Carbon* **2014**, *66*, 592–598.
- [315] C. C. Gheorghiu, B. F. Machado, C. Salinas-Martínez de Lecea, M. Gouygou, M. C. Román-Martínez, P. Serp, *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 7455–7463.
- [316] S. Song, Y. Xue, L. Feng, H. Elbatal, P. Wang, C. N. Moorefield, G. R. Newkome, L. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 1415–1419.
- [317] I. M. Henderson, R. C. Hayward, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1221–1230.
- [318] L. Cao, S. Sahu, P. Anilkumar, C. E. Bunker, J. Xu, K. A. Fernando, P. Wang, E. A. Guliants, K. N. Tackett, Y.-P. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4754–4757.
- [319] L.-X. Xue, T.-T. Meng, Y. Zhao, L.-H. Gao, K.-Z. Wang, *Electrochem. Acta* **2015**, *172*, 77–87.
- [320] T. Ghosh, S. Chatterjee, E. Prasad, *J. Phys. Chem A* **2015**, *119*, 11783–11790.
- [321] J. Liu, M. Chen, D.-J. Qian, M. Liu, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 5678.
- [322] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, O. Hien, P. R. Andres, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4705–4707.
- [323] R. Kakadiya, H. Dong, A. Kumar, D. Narsinh, X. Zhang, T.-C. Chou, T.-C. Lee, A. Shah, T.-L. Su, *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 2285–2299.
- [324] E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, *12*, 1405–1409.
- [325] C.-P. Lin, P. Florio, E. M. Campi, C. Zhang, D. P. Fredericks, K. Saito, W. R. Jackson, M. T.W. Hearn, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 8520–8531.
- [326] J. Wang, G. Hanan, *Synlett* **2005**, *2005*, 1251–1254.

6. Literaturverzeichnis

- [327] J. Jiao, X.-R. Zhang, N.-H. Chang, J. Wang, J.-F. Wei, X.-Y. Shi, Z.-G. Chen, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1180–1183.
- [328] H. Wolpher, P. Huang, M. Borgström, J. Bergquist, S. Styring, L. Sun, B. Åkermark, *Catal. Today* **2004**, *98*, 529–536.
- [329] J. W. Tye, Z. Weng, A. M. Johns, C. D. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9971–9983.
- [330] T. Mutai, J.-D. Cheon, S. Arita, K. Araki, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 1045–1050.
- [331] W. Ding, C. F. Negre, J. L. Palma et al., *Chem. Phys. Chem.* **2014**, *15*, 1138–1147.
- [332] F. Tessore, D. Roberto, R. Ugo, M. Pizzotti, S. Quici, M. Cavazzini, S. Bruni, F. de Angelis, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8967–8978.
- [333] C. Fan, C. Ye, X. Wang, Z. Chen, Y. Zhou, Z. Liang, X. Tao, *Macromol.* **2015**, *48*, 6465–6473.
- [334] T. M. Kadayat, C. Park, K.-Y. Jun, T. B. Thapa Magar, G. Bist, H. Y. Yoo, Y. Kwon, E.-S. Lee, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *90*, 302–314.
- [335] R. Karki, C. Park, K.-Y. Jun, T. M. Kadayat, E.-S. Lee, Y. Kwon, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *90*, 360–378.
- [336] G. Gröger, W. Meyer-Zaika, C. Böttcher, F. Gröhn, C. Ruthard, C. Schmuck, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8961–8971.
- [337] E. Baranoff, I. M. Dixon, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, B. Ventura, L. Flamigni, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3057–3066.
- [338] C. Srilakshmi, R. Saraf, V. Prashanth, G. M. Rao, C. Shivakumara, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4795–4805.
- [339] W. Steglich, G. Höfle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*.
- [340] A. C. Spivey, S. Arseniyadis, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5552–5557.
- [341] W. Tang, S. Fang, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6003–6006.
- [342] V. Duprez, F. C. Krebs, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3785–3789.
- [343] N. K. Chennamaneni, A. B. Kumar, M. Barcenas, Z. Spáčil, C. R. Scott, F. Tureček, M. H. Gelb, *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 4508–4514.
- [344] A. Stublla, P. G. Potvin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3040–3050.
- [345] V. W. Manner, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9874–9875.
- [346] T. Swetha, I. Mondal, K. Bhanuprakash, U. Pal, S. P. Singh, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 19635–19642.

6. Literaturverzeichnis

- [347] F. Dumur, C. R. Mayer, E. Dumas, J. Marrot, F. Sécheresse, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4143–4146.
- [348] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1893**, *3*, 267–330.
- [349] A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, V. Niel, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 9–10.
- [350] G. Agustí, C. Bartual, V. Martínez, F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1262–1267.
- [351] H.-S. Kim, S.-B. Ko, I.-H. Jang, N.-G. Park, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12637–12639.
- [352] J. Gebers, D. Rolland, H. Frauenrath, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4548–4551.
- [353] R. S. Paton, J. M. Brown, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10598–10600.
- [354] A. C. Frisch, M. Beller, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 680–695.
- [355] C. A. Howard, M. D. Ward, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1077–1079.
- [356] M. Osawa, H. Nagai, M. Akita, *Dalton. Trans.* **2007**, 827–829.
- [357] H. Zhang, X. Huang, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3736–3742.
- [358] J. A. Mann, W. R. Dichtel, *ACS Nano* **2013**, *7*, 7193–7199.
- [359] J. Rodríguez-López, N. L. Ritzert, J. A. Mann, C. Tan, W. R. Dichtel, H. D. Abruña, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6224–6236.
- [360] X. Guo, J. P. Small, J. E. Klare et al., *Science* **2006**, *311*, 356–359.
- [361] P. Du, M. Jaouen, A. Bocheux et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 10060–10066.
- [362] M. Chiper, A. Winter, R. Hoogenboom, D. A. Egbe, D. Wouters, S. Hoepfener, C.-A. Fustin, J.-F. Gohy, U. S. Schubert, *Macromol.* **2008**, *41*, 8823–8831.
- [363] Y. Lin, J. Jin, M. Song, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3455–3461.
- [364] J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, S. Guo, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1112–1114.
- [365] G. Wang, B. Wang, J. Park, J. Yang, X. Shen, J. Yao, *Carbon* **2009**, *47*, 68–72.
- [366] M. Amini, M. Bagherzadeh, Z. Moradi-Shoeili, D. M. Boghaei, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 12091–12095.
- [367] M. T. Reetz, J. G. de Vries, *ChemInform* **2004**, *35*, 1559–1563.
- [368] A. Rudolph, M. Lautens, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2694–2708.
- [369] D. Kurandina, M. Parasram, V. Gevorgyan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 14212–14216.
- [370] W. L. Armarego, C. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2003**.
- [371] S. Sharma, D. Bhattacharjee, P. Das, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 2131–2137.

6. Literaturverzeichnis

- [372] J. George, J. Sharma, R. Joshi, R. T. Pardasani, *Res. Chem. Intermed.* **2015**, *41*, 5681–5689.
- [373] K. Gupta, A. K. Patra, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 1882–1890.
- [374] L. Q. Xu, *European Polymer Journal* **2015**, *71*, 279–288.
- [375] G. D. Storrier, S. B. Colbran, D. C. Craig, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3011–3028.
- [376] P. C. Mondal, A. K. Manna, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 5775–5781.
- [377] B. Movassagh, S. Ranjbari, *Appl. Organometal. Chem. (Applied Organometallic Chemistry)* **2018**, *32*, e4224.
- [378] M.-P. Wang, C.-C. Chiu, T.-J. Lu, D.-S. Lee, *Appl Organometal Chem* **2018**, *32*, e4348.
- [379] S. Yu, J. Wu, X. He, Y. Shang, *Appl Organometal Chem* **2018**, *32*, e4156.

7 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Darstellung der drei gängigsten Kohlenstoffnanomaterialien: Fulleren 1 , SWCNT 2 (<i>engl. single walled carbon nanotube</i>), Graphen 3 .	10
Abb. 2.2: Schematische Darstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren.	13
Abb. 2.3: Mögliche Kantengeometrie einer Graphenlage.	14
Abb. 2.4: Darstellung verschiedener Graphene-Derivate: Graphen 3 , Graphit 6 , ox-GO 7 (oxidierte Graphitblöcke), Hum-GO 8 (Graphenoxid nach der Hummers Methode), red-GO 9 (reduziertes Graphenoxid) und GO 10 (seitenfunktionalisiertes Graphenoxid).	16
Abb. 2.5: Darstellung von Hum-GO 8 nach der Hummers-Methode.	16
Abb. 2.6: Bandstruktur von Graphen („ <i>tight-binding</i> “-Modell). ^[65]	18
Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Hall-Spannung.	19
Abb. 2.8: Schematische Darstellung der Exfolierung von Graphite. 3a) Dispersion in Gegenwart von NMP als Lösungsmittel. 3b) Stabile Dispersion mittels TBA (Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat) als Oberflächenstabilisator.	21
Abb. 2.9: Elektromikroskopische Aufnahme eines Graphen-Partikels nach thermischer Reduktion. ^[44]	22
Abb. 2.10: Schematische Darstellung der scotch-tape-Methode nach <i>Novoselov</i> und <i>Geim</i> . ^[85]	23
Abb. 2.11: Schematische Darstellung des Graphen-C10-Komposites nach <i>Green et al.</i> ^[106]	26
Abb. 2.12: Typische Defektstellen in einzelnen Graphenlagen.	28
Abb. 2.13: Gewählte Struktur für die DFT-Berechnung nach <i>Jiang et al.</i> ^[124]	29
Abb. 2.14: Synthese des Graphen-Pyrazol Derivates 14 nach <i>Ruoff et al.</i> ^[125]	30
Abb. 2.15: Am Primärmetabolismus beteiligten Moleküle.	32
Abb. 2.16: Schematische Darstellung des elektromagnetischen Spektrums.	33
Abb. 2.17: Darstellung der Energiezustände eines Moleküls (<i>Jablonski-Termschema</i>). Die verschiedenen Übergänge stellen die photophysikalischen Prozesse im Grund- sowie angeregtem Zustand dar.	34
Abb. 2.18: Schematische Darstellung der allgemeinen Photokatalyse in Halbleitermaterialien.	36
Abb. 2.19: Schematische Darstellung eines n- und p-dotierten Siliziumkristalls.	38

7. Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.20: Häufig verwendete Sensibilisatoren in einer katalytischen Photoreaktion.	39
Abb. 2.21: Schematische Darstellung der drei natürlich Vorkommenden Modifikationen des TiO ₂ .	41
Abb. 2.22: Schematische Darstellung des Sonnenspektrums.	42
Abb. 2.23: Schematische Darstellung der Absorption von Lichtquanten in einem Gemisch aus Anatas und Rutil.	43
Abb. 2.24: Schematischer Katalysezyklus der photoinduzierten Aktivierung eines Metallkomplexes.	46
Abb. 2.25: Häufig verwendete Liganden zur Bildung von Chelatkomplexen.	47
Abb. 2.26: a) Katalytische photoinduzierte Photoredoxprozesse (<i>engl. photoinduced electron transfer, PET</i>) mittels Einelektronentransfer (<i>engl. single electron transfer, SET</i>). b) Sensibilisierungs-initiiertes Elektronentransfer (SenI-ET) mittels polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). ^[217,218]	47
Abb. 3.1: Synthese des seitenfunktionalisiertem GO 10 nach <i>Murakami et al.</i> ^[233]	52
Abb. 3.2: Synthesepfad zur Darstellung von GO _{Cl} 26 .	53
Abb. 3.3: AFM-Aufnahme (gem. auf einer <i>mica</i> Oberfläche) von GO 10 (links). Breitenprofil	54
Abb. 3.4: AFM-Höhenprofil von GO 10 (gem. auf einer <i>mica</i> Oberfläche).	54
Abb. 3.5: a) XRD von GO 10 und Graphit. b) Raman-Spektrum von GO 10 , mit typischer D- und G-Bande für Graphenische Materialien.	55
Abb. 3.6: ATR-FTIR Spektrum von Graphit 6 (rot) und GO 10 (schwarz).	57
Abb. 3.7: a) REM-Aufnahme mehrerer GO 10 -Cluster (gem. auf Silicium-Wafer, Skala: \perp 200 nm). b) EDX derselben Probe. Rote Einfärbung steht für Kohlenstoff und blaue für Sauerstoff.	58
Abb. 3.8: Vergleich der ATR-FTIR Spektren von GO _{Cl} 26 und GO 10 .	59
Abb. 3.9: AFM-Aufnahme (links), sowie Breitenprofil (rechts) von GO _{Cl} 26 (gem. auf einer <i>mica</i> Oberfläche).	60
Abb. 3.10: a) REM-Aufnahme von GO _{Cl} 26 (gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: \perp 10 μ m). b) REM-Aufnahme mehrerer GO 10 -Cluster (gem. auf Silicium-Wafer, Skala: \perp 2 μ m).	61
Abb. 3.11: TGA-Aufnahme von GO 10 und GO _{Cl} 26 .	64
Abb. 3.12: REM-Aufnahmen von reinem P25. a) gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: \perp 10 μ m. b) gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: \perp 100 nm.	65

7. Abbildungsverzeichnis

- Abb. 3.13:** REM-Aufnahme von GO 10/545S (1:1) nach Wärmebehandlung (400 °C). **a)** gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: \perp 100 μm . **b)** gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: \perp 200 nm. 66
- Abb. 3.14:** REM-Aufnahme von GO 10/545S (1:1) ohne Wärmebehandlung. **a)** gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: \perp 100 μm . **b)** gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: \perp 200 nm. 67
- Abb. 3.15:** REM-Aufnahme von GO 10/1580S (1:1) nach Wärmebehandlung (400 °C). **a)** gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: \perp 100 μm . **b)** gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: \perp 2 μm . 68
- Abb. 3.16:** REM-Aufnahme von GO 10/1580S. **a)** nach Wärmebehandlung (400 °C), gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: \perp 1 μm . **b)** ohne Wärmebehandlung, gem. auf Kohlenstoff-Pad, Skala: \perp 1 μm . 68
- Abb. 3.17:** Peptidverknüpfung nach den Reaktionsbedingungen von *Murakami et al.*^[229,233] 71
- Abb. 3.18:** REM-Aufnahme der lipophilen GO_{DA}/P25 Hybride, gem. auf Kohlenstoff-Pad. **a)** 45 (50-wt%), Skala: \perp 100 μm . **b)** 46 (10-wt%), Skala: \perp 2 μm . 73
- Abb. 3.19:** EDX-Aufnahme des 50-wt% GO_{DA}/P25 Hybrid 45, gem. auf Kohlenstoff-Pad. **b)** Spektrum der gefundenen Elemente (Punkt 1). **c)** rel. Atom- % der drei untersuchten Punkte. 74
- Abb. 3.20:** **a)** AFM Aufnahme (gem. auf einer mica Oberfläche) von Dodecylamin funktionalisiertem GO 43. **b)** Breitenprofil und **c)** Höhenprofil des ausgewählten rechteckigen Bereichs. 75
- Abb. 3.21:** EDX-Aufnahme des GO_{EA}/P25-Hybrid 47 (50-wt%), gem. auf Kohlenstoff-Pad. **b)** Spektrum der gefundenen Elemente (Punkt 2). **c)** rel. Atom- % der zwei untersuchten Punkte. 77
- Abb. 3.22:** **a)** AFM Aufnahme (gem. auf einer mica Oberfläche) von Ethoxyethanol funktionalisiertem GO_{EA} 44. **b)** Breitenprofil und **c)** Höhenprofil des ausgewählten rechteckigen Bereichs. 78
- Abb. 3.23:** REM-Aufnahme des Bor-dotiertem B-Graphen/P25-Hybrides 51 (1-wt%), gem. auf Kohlenstoff-Pad. **a)** Skala: \perp 2 μm . **b)** Skala: \perp 2 μm . 80
- Abb. 3.24:** EDX-Aufnahme des 1-wt% B-Graphen/P25-Hybrid 51, gem. auf Kohlenstoff-Pad. **b)** Spektrum der gefundenen Elemente (Punkt 2). 80
- Abb. 3.25:** Darstellung des Azofarbstoffes Methylorange (MO). Deprotonierte Form 57 ist gelb, stabil bei pH = 4.4. Protonierte Form 58 ist rot, stabil ab pH = 3.1. 82

7. Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.26: UV/VIS-Spektren von der Zersetzung des MO. Vergleich der reinen Titandioxide 545S und 1580S vor und nach der thermischen Behandlung.	87
Abb. 3.27: UV/VIS-Spektren von der Zersetzung von MO. Vergleich der eingesetzten Materialien und Massenabhängigkeit.	88
Abb. 3.28: Temperatur- und Massenabhängigkeit der neu hergestellten Kompositen.	89
Abb. 3.29: Vergleich der UV/VIS-Spektren der Komposite 27 und 30 .	90
Abb. 3.30: Vergleich der UV/VIS-Spektren der Kompositen GO/545S (545S; 5-wt% SiO ₂).	31-34 91
Abb. 3.31: Vergleich der UV/VIS-Spektren der Komposite GO/1580S (1580S; 15-wt% SiO ₂).	35-38 92
Abb. 3.32: Vergleich der UV/VIS-Spektren der nasschemisch hergestellten Kompositen GO _{DA} /P25	45-46. 93
Abb. 3.33: Vergleich der UV/VIS-Spektren der nasschemisch hergestellten Komposite GO _{EA} /P25	47 und 48. 94
Abb. 3.34: Schematische Darstellung der photokatalytischen Sensibilisierung von kohlenstoffbasierten Nanomaterialien.	96
Abb. 3.35: Reduktion von Dinitrobiphenyl	62. 97
Abb. 3.36: Pinakol-Kupplung nach <i>Rueping et al.</i> ^[287]	98
Abb. 3.37: Postulierter Reaktionsmechanismus nach <i>Rueping et al.</i> ^[287]	99
Abb. 3.38: Darstellung des heterogenen Katalysezyklus bei der Reduktion von Benzaldehyd nach <i>Zheng et al.</i> ^[299]	100
Abb. 3.39: ¹ H-NMR (500 MHz) der Pinakol-Kupplung nach vollständiger Umsetzung zu Benzylalkohol	67, gemessen in deuteriertem Chloroform. 102
Abb. 3.40: Reduktion von Benzaldehyd 65 in Gegenwart von unterschiedlichen heterogenen Katalysatoren.	104
Abb. 3.41: Schematische Darstellung der Umsatzverteilung. Ausbeute in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge in [nm].	105
Abb. 3.42: Photokatalytischer Reaktionszyklus unter Verwendung der neu synthetisierten Hybridmaterialien. Exemplarisch am Beispiel von Benzaldehyd 65 dargestellt.	111
Abb. 3.43: Generelle Synthesebedingungen zur Untersuchung der Reaktivität.	112
Abb. 3.44: a) Reinheit und b) Ausbeute in Abhängigkeit des Massenanteils [wt%] an B-Graphen bezogen auf Titandioxid.	117
Abb. 3.45: Katalysezyklus der heterogenen photokatalytischen Pinakol-Kupplung.	118
Abb. 3.46: Syntheseroute zur Darstellung der Graphen-Komplex Komposite.	120

7. Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.47: Syntheseroute zur Darstellung von 4'-Amino-2,2':6',2''-terpyridine 88 .	123
Abb. 3.48: <i>In situ</i> Bildung von 4'-Aminobenzol-Terpyridin 91 .	124
Abb. 3.49: <i>In situ</i> Bildung von 4'-Brombenzol-Terpyridin 93 mit anschließender Ullman-Aminierung zu 91 .	125
Abb. 3.50: Gabriel-Synthese zur Darstellung von 91 .	125
Abb. 3.51: Aldol-Reaktion zu 4-Nitro-Azachalcone 96 .	126
Abb. 3.52: Synthese zur Herstellung des Pyridinium-Iod-Salzes 98 .	127
Abb. 3.53: Kröhnke-Pyridin-Synthese zur Darstellung von 91 .	127
Abb. 3.54: Schematische Darstellung des Zielmoleküls.	128
Abb. 3.55: DMAP-katalysierte Veresterung nach <i>Steglich et al.</i> ^[339]	129
Abb. 3.56: Syntheseroute zur Darstellung von 4'-Acetylbenzol-Terpyridin 103 .	129
Abb. 3.57: Syntheseroute zur Darstellung von 4'-Amidobenzol-Terpyridin 105 .	130
Abb. 3.58: Syntheseroute zur Darstellung von 4'-Carboxylatbenzol-Terpyridin 108 .	130
Abb. 3.59: Darstellung des Protonierten Carbonsäure-Liganden 109 .	131
Abb. 3.60: Darstellung von 4'-Carboxybenzol-Terpyridin 109 nach <i>Hanan et al.</i> ^[326]	131
Abb. 3.61: Syntheseroute zur Bildung des Zielmoleküls 105 .	132
Abb. 3.62: Schematische Darstellung der Chelate.	133
Abb. 3.63: Synthese zur Darstellung von $[\text{Ru}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2](\text{PF}_6)_2$ 111 .	134
Abb. 3.64: Molekülstruktur von $[\text{Co}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2](\text{PF}_6)_2$ 114 .	136
Abb. 3.65: Keto-Enol-Tautomerie des Liganden 86 .	136
Abb. 3.66: Generelle Synthese zur Darstellung der Palladium-Komplexe.	138
Abb. 3.67: Syntheseroute zur Darstellung des Komplexes 131 .	139
Abb. 3.68: Schematischer Syntheseplan zur Darstellung der GO- $[\text{M}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]$ Komposite.	142
Abb. 3.69: Raman-Spektroskopie von Hum-GO 8 verglichen mit dem kovalent funktionalisiertem Komposite 133 .	144
Abb. 3.70: Röntgendiffraktometrie von GO 10 und Graphit.	145
Abb. 3.71: Röntgendiffraktometrie von Hum-GO- $[\text{Ru}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]$ 133 .	146
Abb. 3.72: a) AFM Aufnahme (gem. auf Si-wafer) von Hum-GO- $[\text{Ru}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]$ 133 . b) Breitenprofil und c) Höhenprofil.	146
Abb. 3.73: REM-Aufnahme von Hum-GO- $[\text{Ru}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]$ 133 , gem. auf Kohlenstoff-Pad. a) Skala: H 10 μm . b) Skala: H 200 nm.	147
Abb. 3.74: a) Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) von 133 . b+c)schnelle Fourier-Transformation (FFT) von 133 .	148

7. Abbildungsverzeichnis

- Abb. 3.75:** EDX-Aufnahme von Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133**, gem. auf Kohlenstoffpad. **b)** Spektrum der gefundenen Elemente (Punkt 3). **c)** rel. Atom-% der sieben untersuchten Flächen. 149
- Abb. 3.76:** Elementverteilungsbilder von Chlor (links) und Ruthenium (rechts). 150
- Abb. 3.77:** UV/VIS-Spektrum der Chelate **111-114**, gemessen in Acetonitril (10^{-4} mol/l). 151
- Abb. 3.78:** UV/VIS-Spektrum der unterschiedlichen Eisen-Chelatkomplexe, gemessen in Acetonitril (10^{-5} mol/l). 152
- Abb. 3.79:** UV/VIS-Spektrum der unterschiedlichen Ruthenium-Chelatkomplexe, gemessen in Acetonitril (10^{-5} mol/l). 152
- Abb. 3.80:** UV/VIS-Spektrum der unterschiedlichen Palladium-Komplexe, gemessen in Acetonitril (10^{-5} mol/l). 153
- Abb. 3.81:** Katalysezyklus der Photosensibilisierten Reduktion am Beispiel von Benzaldehyd **65**. 157
- Abb. 3.82:** UV/VIS-Spektrum der Ruthenium(II)-basierenden Graphene, gemessen in DMSO (5^{-4} g/l), bzw. für **111** in MeCN (10^{-4} mol/l). 159
- Abb. 3.83:** UV/VIS-Spektrum der Komposite **132** und **133** gemessen in DMSO (5^{-4} g/l). 160
- Abb. 3.84:** UV/VIS-Spektrum der Cobalt(II)-basierenden Verbindungen, gemessen in DMSO (5^{-4} g/l), bzw. für **114** in MeCN (10^{-4} mol/l). 160
- Abb. 3.85:** UV/VIS-Spektrum des Eisen(II)-basierenden Komposite, gemessen in DMSO (gemessen in DMSO (5^{-4} g/l), bzw. für **112** in MeCN (10^{-4} mol/l). 161
- Abb. 3.86:** Generelle Heck-Reaktion zur Darstellung von **138**. 162
- Abb. 3.87:** Postulierter photosensibilisierter Katalysezyklus für die ligandfreie Heck-Reaktion. 167
- Abb. 4.1:** Syntheseroute zur Darstellung von Hum-GO-[Ru(terpy(C₆H₄NH₂))₂] **133**. 173

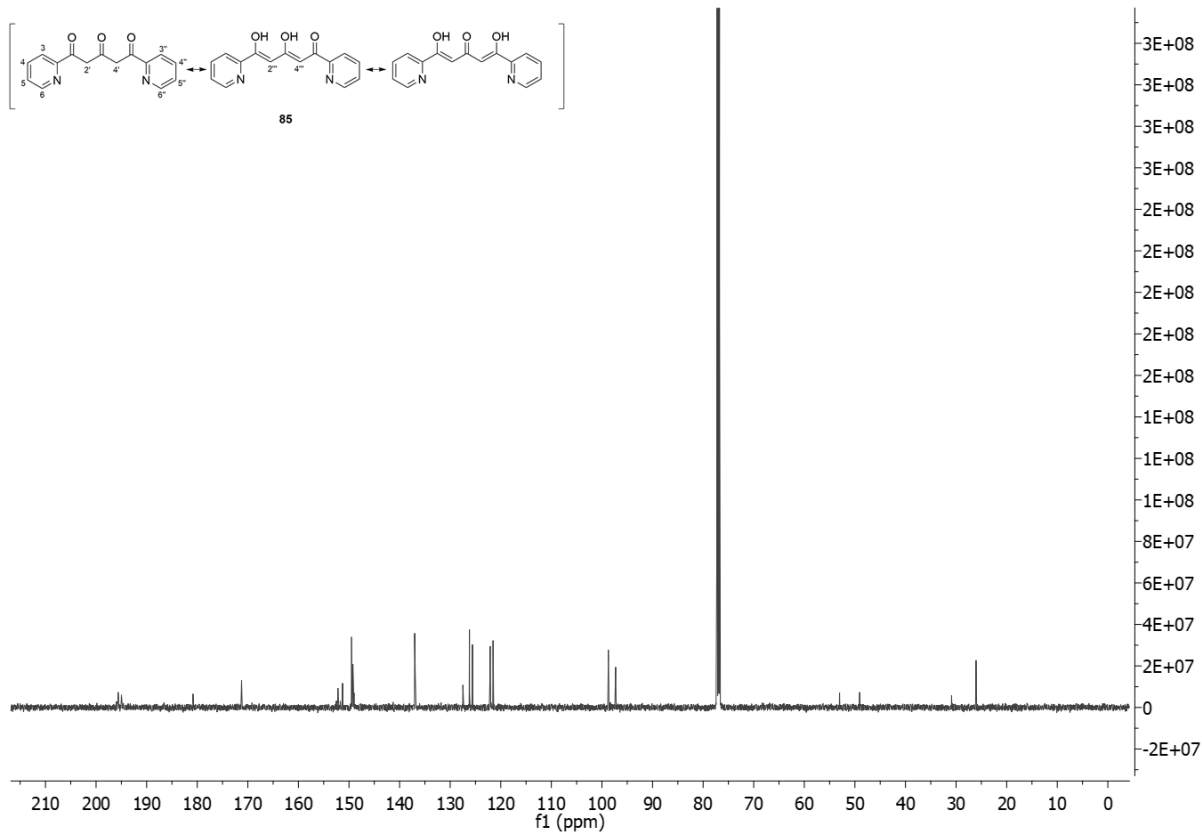
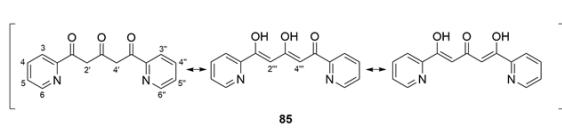
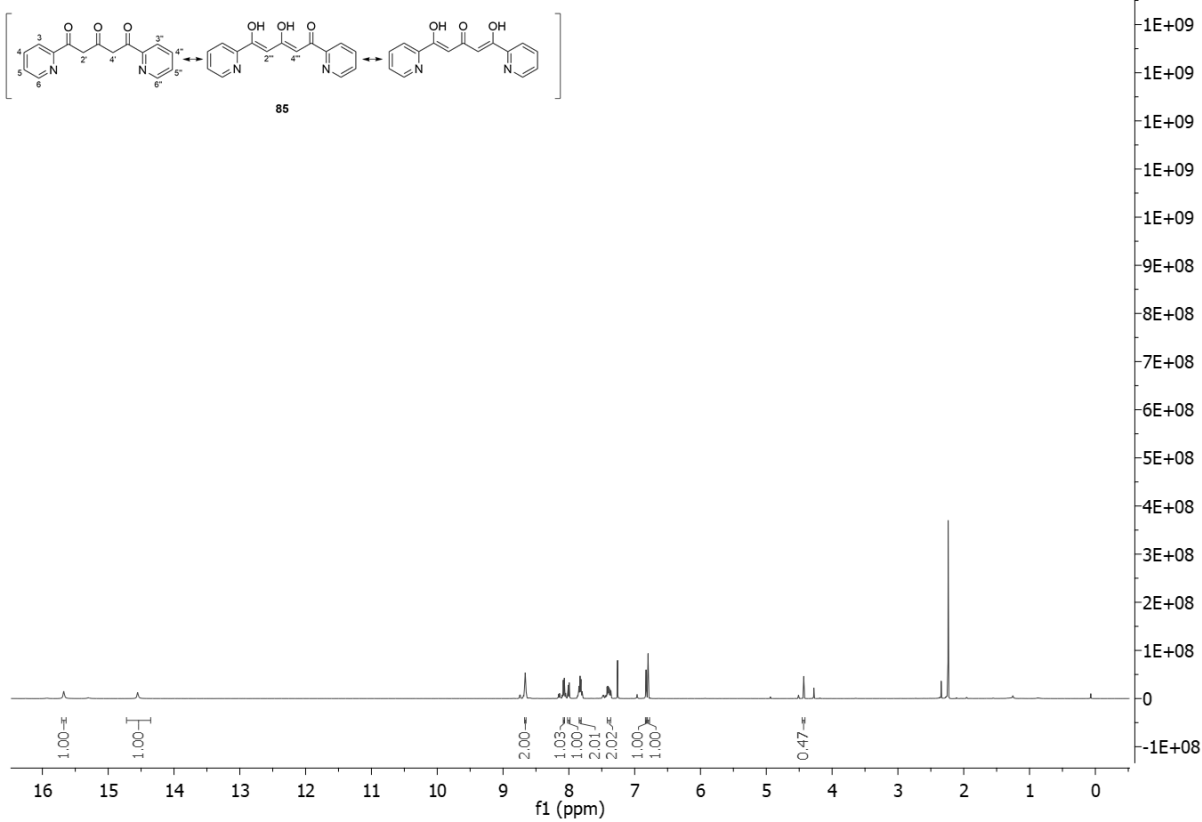
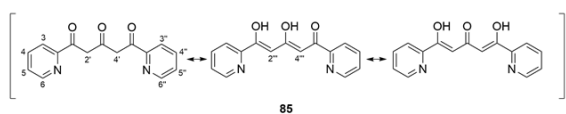
8 Tabellenverzeichnis

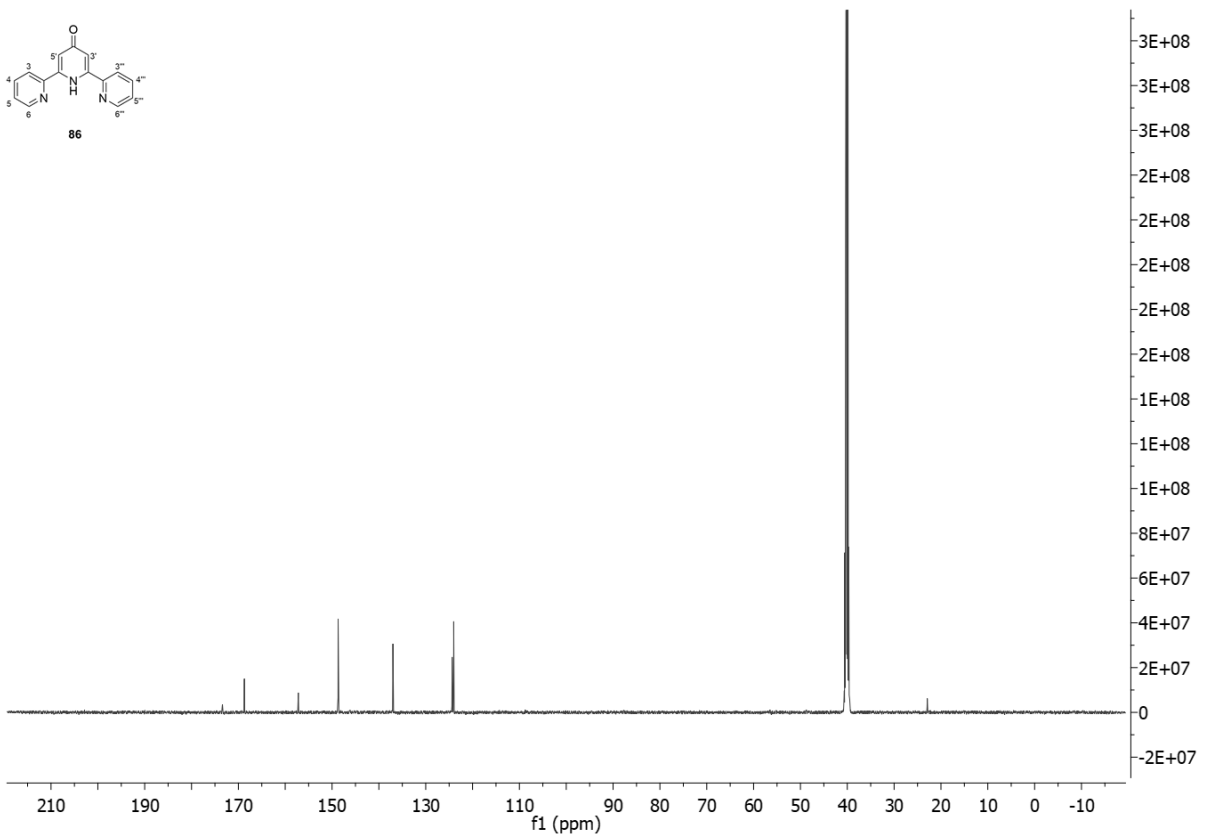
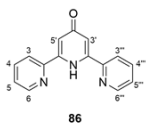
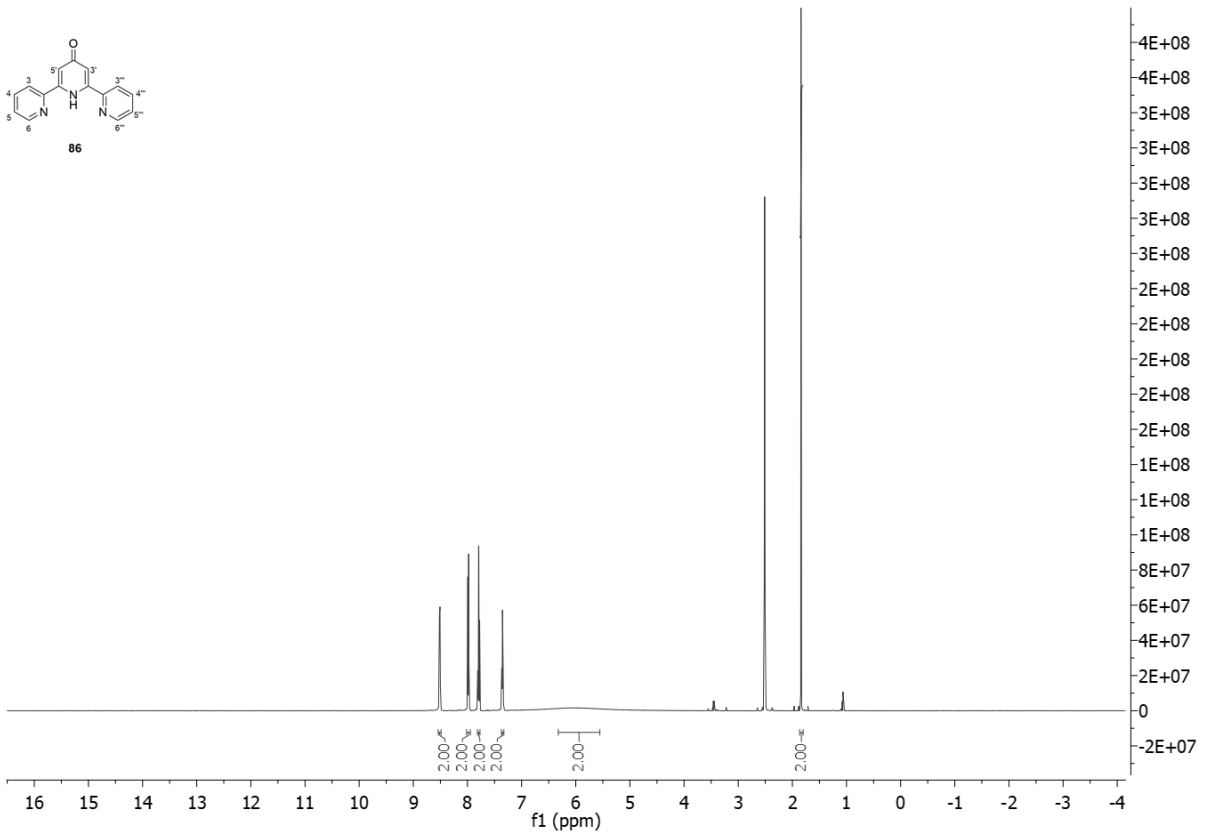
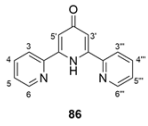
Tab. 2.1: Häufig verwendete Halbleiter mit erforderlicher Wellenlänge zur Überwindung der Bandlücke. ^[165,166]	37
Tab. 2.2: Eigenschaften der drei natürlich Vorkommenden Allotropen des Titandioxids. ^[183]	41
Tab. 3.1: Massenverlust der reinen Stoffe nach Behandlung bei 400 °C im Röhrenofen.	65
Tab. 3.2 Thermisch hergestellte Komposite (400°C).	70
Tab. 3.3: Bei 400 °C thermisch behandelte Referenz-Komposite.	71
Tab. 3.4: Nasschemisch und thermisch bei 400 °C hergestellte Komposite.	72
Tab. 3.5: Mechanisch hergestellte Hybridmaterialien.	79
Tab. 3.6: REM-EDX Flächenanalyse von B-Graphen/P25 51 .	81
Tab. 3.7: Bei 400 °C unter N ₂ -Atmosphäre hergestellte Kompositen.	85
Tab. 3.8: Bei 400 °C unter N ₂ -Atmosphäre hergestellte Kompositen.	95
Tab. 3.9: Lichteinfluss auf die Katalysatoren in der heterogenen Pinakol-Kupplung.	103
Tab. 3.10: Charakterisierung und Optimierung der Reaktivität.	106
Tab. 3.11: Reaktivität anhand der erhaltenen Ausbeuten der einzelnen Komponenten, in der heterogenen Reduktion von Benzaldehyd 65 .	107
Tab. 3.12: Kontrollreaktion zur Aktivität von Hum-GO 8 .	108
Tab. 3.13: Einfluss der Herstellungsmethode auf die photokatalytische Aktivität.	109
Tab. 3.14: Für den Katalysezyklus relevante Synthesergebnisse.	110
Tab. 3.15: Untersuchung der Aktivität unter Verwendung von unterschiedlichen Carbonyl-Derivaten.	113
Tab. 3.16: Reaktivität und Vergleich der Kompositen 49-55 .	115
Tab. 3.17: Reaktivität der reinen Materialien in der lichtabhängigen Pinakol-Kupplung.	116
Tab. 3.18: Hergestellte Terpyridin-Komplexe.	135
Tab. 3.19: Darstellung der neu hergestellten Palladium-Komplexe.	139
Tab. 3.20: Hergestellte GO-[M(terpy(C ₆ H ₄ NH ₂)) ₂] Komposite.	143
Tab. 3.21: Absorptionsverhalten der mit 4'-Aminobenzol-Terpyridin 91 erhaltenen Chelate.	151
Tab. 3.22: Photokatalytische Aktivität der Chelatkomplexe in der reduktiven Pinakol-Kupplung in Gegenwart von NBU ₃ und Acetonitril.	154
Tab. 3.23: Photokatalytische Aktivität der Chelatkomplexe in der Reduktion von Benzaldehyd 65 in Gegenwart von KOH und Isopropanol.	155

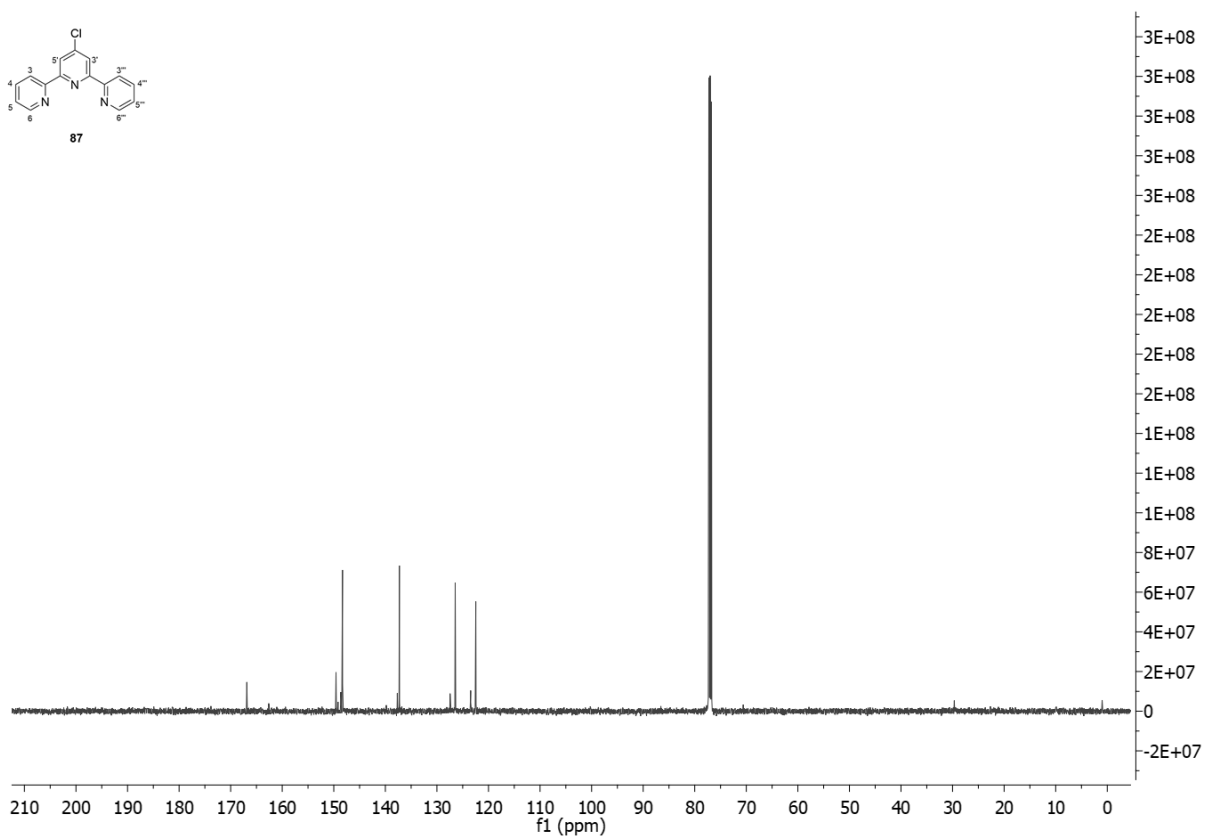
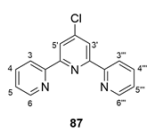
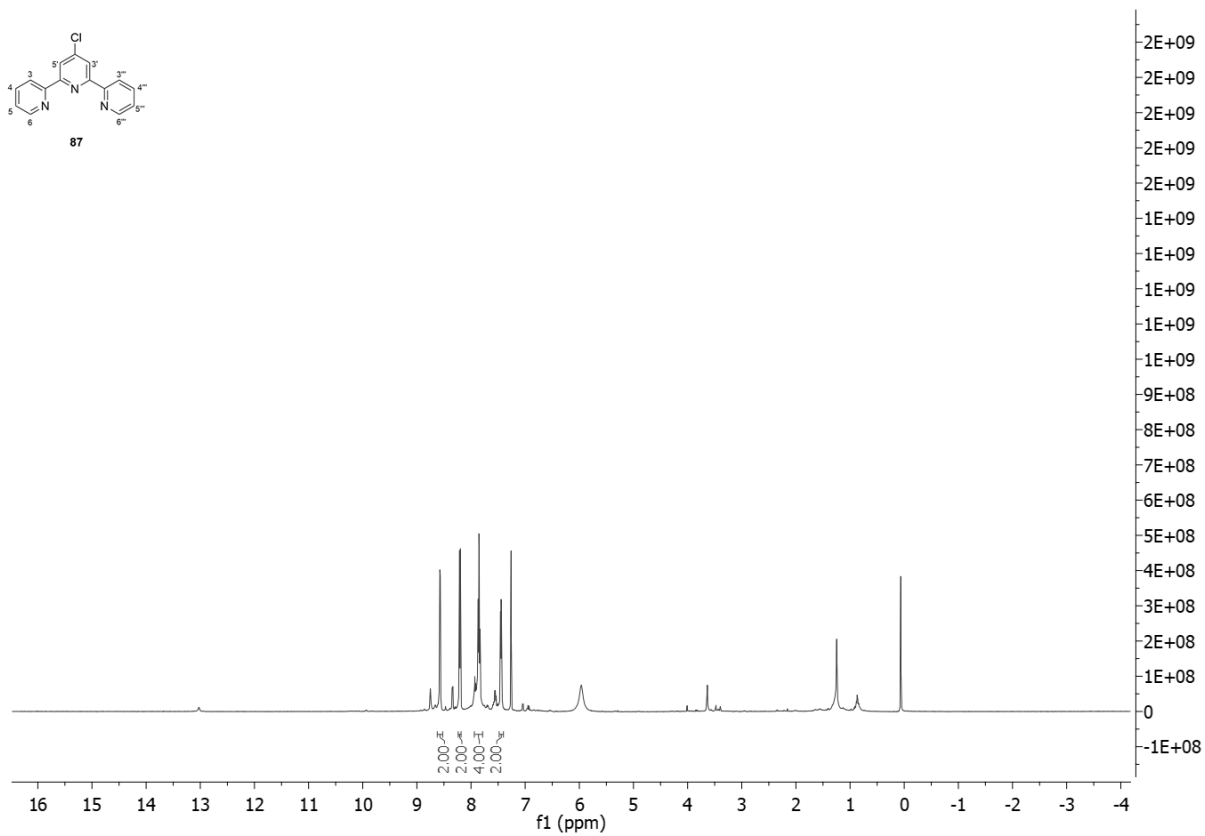
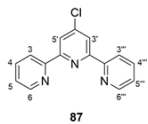
8. Tabellenverzeichnis

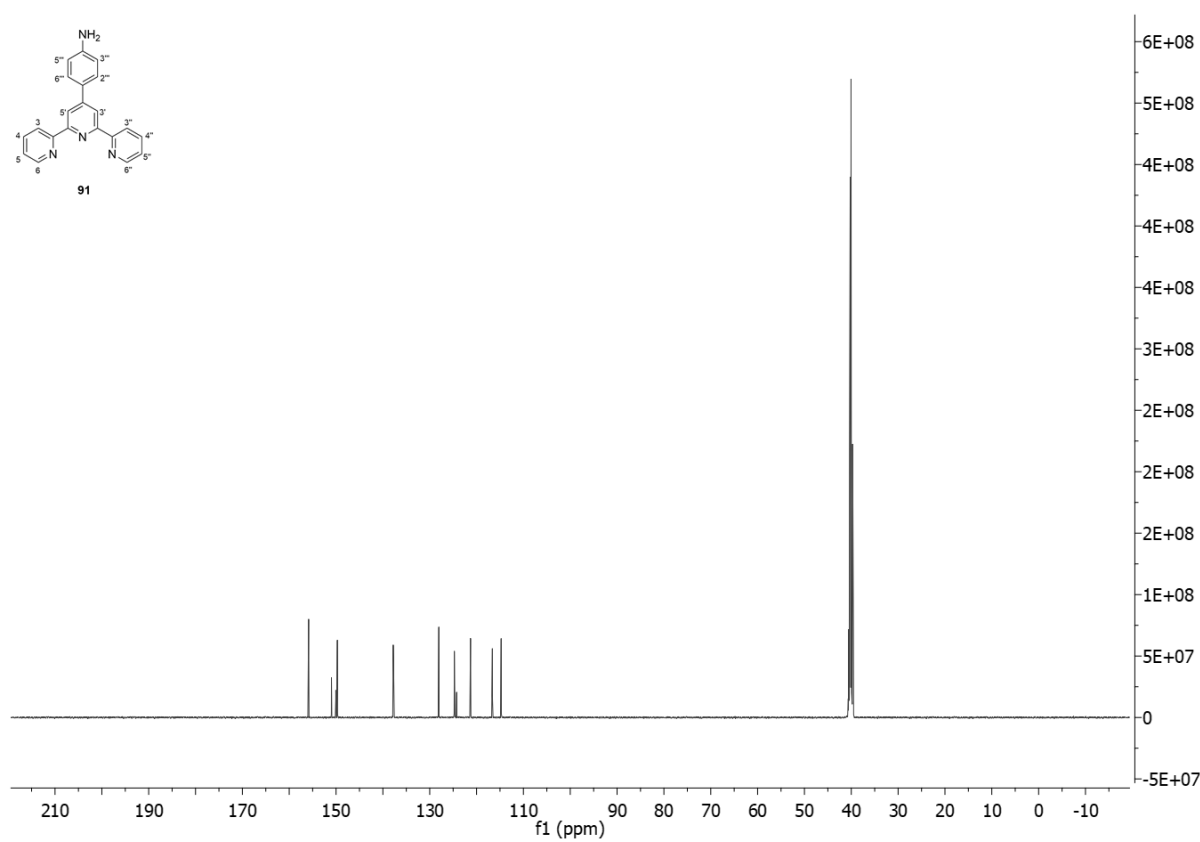
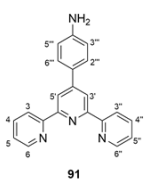
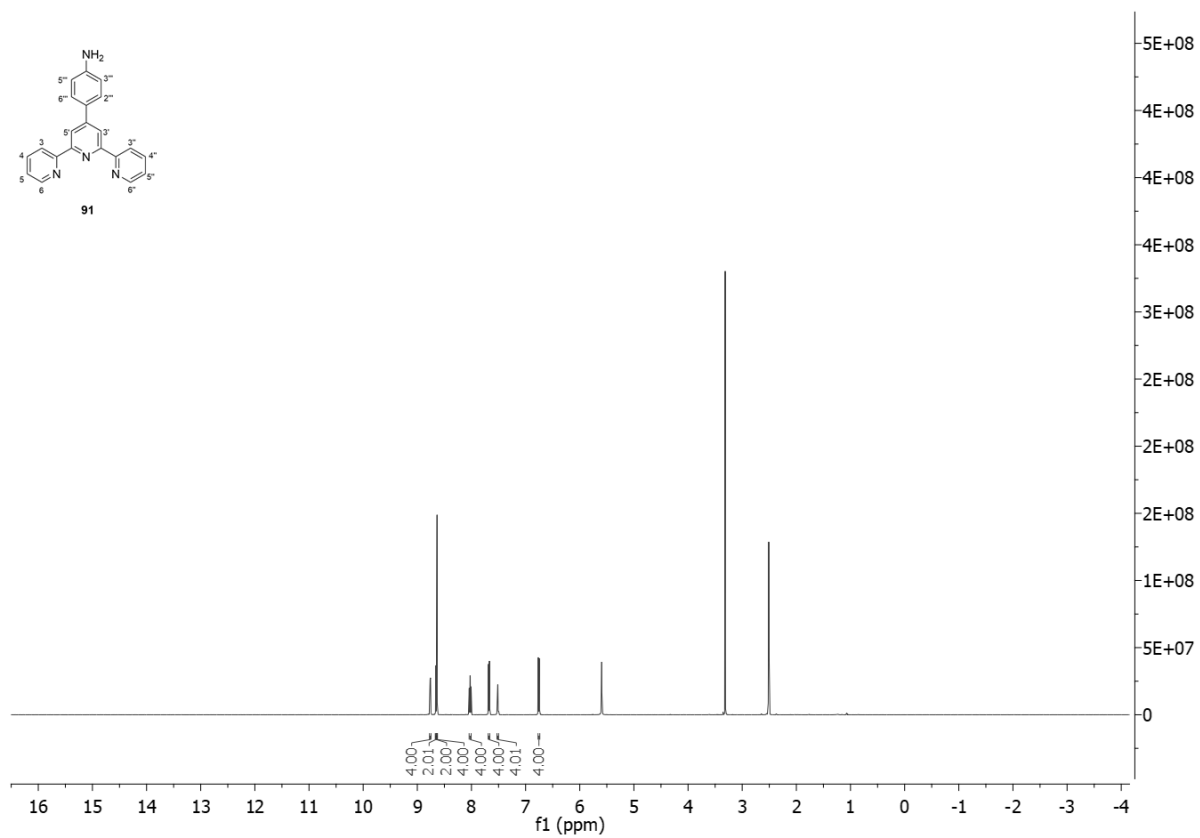
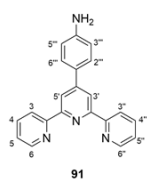
Tab. 3.24: Katalytische Aktivität von $[\text{Ru}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]^{2+}$ 111 .	156
Tab. 3.25: Optimierung der eingesetzten Lichtquelle. ^{a)}	162
Tab. 3.26: Untersuchung der Reaktionszeit.	163
Tab. 3.27: Untersuchung der Aktivität von 133 .	164
Tab. 3.28: Untersuchung der Reaktionskinetik.	165
Tab. 3.29: rel. Atom- % von drei untersuchten Punkten auf reisolierem Hum-GO- $[\text{Ru}(\text{terpy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2))_2]$ 133 .	166
Tab. 3.30: Reaktionsumfang unter Verwendung verschiedener Aryl- und Olefinderivate.	169
Tab. 3.31: Übertragung des Systems auf weitere Kupplungsreaktionen.	170
Tab. 5.1: Darstellung aller hergestellten Komposite.	185

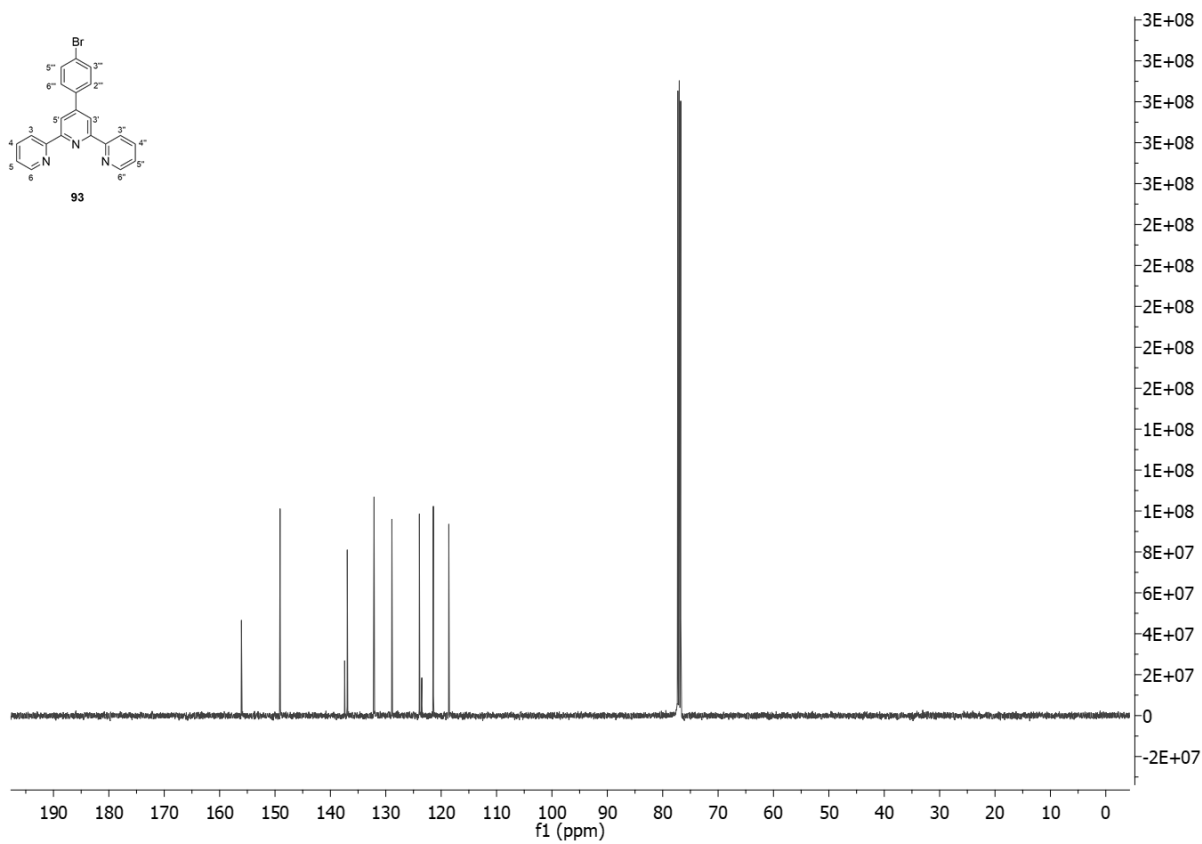
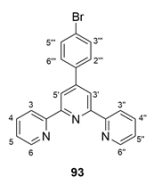
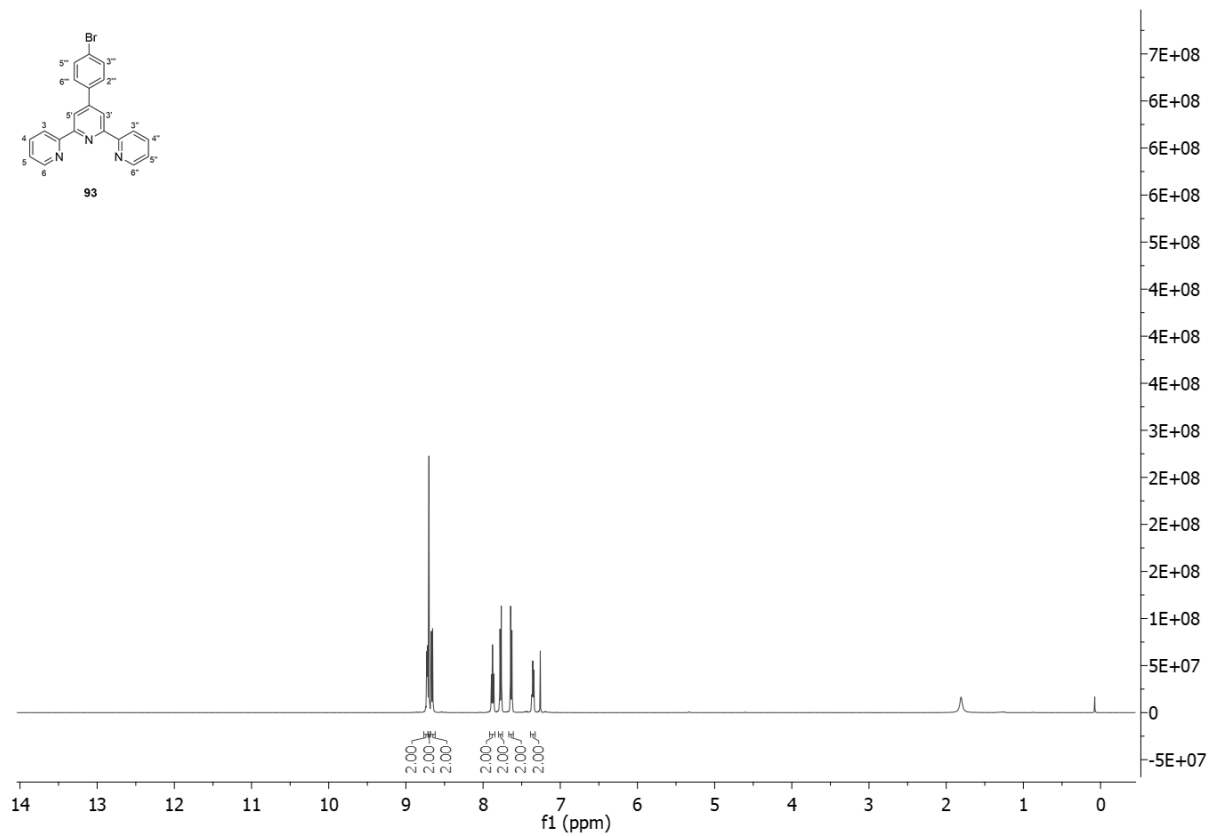
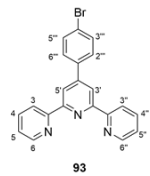
9 Anhang

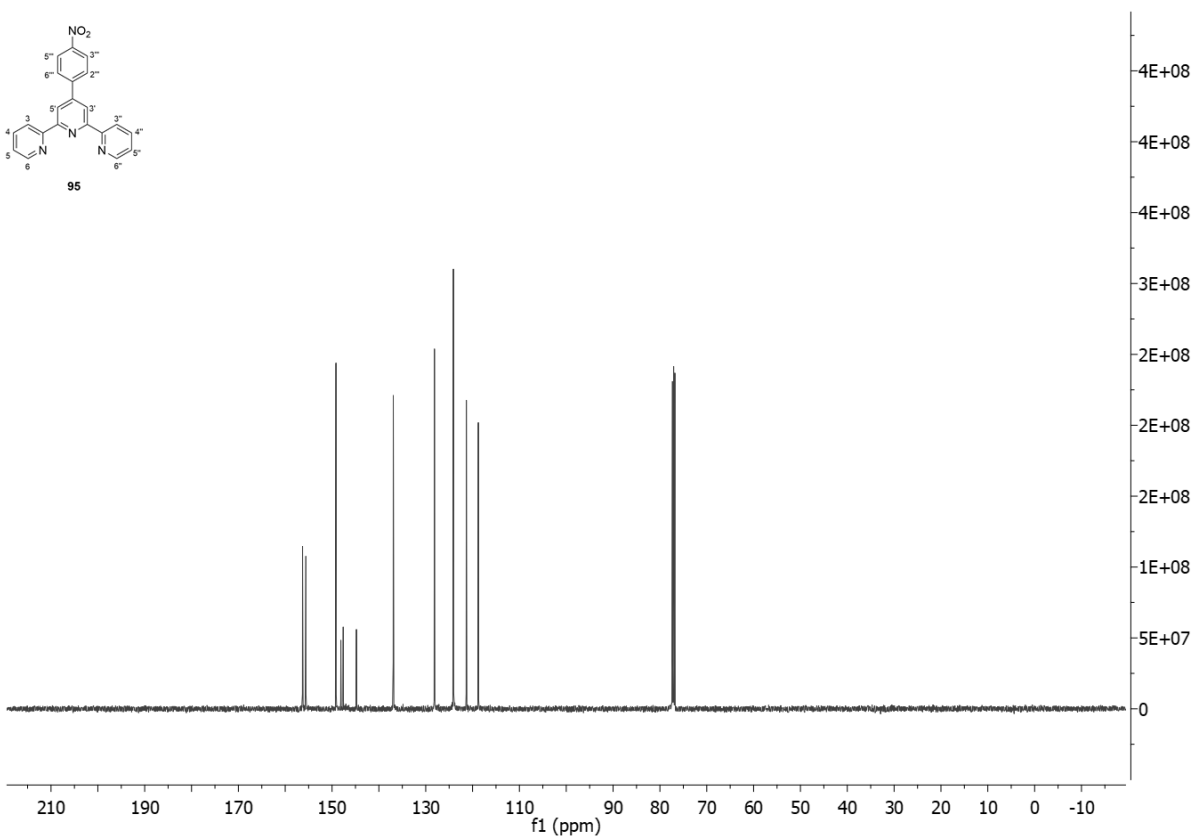
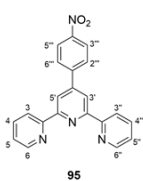
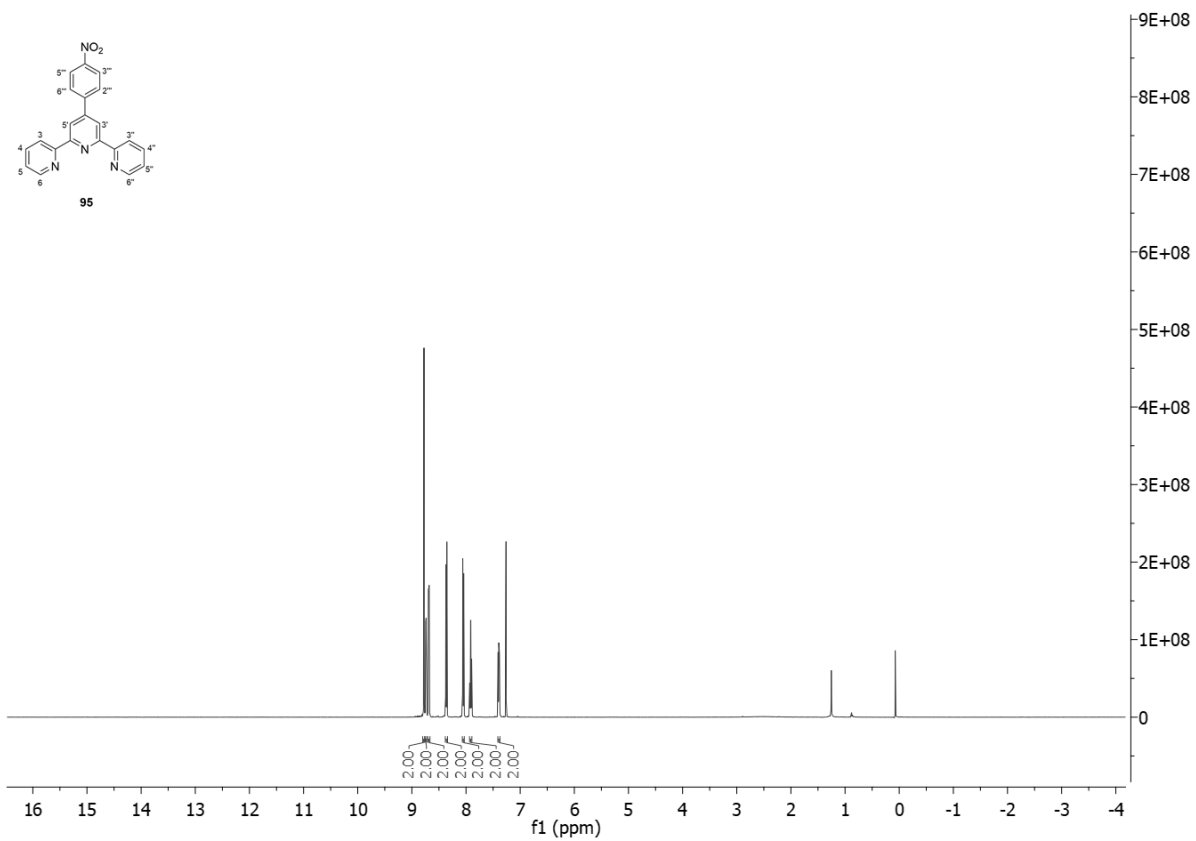
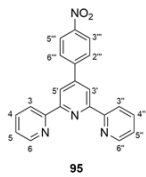


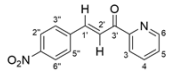




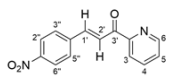
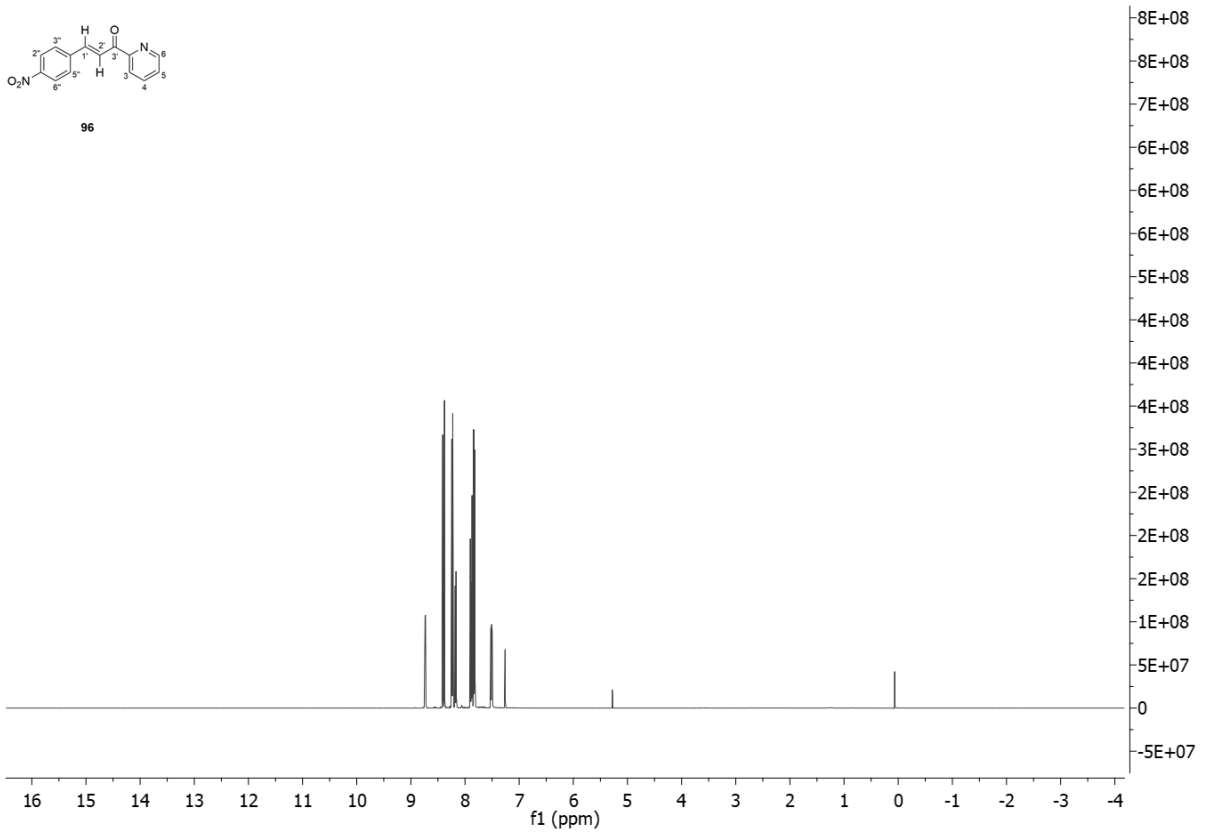








96



96

