

Entwicklung und Anwendungen der *in situ* Infrarotspektroskopie  
zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen  
in der homogenen Katalyse

Dissertation  
zur  
Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Rostock

vorgelegt von

Enrico Barsch, geb. am 03.10.1981 in Wismar

1. Gutachter:

Prof. Dr. Ralf Ludwig

Institut für Chemie, Physikalische und Theoretische Chemie

Universität Rostock

2. Gutachter

Prof. Dr. Armin Börner

Leibniz-Institut für Katalyse, Rostock

Datum der Einreichung: 24. Februar 2016

Datum der Verteidigung: 21. Juni 2016

---

## Danksagung

Während meiner Zeit am Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT) und der Universität Rostock durfte ich ganz unterschiedliche, aber immer ausgezeichnete Wissenschaftler kennenlernen und mit ihnen zusammenarbeiten. Ihre Unterstützung hat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und ich möchte gerne die Gelegenheit nutzen, um mich bei einigen von ihnen zu bedanken.

Mein erster Dank gilt meinem wissenschaftlichen Betreuer Prof. Dr. Ralf Ludwig, der mich in seinen Arbeitskreis aufgenommen und mir große Freiheit bei der Bearbeitung meines Themas eingeräumt hat. Mit bewundernswerter Energie lebt er täglich Offenheit gepaart mit Verantwortung gegenüber seinen Mitmenschen vor. Auch wenn man sich von Zeit zu Zeit ausgeglichene Redeanteile wünschte, ich habe die ungezwungenen Gespräche über Kunst, Politik und Königsblau immer genossen, viel gelernt und wurde dabei gleichzeitig über das aktuelle Geschehen der Fußballbundesliga auf dem Laufenden gehalten.

Prof. Dr. Armin Börner verdanke ich die Möglichkeit, am LIKAT zu arbeiten. Ich durfte nicht nur seine Laboratorien und Büroräume nutzen, und damit in den Genuss der Ressourcen dieses tollen Institutes kommen, er hat sich von Beginn an um eine gute Integration in seinen Arbeitskreis bemüht und ich bin dankbar für die Teilnahme an den Seminaren der Arbeitsgruppe und den sich anschließenden gemeinsamen Abendveranstaltungen, an die ich mit Freude zurückdenke.

Herzlich möchte ich mich bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Ludwig bedanken. Atmosphärische Höhepunkte innerhalb der Gruppe waren für mich jeweils die Workshops in Bad Malente. Ein ganz besonderer Dank gilt Anika Wilhelms und Anne-Katrin Hallmann, die als Laborantinnen mit hoher Kompetenz und großem Einsatz alle Hindernisse aus dem Weg räumen, die Konzentration auf Wissenschaft ermöglichen und ganz nebenbei noch in der Lage sind, die alltäglichen Dinge der Arbeitsgruppe perfekt zu managen.

Ein großer Dank geht an die Kooperationspartner am LIKAT, mit denen ich verschiedene wissenschaftliche Projekte bearbeitet habe. Dr. Detlef Selent, Dr. Christoph Kubis, Dr. Henrik Junge, Dr. Dörthe Mellmann, Dr. Felix Gärtner und Alonso Rosa-Hernández sei an dieser Stelle explizit gedankt. Von den spannenden Fragestellungen und den interessanten Diskussionen hat meine Arbeit sehr profitiert. Außerdem möchte ich Prof. Dr. Matthias Bauer für die großartige Erfahrung an den Synchrotronen in Karlsruhe und Grenoble danken.

Zuletzt gilt meine Dankbarkeit guten und alten Freunden: Antje, Andreas, Florian und Mathias. Ebenso danke ich Jens, der mich in den zurückliegenden Jahren intensiv begleitet hat.





---

## Erklärung

Ich gebe hiermit folgende Erklärung ab:

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsverfahren ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.
2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.
3. Ich habe ein Verfahren zur Erlangung des Doktorgrades bisher weder an der Universität Rostock noch an einer anderen wissenschaftlichen Einrichtung beantragt. Die vorliegende Dissertation wurde bisher weder im Ausland noch im Inland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Enrico Barsch  
Rostock, den 24. Februar 2016



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>V</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>VII</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>XIII</b>
<b>1. Einführung</b> .....	<b>1</b>
1.1. Katalyse – Bedeutung und Prinzip.....	1
1.2. Reaktionsmechanismen in der homogenen Katalyse.....	3
1.2.1. Liganden-Austauschreaktionen – Dissoziativer und Assoziativer Mechanismus.....	3
1.2.2. Oxidative Addition und Reduktive Eliminierung .....	4
1.2.3. Migratorische Insertion und Eliminierung .....	5
1.3. Katalyse – ein kinetisches Phänomen .....	6
1.4. <i>In situ</i> Spektroskopie in der homogenen Katalyse.....	8
1.4.1. <i>In situ</i> Infrarotspektroskopie .....	9
1.4.2. Messungen in Transmission oder Reflexion .....	11
1.4.3. Schnelle Reaktionen – Step-Scan und Rapid-Scan Methode.....	13
1.5. Zielstellung und Aufbau der Arbeit .....	14
<b>2. Methodik</b> .....	<b>15</b>
2.1. Experimenteller Aufbau der verwendeten Apparaturen .....	16
2.1.1. Aufbau der Apparatur zur Durchführung von Hochdruckmessungen .....	16
2.1.2. Aufbau der Apparatur mit simultaner Gasmessung .....	17
2.1.3. Aufbau der Stopped-Flow Apparatur.....	17
2.2. Algorithmenbasierte Analyse spektroskopischer Daten .....	18
2.2.1. Faktoranalyse mit Hilfe des Programmpakets Pure-Component-Deconvolution (PCD).....	19
2.3. DFT-Rechnungen zur Interpretation von Infrarotspektren .....	21
<b>3. Präformierungsverhalten und Katalysatorverlust am Beispiel eines     Hydroformylierungskatalysators</b> .....	<b>22</b>
3.1. Hydroformylierung .....	23
3.2. Die unmodifizierte Rhodiumkatalyse – Reaktionsverhalten von Rh(acac)(CO) <sub>2</sub> in Abwesenheit von Phosphorliganden.....	24
3.3. Die Präformierung mit Rh(acac)(CO) <sub>2</sub> in Anwesenheit eines	

---

monodentaten Phosphitliganden .....	27
3.4. Die Präformierung von $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ in Anwesenheit eines bidentaten Phosphitliganden .....	29
<b>4. Lösungsmittelleffekte auf die Struktur eines selbstaufbauenden Katalysators und die Selektivität einer asymmetrischen Hydrierung.....</b>	<b>31</b>
4.1. Ergebnisse der asymmetrischen Hydrierung.....	32
4.2. Struktur-Selektivitäts Beziehung des Katalysators .....	33
<b>5. Mechanistische Untersuchungen zur Freisetzung von Wasserstoff aus chemischen Speichern.....</b>	<b>36</b>
5.1. Die Energiekrise und das Konzept einer nachhaltigen Wasserstoffökonomie.....	36
5.1.1. Technologien zur Speicherung von Wasserstoff.....	37
5.2. Die reversible Umwandlung von Wasserstoff und Kohlendioxid zu Ameisensäure .....	39
5.2.1. Die Hydrierung von $\text{CO}_2$ zu Ameisensäure.....	39
5.2.2. Die Freisetzung von Wasserstoff aus Ameisensäure.....	40
5.3. Ameisensäurespaltung mit dem Katalysatorsystem $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ .....	42
5.3.1. Die Identifikation intermediärer Eisenformiate.....	44
5.3.2. Die Korrelation von Katalysatorstruktur und Aktivität.....	46
5.3.3. Kinetische Untersuchungen der Ameisensäurespaltung mittels Stopped-Flow Infrarotspektroskopie .....	48
5.3.3.1. Bestimmung der Konzentrationen der einzelnen Spezies .....	48
5.3.3.2. Beschreibung der Konzentrationsverläufe der Spezies und die Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes .....	50
5.3.3.3. Bestimmung der Reaktionsordnung in Bezug auf das Eisen sowie der Geschwindigkeitskonstanten der $\beta$ -Hydrid Eliminierung.....	51
5.3.3.4. Bestimmung der Formierungsgeschwindigkeit des aktiven Katalysators .....	53
5.3.4. Zusammenfassung der Erkenntnisse zum Reaktionsmechanismus der $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ katalysierten Ameisensäurespaltung.....	55
5.4. Ameisensäurespaltung mit $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{benzen})_2$ und dppe .....	57
5.4.1. Die Präformierung des Katalysators.....	57
5.4.2. Stopped-Flow infrarotspektroskopische Untersuchung der Ruthenium katalysierten Ameisensäurespaltung.....	58
5.4.2. Zusammenfassung der wesentlichen Erkenntnisse zum Reaktions- mechanismus der Ruthenium katalysierten Ameisensäure-spaltung.....	63

---

<b>6. Die photokatalytische Wasserspaltung</b>	<b>64</b>
6.1 Die Aufteilung in Halbreaktionen und das untersuchte homogene Katalysatorsystem zur Wasserreduktion	64
6.2 Ergebnisse der photokatalytischen Wasserreduktion mit $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{PF}_6]$ und Eisencarbonylen	66
6.2.1 Katalytische Aktivität in Abhängigkeit des verwendeten Wasserreduktionskatalysators	66
6.2.2 Einfluss monodentater Phosphorliganden auf die Aktivität	67
6.3 Mechanistische Untersuchungen zur Wasserreduktion	68
6.3.1 Untersuchung zum Reaktionsverhalten des Präkursors $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ im Lösungsmittelgemisch mittels Stopped-Flow Infrarotspektroskopie	68
6.3.2 Identifizierung der aktiven Spezies unter den Bedingungen der photokatalytischen Wasserreduktion	71
6.3.3 Katalysatorintermediate bei Verwendung anderer Metallpräkursoren	75
6.3.4 Das Reaktionsverhalten des Wasserreduktionskatalysators in Anwesenheit eines monodentaten Phosphanliganden	76
6.4 Zusammenfassung der mechanistischen Erkenntnisse der photokatalytischen Wasserreduktion	79
<b>7. Die photokatalytische Reduktion von <math>\text{CO}_2</math></b>	<b>80</b>
7.1 Homogene Katalysatorsysteme zur Reduktion von $\text{CO}_2$	80
7.2 Die photokatalytische Reduktion von $\text{CO}_2$ mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	82
7.2.1 Das Katalysatorscreening und die Identifizierung der optimalen Reaktionsparameter	82
7.2.2 <i>In situ</i> infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Wirkungsweise des eisenbasierten Reduktionskatalysators	84
7.2.3 Zusammenfassung der Erkenntnisse der mechanistischen Untersuchungen	88
7.3 Die photokatalytische Reduktion von $\text{CO}_2$ mit einem Eisen-Cyclopentadienon-Komplex	89
7.3.1 Das Katalysatorsystem und die Aktivität der $\text{CO}_2$ -Photoreduktion in Abhängigkeit der eingesetzten Liganden	89
7.3.2 Spektroskopische Untersuchungen zur Wirkungsweise des Reduktionskatalysators	90

---

7.3.3 Zusammenfassung des Mechanismus der photokatalysierten Reduktion von CO <sub>2</sub> mit einem Eisen-Cyclopentadienon-Komplex .....	93
<b>8. Zusammenfassung .....</b>	<b>94</b>
<b>9. Anhang .....</b>	<b>99</b>
A.1 Elementarreaktionen am Beispiel des Wilkinson-Mechanismus .....	99
A.2 Die Präformierung von HRh(1)(CO) <sub>3</sub> als Funktion der Temperatur, des Drucks und der Ligandenkonzentration .....	100
A.3 Vollständige Liste der Ergebnisse der asymmetrischen Hydrierung .....	103
A.5 Detaillierte Diskussion der β-Hydrid Eliminierung der aktiven Katalysatorspezies. ...	105
A.6 Ergebnisse der NMR-Untersuchungen zur Ruthenium katalysierten Ameisensäurespaltung .....	107
A.7 Stopped-Flow Experiment zur Ru-katalysierten Ameisensäurespaltung ohne Amin ...	108
A.8 Stopped-Flow IR-Untersuchung der Ruthenium katalysierten Ameisensäurespaltung in Anwesenheit von Dimethyloctylamin.....	109
A.9 Katalysatorscreening, experimentelle Details der photokatalytischen Wasserreduktion und Untersuchungen zur Abhängigkeit der Aktivität von der Lösungsmittelzusammensetzung .....	110
A.10 TON des WRC in Abhängigkeit verschiedener monodentater Phosphorliganden und der Einfluss des Eisen-zu-Ligand Verhältnisses für Ligand 2 .....	111
A.11 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Abbaureaktion von [Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ] <sup>-</sup> .....	112
A.12 Einfluss verschiedener Liganden auf die Eisen katalysierte Photoreduktion von CO <sub>2</sub> . ...	113
A.13 Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Eisen katalysierte Photoreduktion von CO <sub>2</sub> .....	114
A.14 CO <sub>2</sub> -Photoreduktion mit Ir PS und Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> .....	115
A.15 Katalytische Aktivität der CO <sub>2</sub> -Photoreduktion in Abhängigkeit der Art des Eisen-Cyclopentadienon-Komplexes .....	116
A.16 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der photoinduzierten Decarbonylierung von (1) .....	117
A.17 Absorptionsspektren der photokatalytischen CO <sub>2</sub> -Reduktion mit einem Eisen-Cyclopentadienon-Komplex als RC .....	118
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>119</b>

---

## Abkürzungsverzeichnis

6-31G*, 6-31+G*	Split-valence-Basisätze
acac	Acetylacetonat
AFC	Alkaline fuel cell
ATR	Attenuated total reflection
B3LYP	Becke-3-Term-Lee-Yang-Parr Dichtefunktional
B3PW91	Becke-3-Perdew-Wang-91 Dichtefunktional
bpy	Bipyridin
COD	Cyclooctadien
COT	Cyclooctatetraen
Cp	Cyclopentadien
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dme	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMOA	Dimethyl(octyl)amin
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
DRIFTS	Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy
ee	Enantiomeric excess
EPR	Electron paramagnetic resonance
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure
FIR	Fernes Infrarot
FTIR	Fourier transform infrared
GC	Gaschromatographie
HPLC	High-performance liquid chromatography
IL	Ionic Liquid
IR	Infrarot
LM	Lösungsmittel
LOHC	Liquid organic hydrogen carriers
MCFC	Molten carbonate fuel cell

---

MCT	Mercury cadmium telluride
MeOH	Methanol
MIR	Mittleres Infrarot
MOF	Metal-organic framework
MRI	Magnetic resonance imaging
NEC	N-Ethylcarbazol
NIR	Nahes Infrarot
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Nuclear magnetic resonance
OAc	Acetat
PAFC	Phosphoric acid fuel cell
PAT	Process analytical technology
PCA	Principal component analysis
PCD	Pure component deconvolution
PEM	Proton exchange membrane
PP <sub>3</sub>	Tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]phosphan
PPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphan
PPN	Bis(triphenylphosphan)-iminium
ppy	2-Phenylpyridin
PS	Photosensitizer
RC	Reduktionskatalysator
RWGS	Reverse water gas shift reaction
SCRF	Self-Consistent reaction field
S <sub>N</sub>	Nukleophile Substitution
SOFC	Solid oxide fuel cell
SR	Sacrificial Reductant
TEA	Triethylamin
TEOA	Triethanolamin
TFE	2,2,2-Trifluorethanol
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turnover frequency
TON	Turnover number
UV-vis	Ultraviolet and visible
WGS	Water gas shift reaction
WRC	Water reduction catalyst



---

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Das Schema der Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff sowie die entsprechende freie molare Standardreaktionsenthalpie. ....	1
Abbildung 1.2: Ligandenaustausch nach dissoziativem Mechanismus. ....	3
Abbildung 1.3: Ligandenaustausch nach assoziativem Mechanismus. ....	4
Abbildung 1.4: Das Schema einer oxidativen Addition und einer reduktiven Eliminierung. ....	4
Abbildung 1.5: Schema der 1,1- (oben) und 1,2-migratorischen Insertion (unten). ....	5
Abbildung 1.6: Schema der $\pi$ -Hydrid-Eliminierung. ....	5
Abbildung 1.7: Schema eines Reaktionsmechanismus nach Michaelis-Menten. ....	6
Abbildung 1.8: Schemata der Energie-Reaktions-Diagramme einfacher Grenzfälle der Michaelis-Menten-Kinetik für $K_M \ll [S]$ (links) und $K_M \gg S$ (rechts). <sup>17</sup> ....	7
Abbildung 2.1: Foto und schematische Darstellung der <i>in situ</i> Hochdruck-Spektroskopie. ....	16
Abbildung 2.2: Foto und schematische Darstellung der <i>in situ</i> Spektroskopie mit simultaner Gasmessung. ....	17
Abbildung 2.3: Foto und schematische Darstellung der Stopped-Flow IR-Spektroskopie. ....	18
Abbildung 3.1: Schema der Hydroformylierung. ....	23
Abbildung 3.2: Absorptionsmatrix (oben), rekonstruierte Reinspektren (links) und Konzentrationsverläufe (rechts) der Umwandlung von $Rh(acac)(CO)_2$ . ....	24
Abbildung 3.3: Absorptionsmatrix (oben) und Konzentrationsverläufe (links) der Umwandlung von $Rh(acac)(CO)_2$ . Die ersten Differenzspektren dieses Experimentes (rechts) zeigen den intensivsten Beitrag von $HRh(CO)_4$ bei $2040\text{ cm}^{-1}$ . ....	25
Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Reaktionsverhaltens von $Rh(acac)(CO)_2$ in Abwesenheit von Phosphorliganden unter Hydroformylierungsbedingungen. ....	26
Abbildung 3.5: Der verwendete Phosphorligand (1) und das Reaktionsschema der Formierung des aktiven Katalysators $HRh(1)(CO)_3$ aus $Rh(acac)(CO)_2$ . ....	27
Abbildung 3.6: Infrarotspektren (links) und Konzentrationsverläufe (rechts) der Bildung von $HRh(1)(CO)_3$ aus $Rh(acac)(CO)_2$ in Cyclohexan. ....	27
Abbildung 3.7: Reversible Bildung von $Rh_6(CO)_{16}$ durch sukzessive Injektion von $Rh(acac)(CO)_2$ und die Auflösung der Cluster durch Zugabe von Ligandlösung. ....	28
Abbildung 3.8: Der verwendete bidentate Phosphitligand (2) (links) und das Reaktionsschema der Formierung des aktiven Katalysators $HRh(2)(CO)_2$ aus $Rh(acac)(CO)_2$ . ....	29
Abbildung 3.9: Infrarotspektren (links) und Konzentrationsverläufe (rechts) der Bildung von $HRh(2)(CO)_2$ aus $Rh(acac)(CO)_2$ . ....	29
Abbildung 3.10: Struktur des bis-äquatorialen Komplexes $HRh(2)(CO)_2$ . ....	30

Abbildung 3.11: Bildung von $\text{HRh}(2)(\text{CO})_2$ aus $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ und anschließende Formierung von $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ und $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ durch erneute Rhodiuminjektion. ....	30
Abbildung 4.1: Schema und Reaktionsbedingungen der asymmetrischen Hydrierung. <sup>96</sup> .....	32
Abbildung 4.2: IR-Spektren des freien Liganden (3) und $[\text{Rh}(\text{COD})(3)_2]\text{BF}_4$ in $\text{CHCl}_3$ bei 25 °C sowie ein theoretisches Spektrum (B3LYP/6-31+G*) des wasserstoffbrückengebunden Dimers von (5a) und (5b) (gestrichelt). <sup>96</sup> .....	33
Abbildung 4.3: IR-Spektren des freien Liganden (3) und $[\text{Rh}(\text{COD})(3)_2]\text{BF}_4$ in MeOH und TFE (links). IR-Spektren von $[\text{Rh}(\text{COD})(3)_2]\text{BF}_4$ in MeOH, TFE und ihren Mischungen (rechts) .....	34
Abbildung 4.4: Schema der Selbstausrichtung von zwei monodentaten 6-Phosphino-2-Pyridon Liganden an Rhodium in Abhängigkeit des Lösungsmittels. <sup>96</sup> .....	35
Abbildung 5.2: Technologien zur Wasserstoffspeicherung in schematischer Übersicht. ....	38
Abbildung 5.3: Relevante Reaktionsgleichgewichte bei der Dehydrierung von Ameisensäure. ...	39
Abbildung 5.4: Freie Standard-Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der Hydrierung von $\text{CO}_2$ zu Ameisensäure. <sup>126e</sup> .....	40
Abbildung 5.5: Katalysatorkomplexe mit den höchsten bekannten Aktivitäten bei der Dehydrierung von Ameisensäure. <sup>132a, 155-157</sup> .....	41
Abbildung 5.6: Tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]phosphan ( $\text{PP}_3$ ) sowie der katalytisch aktive Eisenkatalysator $[\text{FeH}(\text{PP}_3)]^+$ .....	42
Abbildung 5.7: Auswahl getesteter mono- und polydentater Phosphor- und Stickstoffliganden. <sup>113</sup> .....	43
Abbildung 5.8: Gemessene Gasentwicklung eines Dehydrierungsexperimentes unter Standardbedingungen. <sup>113</sup> .....	43
Abbildung 5.9: Observable Spezies der durchgeführten <i>in situ</i> IR-Untersuchungen, eingesetzter Präkursor: $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . ....	44
Abbildung 5.10: $\text{Fe}^{\text{II}}-(\square^1\text{-Formiat})$ -Spezies im Lösungsmittel THF ohne $\text{PP}_3$ . ....	45
Abbildung 5.11: Experimentelle Spektren der Umwandlung der $\square^1$ -koordinierten Formiate in den katalytisch aktiven Komplex $[\text{Fe}(\square^2\text{-OOCH})(\text{PP}_3)]^+$ (links) sowie die unterstützenden DFT-berechneten Spektren (rechts).....	45
Abbildung 5.12: Korrelation zwischen Dehydrierungsaktivität und $[\text{Fe}(\eta^2\text{-OOCH})(\text{PP}_3)]^+$ . ....	46
Abbildung 5.13: Katalysatordeaktivierung durch Zugabe von NaCl. ....	47
Abbildung 5.14: Dehydrierungsexperiment mit $\text{Fe}(\text{acac})_2$ als Präkursor. ....	47
Abbildung 5.15: Bildung des katalytisch aktiven Eisenformiats. ....	48
Abbildung 5.16: Differenzspektren eines Stopped-Flow Experimentes. ....	48
Abbildung 5.17: Kalibrierreihe für Ameisensäure (links) sowie für das katalytisch aktive Eisenformiat (rechts) bei 25 °C. ....	49
Abbildung 5.18: Konzentrationsverläufe der drei Observablen einer Dehydrierung von Ameisensäure.....	50

Abbildung 5.19: CO <sub>2</sub> -Entwicklung bei geringen (links) und bei hohen Konzentrationen (rechts) von Ameisensäure. ....	51
Abbildung 5.20: Vereinfachtes Schema der $\beta$ -Hydrid-Eliminierung und CO <sub>2</sub> -Freisetzung aus Eisenformiat (2) mit der Geschwindigkeitskonstante $k_1$ . ....	51
Abbildung 5.21: CO <sub>2</sub> -Verläufe in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration. ....	52
Abbildung 5.22: Bestimmung Geschwindigkeitskonstante $k_1$ . ....	52
Abbildung 5.23: Bildung des katalytisch aktiven Eisenformiats (2) mit der Geschwindigkeit $k_0$ . 53	
Abbildung 5.24: Konzentrationsverlauf des Eisenformiats (2) während der untersuchten Präformierungsreaktion, ausgehend von Fe(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O als Präkursor für verschiedene Ameisensäurekonzentrationen (links), die linearisierte Auftragung zur Bestimmung von $k_0$ für ein Experiment mit 5 mmol·l <sup>-1</sup> HCOOH (rechts). ....	54
Abbildung 5.25: Schematische Zusammenfassung der untersuchten Dehydrierungs- und Deaktivierungspfade des Katalysatorsystems Fe(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O / PP <sub>3</sub> . <sup>113</sup> ....	55
Abbildung 5.26: Formierungsreaktion des aktiven Katalysators aus Ru <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> (dppe) <sub>2</sub> . ....	57
Abbildung 5.27: Beobachtete Ru-H-Schwingungen von RuH <sub>2</sub> (dppe) <sub>2</sub> in THF und der protonierten Spezies in reiner Ameisensäure. ....	58
Abbildung 5.28: Ausgewählte Differenzspektren der Dehydrierung von Ameisensäure mit RuH <sub>2</sub> (DPPE) <sub>2</sub> . ....	59
Abbildung 5.29: Konzentrationsverläufe der mittels <i>in situ</i> Infrarotspektroskopie observablen Spezies während der Dehydrierung von Ameisensäure mit RuH <sub>2</sub> (dppe) <sub>2</sub> . ....	59
Abbildung 5.30: $\nu(\text{C=O})$ -Streckschwingung von reiner Ameisensäure in THF (schwarzes Spektrum) und in Anwesenheit von 1,1 Äquivalenten Amin (DMOA) (rotes Spektrum). ...	60
Abbildung 5.31: Vergleich der Dehydrierungsaktivität bei 25 °C in Abhängigkeit der Ameisensäurekonzentration sowie der Einfluss des Dimethyloctylamins für verdünnte Substratlösungen. ....	61
Abbildung 5.32: Substratabhängigkeit der Dehydrierungsaktivität in Gegenwart von DMOA. ...	62
Abbildung 5.33: Dehydrierungsaktivität in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration. ....	62
Abbildung 5.34: Reaktionsschema der Ruthenium-katalysierten Dehydrierung von Ameisensäure. ....	63
Abbildung 6.1: Die beiden Halbreaktionen der Wasserspaltung und die entsprechenden Reduktionspotentiale bei pH 7 gegen die Standardwasserstoffelektrode. ....	64
Abbildung 6.2: Schematische Darstellung eines Katalysatorsystems zur Wasserreduktion. ....	65
Abbildung 6.3: Verwendeter Photosensitizer (Ir PS) und Wasserreduktionskatalysator (WRC). .	65
Abbildung 6.4: Untersuchte monodentate Phosphan- und Phosphitliganden. ....	67
Abbildung 6.5: IR-Spektren (links) und Konzentrationsverläufe (rechts) der Umwandlung von Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> (türkis) zu [Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ] <sup>-</sup> (magenta) und in einer Folgereaktion zum Produktgemisch aus Fe(CO) <sub>5</sub> , [Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> ] <sup>-</sup> und [Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> ] <sup>-</sup> (violett). ....	68

Abbildung 6.6: Links: Rekonstruierte Spektren der linear unabhängigen Reinkomponenten der Reaktion aus Abbildung 6.5, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (türkis), $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^-$ (magenta) sowie der Produktmischung aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^-$ und $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ (violett). Rechts: Zuordnung der Beiträge von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (schwarz), $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^-$ (grau) und $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ (gepunktet) durch Referenzspektren. ....	69
Abbildung 6.7: Geschwindigkeit der Umwandlung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in Abhängigkeit der Wasserkonzentration einer Mischung von THF, TEA und $\text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C. ....	70
Abbildung 6.8: Reaktionsschema des WRC-Präkursors $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in THF:TEA: $\text{H}_2\text{O}$ . ....	70
Abbildung 6.9: Bildung von $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ in den ersten Minuten einer photokatalytischen Wasserreduktion bei der Verwendung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ als Metallpräkursor.....	71
Abbildung 6.10: IR-Absorptionsmatrix einer photokatalytischen Wasserreduktion (oben), Reinspektren (links) und Absorptionssverläufe (rechts) der Hauptintermediate des WRC $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ , $[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ und einer unbekannten inaktiven Spezies. ....	72
Abbildung 6.11: Untersuchung des photochemisch induzierten Gleichgewichtes von $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ und $[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ durch den Wechsel von Bestrahlung und Dunkelphase in einer Reaktionslösung der photokatalytischen Wasserspaltung. ....	73
Abbildung 6.12: Abbaugeschwindigkeit von 6,1 $\mu\text{mol}$ $[\text{HNet}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ in Abhängigkeit von Bestrahlung und Anwesenheit von 10,0 $\mu\text{mol}$ Ir PS.....	73
Abbildung 6.13: Konzentrationsverläufe (bezogen auf die Anzahl der Eisenatome) der dominanten WRC-Intermediate $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ und $[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ als Funktion der Wasserkonzentration in ternären Mischungen von THF, TEA und $\text{H}_2\text{O}$ . ....	74
Abbildung 6.14: Umsatz der verschiedenen WRC-Präkursoren (schwarzes Spektrum) zu $[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ unter Wasserreduktionsbedingungen. ....	75
Abbildung 6.15: Infrarotspektren des WRC in Anwesenheit des Phosphphanliganden $\text{P}[\text{Ph}(\text{CF}_3)_2]_3$ vor Bestrahlung und in der Anfangsphase der photokatalytischen Wasserreduktion. ....	76
Abbildung 6.16: IR-Absorptionsmatrix einer photokatalytischen Wasserreduktion (oben) sowie die Reinspektren (links) und die Absorptionssverläufe (rechts) der Hauptintermediate des WRC. ....	77
Abbildung 6.17: Während der photokatalytischen Wasserreduktion gebildetes aktive Eisendimer. ....	78
Abbildung 6.18: Schema des Reaktionsverhaltens des Standard-WRCs $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ im Lösungsmittelgemisch und des Mechanismus der photokatalytischen Wasserreduktion. ....	79
Abbildung 7.1: Elektrochemische Potentiale verschiedener 2-Elektronen-Reduktionen von $\text{CO}_2$ gegen eine Standard-Wasserstoff-Elektrode bei 25 °C.....	80
Abbildung 7.2: Schema der Zersetzung des Photosensitizers $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ durch Dissoziation eines Bipyridinliganden. ....	81
Abbildung 7.3: Die Bedingungen und Hauptprodukte der photokatalytischen $\text{CO}_2$ -Reduktion. ...	82
Abbildung 7.4: Infrarotspektren des Standardpräkursors $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in THF (grün), die resultierenden Katalysatorspezies im Lösungsmittelgemisch in Dunkelheit (schwarz) und nach 30 s Bestrahlung (rot) sowie ein Referenzspektrum von $[\text{Net}_4][\text{HFe}(\text{CO})_4]$ . ....	84

Abbildung 7.5: IR-Absorptionsmatrix einer photokatalytischen CO <sub>2</sub> -Reduktion (oben) sowie die Reinspektren (links) und die Konzentrationsverläufe (rechts) von [HFe(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> (blau) und Fe(bpy)(CO) <sub>3</sub> (grün).	85
Abbildung 7.6: IR-Absorptionsmatrix einer photokatalytischen CO <sub>2</sub> -Reduktion (links) sowie die Konzentrationsverläufe (rechts) von [HFe(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> (blau) und Fe(bpy)(CO) <sub>3</sub> (grün).	86
Abbildung 7.7: IR-Absorptionsmatrix einer photokatalytischen CO <sub>2</sub> -Reduktion (links) sowie der Konzentrationsverlauf (rechts) Fe(bpy)(CO) <sub>3</sub> (grün).	87
Abbildung 7.8: Vorgeschlagener Mechanismus der photokatalysierten CO <sub>2</sub> -Reduktion unter Verwendung der Eisenpräkursoren FeBr <sub>2</sub> oder Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> oder des direkten Einsatzes der aktiven Spezies Fe(bpy)(CO) <sub>3</sub> .	88
Abbildung 7.9: Der als RC eingesetzte Eisen-Cyclopentadienon-Komplex und der PS. <sup>222</sup>	89
Abbildung 7.10: IR-Spektren der photoinduzierten Decarbonylierung von (1) (links) und der resultierende Konzentrationsverlauf (rechts) ohne und mit Beginn der Bestrahlung.	90
Abbildung 7.11: IR-Spektren der photoinduzierten Reduktion von (1) zu (2) in Anwesenheit des PS und die langsame Rückbildung von (1) in der Dunkelheit (oben), rekonstruierte Reinspektren der drei beobachteten Eisencarbonyle (links) und ihre Konzentrationsverläufe (rechts).	91
Abbildung 7.12: Konzentrationsverläufe von (1) und (2) während einer Photoreduktion von CO <sub>2</sub> .	92
Abbildung 7.13: Vorgeschlagener Mechanismus der photokatalytischen CO <sub>2</sub> -Reduktion. <sup>222</sup>	93
Abbildung 9.1: Reaktionsmechanismus der Rh-katalysierten Hydroformylierung.	99
Abbildung 9.2: Infrarotspektroskopische Detektion der Freisetzung von Acetylaceton (Hacac, breites Signal bei 1616 cm <sup>-1</sup> ) bei der Bildung von HRh(1)(CO) <sub>3</sub> aus Rh(acac)(CO) <sub>2</sub> .	100
Abbildung 9.3: Die Bildung von HRh(1)(CO) <sub>3</sub> aus Rh(acac)(CO) <sub>2</sub> als Funktion der Temperatur.	100
Abbildung 9.4: Geschwindigkeit der Bildung von HRh(1)(CO) <sub>3</sub> aus Rh(acac)(CO) <sub>2</sub> als Funktion des Gesamtdrucks (links, Zusammensetzung CO:H <sub>2</sub> = 1:1) und der Zusammensetzung der Gasphase (rechts, p = 20 bar).	101
Abbildung 9.5: Vorgelagertes Gleichgewicht von Rh(acac)(CO) <sub>2</sub> und Rh(acac)(1)(CO) bei verschiedenen Ligandkonzentrationen.	101
Abbildung 9.6: Geschwindigkeit der Präformierung als Funktion der Konzentration des Liganden (1).	102
Abbildung 9.7: Die Dehydrierung von Ameisensäure in einem Stopped-Flow Experiment.	104
Abbildung 9.8: CO <sub>2</sub> -Entwicklung in Abhängigkeit der Ameisensäurekonzentration.	104
Abbildung 9.9: Elementarschritte der in Abschnitt 5.4.3 diskutierten Reaktion.	105
Abbildung 9.10: IR-Spektren eines Stopped-Flow Experimentes zur Ru-katalysierten Ameisensäurespaltung.	108
Abbildung 9.11: Konzentrations-Zeit-Profile der observablen Spezies während einer Dehydrierungsreaktion von Ameisensäure mit RuH <sub>2</sub> (DPPE) <sub>2</sub> in Anwesenheit von Dimethyloctylamin.	109

---

Abbildung 9.12: TON in Abhängigkeit des eingesetzten Liganden.....	111
Abbildung 9.13: TON in Abhängigkeit der Konzentration von $P(Ph-CF_3)_3$ (Ligand 2). ....	111
Abbildung 9.14: Nach 17 s ist das Edukt $Fe_3(CO)_{12}$ (türkiser Konzentrationsverlauf) vollständig in das Radikalanion $[Fe_3(CO)_{12}]^-$ (magenta) umgewandelt. Die logarithmische Auftragung des Konzentrationsverlaufs des Radikalanions zeigt nach 17 s einen linearen Verlauf. Die Zersetzung von $[Fe_3(CO)_{12}]^-$ folgt somit einem Konzentrations-Zeit-Gesetz erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante $k_{25\text{ °C}} = 0,038\text{ s}^{-1}$ . ....	112
Abbildung 9.15: IR-Spektren der photokatalytischen $CO_2$ -Reduktion mit Ir PS und $Fe_3(CO)_{12}$ ohne den Zusatz von Bipyridin. ....	115
Abbildung 9.16: IR-Spektren der photokatalytischen $CO_2$ -Reduktion, Ir PS, $Fe_3(CO)_{12}$ und Bipyridin. ....	115
Abbildung 9.17: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Decarbonylierung von (1) unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. ....	117
Abbildung 9.18: Absorptionsspektren während einer photokatalytischen Reduktion von $CO_2$ . .	118

---

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Ergebnisse der asymmetrischen Hydrierung. <sup>96</sup>	32
Tabelle 5.1: Vergleich der Dehydrierungsaktivität verschiedener Eisenpräkursoren. <sup>113</sup>	42
Tabelle 6.1: Übersicht der aktiven Eisenpräkursoren in der photokatalytischen Wasserreduktion,	66
Tabelle 6.2: Reduktionspotentiale der beobachteten Eisenhydridokomplexe und des Ir PS.	72
Tabelle 7.1: Einfluss des PS, des RC und des Liganden auf die photokatalytische CO <sub>2</sub> -Reduktion.	83
Tabelle 7.2: Ergebnisse der photokatalytischen CO <sub>2</sub> -Reduktion mit Fe(bpy)(CO) <sub>3</sub> .	87
Tabelle 9.1: Ergebnisse der asymmetrischen Hydrierung. <sup>95a,96</sup>	103
Tabelle 9.2: Einfluss des PS, des RC und des Liganden auf die photokatalytische CO <sub>2</sub> -Reduktion.	113
Tabelle 9.3: Standard-Reaktionsbedingungen: 1 bar CO <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> bzw., wenn gekennzeichnet, FeBr <sub>2</sub> als RC, 25 µmol [Ru(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (Ru PS) und 5 Äquivalente Bipyridin (bpy), basierend auf der Stoffmenge von Fe-Atomen. 15 ml CO <sub>2</sub> -gesättigte Lösung von NMP:TEOA im Volumenverhältnis 5:1. 2,5 W sichtbares Licht (400 – 700 nm), 5 h Reaktionszeit, 25 °C, Turnover numbers per GC bestimmt (TON = µmol product / µmol Fe). <sup>218</sup>	114
Tabelle 9.4: Photokatalytische CO <sub>2</sub> -Reduktion mit verschiedenen Fe-Cyclopentadienon- Komplexen.	116

---



---

# 1. Einführung

## 1.1. Katalyse – Bedeutung und Prinzip

Die Katalyse als Teildisziplin der Chemie hat im Verlauf des 20. Jahrhunderts rasante Fortschritte gemacht und die Existenz unserer modernen Gesellschaft ist ohne ihre Auswirkungen nicht vorstellbar. Viele industriell produzierte Konsumgüter sind in irgendeiner Weise Produkt eines katalysierten Verfahrens und die vielleicht prägnanteste Entwicklung des vergangenen Jahrhunderts wäre ohne den Einfluss der Katalyse nicht zu Stande gekommen. 1908 patentierte Fritz Haber ein Verfahren zur Nutzung des reaktionsträgen molekularen Stickstoffs, um Ammoniak herzustellen.<sup>1</sup> Durch die Etablierung des Haber-Bosch-Verfahrens, welches noch heute zu den wichtigsten Prozessen der Chemieindustrie gehört, ist damals der entscheidende Schritt zur Herstellung von Kunstdünger geglückt. Die Möglichkeit, den Stickstoff der Atmosphäre in Ammoniak zu fixieren und für Pflanzen metabolisierbar auf die landwirtschaftlichen Anbauflächen zu bringen, sicherte große Ernteüberschüsse, die letztlich das Wachstum der Erdbevölkerung auf nunmehr 7,3 Milliarden Menschen<sup>2</sup> ermöglicht haben. Heute wird der weltweite Verbrauch von Kunstdünger auf etwa 100 Millionen Tonnen Stickstoff pro Jahr beziffert<sup>1</sup> und es wird geschätzt, dass die Ernährung von ca. 40 % der Weltbevölkerung von dessen Einsatz abhängt.<sup>3,4</sup>

Die Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und molekularem Wasserstoff ist eine exergone Reaktion mit einer freien molaren Standardreaktionsenthalpie ( $\Delta G^\ominus$ ) von  $-16,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Abbildung 1.1). Das chemische Gleichgewicht liegt bei Standardbedingungen somit auf der Seite des Produktes Ammoniak. Dass man jedoch beide Edukte in einem Tank oder Reaktor im richtigen Verhältnis zusammenbringen und Jahre verstreichen lassen könnte, ohne eine nennenswerte Bildung von Ammoniak zu beobachten, liegt an der hohen Aktivierungsenergie dieses Prozesses. Anhand dieses Beispiels lässt sich die Wirkungsweise eines Katalysators verdeutlichen:

Einer allgemeinen Definition folgend „ist ein Katalysator ein Stoff, der die Geschwindigkeit mit der sich eine chemische Reaktion ihrem Gleichgewicht nähert erhöht, ohne dabei selbst verbraucht zu werden.“<sup>5</sup>



Abbildung 1.1: Das Schema der Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff sowie die entsprechende freie molare Standardreaktionsenthalpie.<sup>6,7</sup>

---

Im Falle der Ammoniaksynthese adsorbieren Substratmoleküle an der Oberfläche eines festen Katalysators aus Eisenoxid. Die homonuklearen Bindungen dieser Moleküle werden geschwächt und dadurch reaktiver. Diese N-N und H-H Bindungsaktivierung bewirkt, stark vereinfacht, eine Herabsenkung der Reaktionsbarriere bzw. eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und führt in der Konsequenz dazu, dass dieser Prozess in Anwesenheit eines Katalysators technisch durchführbar wird. Beim Einsatz katalytischer Verfahren wird jedoch nicht allein das Ziel der Beschleunigung einer Reaktion verfolgt. Die möglichst hohe Selektivität eines Prozesses ist häufig wichtiger und bedeutet, dass die Menge an anfallenden Nebenprodukten reduziert wird, die Anforderungen an die Aufarbeitung des Produktstromes einer Anlage gering gehalten werden und eine effiziente Nutzung des Feedstocks gewährleistet wird.<sup>5</sup> Selektivität lässt sich in Chemoselektivität, Regioselektivität und Stereoselektivität (mit den beiden Fällen Diastereoselektivität und Enantioselektivität) differenzieren.

Das Forschungsfeld der Katalyse wird häufig in drei Bereiche unterteilt, deren Fragestellungen, Methoden und Begriffe sich teilweise voneinander unterscheiden. Das bereits erwähnte Haber-Bosch-Verfahren ist ein typisches Beispiel aus dem Bereich der *heterogenen Katalyse*, bei dem sich üblicherweise ein fester Katalysator in einer gasförmigen oder flüssigen Substratphase befindet. Die Mehrzahl der industriellen Prozesse nutzen heterogene Katalysatoren, denn neben einer im Allgemeinen hohen Stabilität zeichnen sich diese Katalysatoren dadurch aus, dass eine Separierung vom Reaktionsmedium trivial ist, was die Installation kontinuierlicher Verfahren erleichtert.

In der *Biokatalyse* stehen meist Enzyme als natürliche Katalysatormoleküle im Fokus. Die Reaktionsbedingungen biokatalytischer Prozesse sind hinsichtlich Lösungsmittel, Temperatur und Druck sehr umweltfreundlich, und erfüllen häufig viele Merkmale einer nachhaltigen Chemie.<sup>8,9</sup> Auch deshalb hat die Biokatalyse in den letzten 15 Jahren ein starkes Wachstum erfahren und die im Vergleich zu konventionellen Katalysatoren vielversprechend hohe Effizienz von Biokatalysatoren sowie die fortschreitenden Möglichkeiten der „gerichteten Evolution“ durch Gentechnik werden diese Entwicklung auch in Zukunft stützen.<sup>8</sup>

Die *Homogene Katalyse* untersucht solche Systeme, bei denen der Katalysator monomolekular dispers in der Reaktionsphase vorliegt. Praktisch handelt es sich dabei fast ausschließlich um Reaktionen in flüssiger Phase. Beispiele homogener Katalyse sind die klassische Säure-Base-Katalyse, die Katalyse mit Lewis-Säuren und das bedeutende Feld der Übergangsmetallkatalyse. Viele Carbonylierungsreaktionen stellen wichtige Beispiele homogener katalysierter industrieller Prozesse dar.<sup>10</sup> Homogene Übergangsmetallkatalysatoren bestehen in der Regel aus einem oder mehreren durch Liganden stabilisierte Metallzentren. Durch die Wahl von Metall und Ligand, wobei Phosphorliganden die mit Abstand wichtigste Ligandenklasse darstellen, haben Chemiker im Idealfall die Möglichkeit, die Eigenschaften von Übergangsmetallkatalysatoren hinsichtlich Aktivität, Stabilität und Selektivität gezielt zu steuern. Diese Tatsache prädestiniert homogene Katalysatoren für den Einsatz als Modellverbindungen bei der Untersuchung des Mechanismus einer Reaktion.

## 1.2. Reaktionsmechanismen in der homogenen Katalyse

Die bereits diskutierte und heute gebräuchliche Definition eines Katalysators, als Stoff welcher die Geschwindigkeit einer Reaktion steigert (oder genauer: deren Aktivierungsenergie senkt), ohne dabei selbst verbraucht zu werden, ist eine Vereinfachung der tatsächlichen Wirkungsweise. Katalysatoren unterliegen in der Regel einer Reihe von Präformierungsreaktionen, vorgelagerten Gleichgewichten, Neben- und Abbaureaktionen, welche die Stabilität realer Systeme begrenzen.<sup>5</sup> Sie bilden mit den Edukten Katalysator-Substrat-Komplexe, die in einer Folge von Elementarreaktionen zu den gewünschten Produkten und der Rückbildung eines reaktionsfähigen Komplexes führen. Diese Intermediate, die während der Reaktion vorliegen und sich kontinuierlich ineinander umwandeln, werden vereinfacht als Katalysator bezeichnet.

Die erwähnte Senkung der Aktivierungsenergie beruht darauf, dass ein Katalysator durch die Bildung von Substratkomplexen und deren Umwandlung einen anderen Reaktionspfad ermöglicht, dessen energetische Barriere deutlich kleiner ist, als die der nicht-katalysierten Reaktion. Dieser Reaktionspfad ist eine Sequenz von Elementarreaktionen und wird als Mechanismus bezeichnet. Der eigentlich katalytische Effekt beruht also immer auf einem veränderten Mechanismus. Aus diesem Grund steht die Aufklärung von Reaktionsmechanismen im Zentrum wissenschaftlicher Forschung auf dem Feld der Katalyse.

Im folgenden Abschnitt sollen die wichtigsten Elementarreaktionen der homogenen Übergangsmetallkatalyse vorgestellt werden. Zum besseren Verständnis werden diese Elementarreaktionen im Anhang am Beispiel des Mechanismus der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung zusammenhängend diskutiert (Anhang A.1).

### 1.2.1. Liganden-Austauschreaktionen – Dissoziativer und Assoziativer Mechanismus

Die Bildung von Substratkomplexen ist ein notwendiger Teil jeder katalytischen Reaktion und eine freie Koordinationsstelle ist eine Voraussetzung für den Austausch von Liganden gegen Substratmoleküle. Diese Substitutionsreaktionen an Übergangsmetallen können einem dissoziativen oder assoziativen Mechanismus folgen. Von einem dissoziativen Mechanismus spricht man, wenn die Austauschrate durch die Dissoziation des Liganden bestimmt wird (Abbildung 1.2). In diesem Fall ist der langsame Schritt der Gesamtreaktion die Dissoziation des koordinierten Liganden und die Bildung des Solvens-Komplexes, während die Verdrängung des schwach gebundenen Lösungsmittels durch das Substrat (S) vergleichsweise rasch verläuft. Dadurch wird die Dissoziation des Liganden zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und die Austauschrate ist unter bestimmten Bedingungen unabhängig von der Substratkonzentration. Dieser Mechanismus ähnelt einer, aus der organischen Chemie bekannten, nukleophilen Substitution nach  $S_N1$  und ist vorwiegend bei 18-Elektronen-Komplexen zu beobachten.<sup>11</sup>

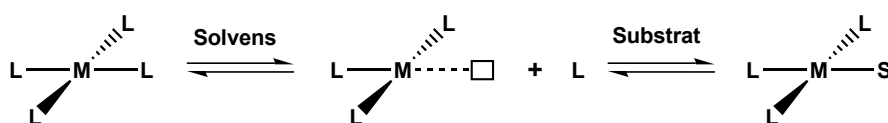


Abbildung 1.2: Ligandenaustausch nach dissoziativem Mechanismus.

Erfolgt erst die Koordination des Substrates und im zweiten Schritt die Dissoziation des Liganden spricht man von einem assoziativen Mechanismus (Abbildung 1.3), der vergleichbar einer Reaktion nach  $S_N2$  ist. Die Assoziation des Substrats ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und die Austauschrate dadurch Funktion der Substratkonzentration. Insbesondere bei 16-Elektronen-Komplexen verlaufen Substitutionen in der Regel nach dem assoziativen Mechanismus.<sup>12</sup>

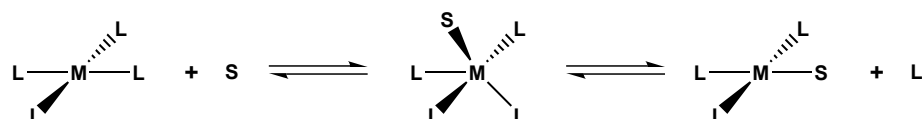


Abbildung 1.3: Ligandenaustausch nach assoziativem Mechanismus.

### 1.2.2. Oxidative Addition und Reduktive Eliminierung

Am Beginn vieler Katalysezyklen von quadratisch planaren Übergangsmetallkomplexen steht die oxidative Addition. Dabei wird ein Molekül AB unter Bindungsbruch an das Metallzentrum addiert, wobei sich die formale Oxidationsstufe um zwei erhöht (Abbildung 1.4). Elektronenreiche Metallzentren sind einer oxidativen Addition allgemein leichter zugänglich. Ligandeneffekte durch entsprechende  $\sigma$ -Donor- (erhöhen die Elektronendichte am Metallzentrum) oder  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften (Elektronendichte am Metall wird verringert) sind in Bezug auf den Ablauf der oxidativen Addition in der Regel gut vorhersagbar.<sup>5</sup> Die Rückreaktion der oxidativen Addition ist die reduktive Eliminierung. Beide Elementarschritte treten in einem Reaktionszyklus immer gemeinsam auf. So findet man in einem Katalysezyklus typischerweise die Bindung des Substrats durch oxidative Addition im ersten Schritt, dem einige Umlagerungen folgen. Der ursprüngliche Katalysatorkomplex wird schließlich unter Produktfreisetzung in einer reduktiven Eliminierung zurückgebildet und kann einen neuen Reaktionszyklus initiieren.

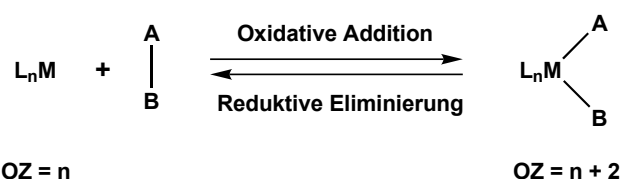


Abbildung 1.4: Das Schema einer oxidativen Addition und einer reduktiven Eliminierung.

### 1.2.3. Migratorische Insertion und Eliminierung

Migratorische Insertionen gehören zu den häufigsten Umwandlungsreaktionen von Katalysator-Substrat-Komplexen. Dabei wird ein ungesättigter Ligand ( $A=B$ ) in eine andere in *cis*-Position befindliche Metall-Ligand-Bindung eingeführt. Prinzipiell können zwei Arten von Insertionen unterschieden werden.  $\eta^1$ -Liganden unterliegen in der Regel einer 1,1-Insertion, während man bei  $\eta^2$ -Liganden häufig 1,2-Insertion beobachtet.<sup>12</sup> Weiterhin kann in Abhängigkeit von der wandernden Gruppe zwischen Migration und Insertion unterschieden werden, was in einigen Fällen die Stereoisomerie des Produktkomplexes beeinflusst.<sup>5</sup> Will man diesen Unterschied nicht im Detail diskutieren, wird in der Regel von migratorischer Insertion gesprochen (Abbildung 1.5).

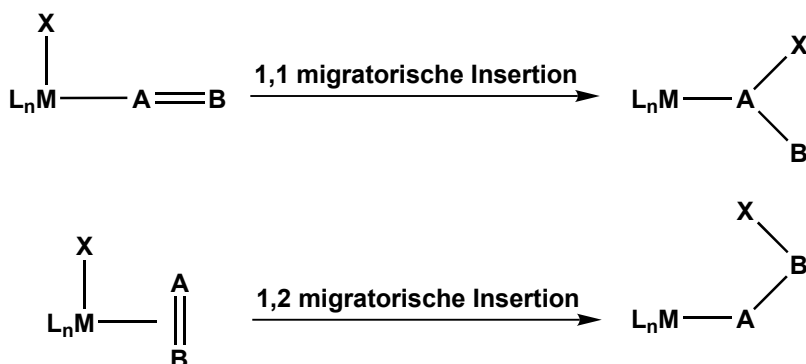


Abbildung 1.5: Schema der 1,1- (oben) und 1,2-migratorischen Insertion (unten).

Die Rückreaktion der migratorischen Insertion ist die Eliminierung. Eine spezielle Form der 1,2-De-Insertion ist die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung (Abbildung 1.6). Sie ist insbesondere für Palladium-katalysierte Hydrierungen, Carbonylierungen oder Kupplungsreaktionen von großer Bedeutung und führt häufig zu unerwünschten Isomerisierungen.<sup>13</sup>

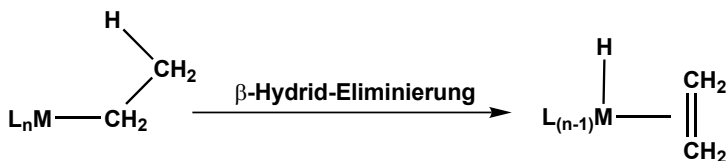


Abbildung 1.6: Schema der  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung.

### 1.3. Katalyse – ein kinetisches Phänomen

Kinetische Untersuchungen sind das traditionelle experimentelle Werkzeug zur Erforschung von Reaktionsmechanismen. Zwar ist es nicht möglich, einen Mechanismus, also das molekulare Bild einer chemischen Reaktion, allein auf der Basis kinetischer Daten zu beweisen, aber einzelne Reaktionsschritte eines Modells können mit Hilfe der Kinetik ausgeschlossen werden. Ein korrekt formulierter Mechanismus muss in Übereinstimmung mit den erhaltenen kinetischen Daten stehen und kann somit einer validen Prüfung unterzogen werden. Die im Bereich der Katalyse am häufigsten verwendeten kinetischen Größen sind die Turnover Number (TON) und die Turnover Frequency (TOF). Ihre jeweilige Definition unterscheidet sich in den Feldern der Biokatalyse, heterogenen und homogenen Katalyse leicht voneinander.<sup>8</sup> In der homogenen Katalyse ist die TON definiert als die Anzahl der zum Zielprodukt führenden Zyklen, die ein Katalysatormolekül durchlaufen hat. Sie hängt somit von dem gewählten Zeitraum ab. Der Quotient aus TON und der betrachteten Zeit ergibt die TOF. Auch wenn diese kinetischen Größen in vielen Publikationen wegen ihrer Einfachheit zum Vergleich von Aktivitäten unterschiedlicher Katalysatoren herangezogen werden, sie vernachlässigen in der Regel Präformierungsreaktionen und die komplexen Gleichgewichte einer katalytischen Reaktion. Als kinetische Beschreibung können sie nur im Falle einer Reaktion dienen, die einer strengen nullten Ordnung hinsichtlich des Substrates folgt.

Eine generelle Herausforderung bei der Durchführung kinetischer Studien besteht in der sehr geringen Katalysatorkonzentration bei gleichzeitig hohen Substrat- oder Produktüberschüssen. Der Katalysator liegt häufig in verschiedenen intermediären Zuständen vor, was die Erstellung von Konzentrations-Zeit-Verläufen dieser Intermediate zusätzlich erschwert. Die aus einem Reaktionsmechanismus folgenden Differentialgleichungen sind sehr einfach zu formulieren, aber „das resultierende Gleichungssystem ist in der Regel nicht direkt zu lösen, und Näherungen wie die Gleichgewichts-Näherung,<sup>14</sup> das Bodenstein-Prinzip<sup>15</sup> oder das Quasi-Stationaritäts-Prinzip<sup>16</sup> müssen angewendet werden“.<sup>17</sup>

Die einfachste Annahme eines Katalysezyklus ist die einer bimolekularen Reaktion von Substrat (*S*) und Katalysator (*cat*) zum Katalysator-Substrat-Komplex (*catS*) im ersten Schritt. Dabei besitzt die Hinreaktion eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_1$  und die Rückreaktion eine Konstante von  $k_{-1}$ . Der gebildete Katalysator-Substrat-Komplex *catS* reagiert mit der Geschwindigkeit  $k_2$  irreversibel unter Produktfreisetzung *P* zum Ausgangskomplex *cat* zurück (Abbildung 1.7).



Abbildung 1.7: Schema eines Reaktionsmechanismus nach Michaelis-Menten.

Diese einfache Reaktionssequenz folgt einer Kinetik nach Michaelis-Menten<sup>14,18</sup> und kann bei vielen homogen katalysierten Reaktionen ohne Inhibierung zur kinetischen Beschreibung genutzt werden. Unter der Bedingung, dass die Substratkonzentration sehr viel größer ist als die Konzentration des Katalysators, ergibt sich für die Bildungsgeschwindigkeit des Produktes *P*.<sup>i</sup>

<sup>i</sup> Eine Herleitung der Michaelis-Menten-Kinetik kann bei A. Cornish-Bowden, *Fundamentals of Enzyme Kinetics*, 3<sup>rd</sup> ed., Portland Press Ltd, London, 2004 nachvollzogen werden.

$$r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[cat]_0[S]}{\frac{k_{-1}k_2}{k_1} + [S]} = \frac{r_{sat}[S]}{K_M + [S]} \quad (1.1)$$

mit der Sättigungsgeschwindigkeit  $r_{sat}$  und der Michaelis-Konstante  $K_M$ .

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{[cat][S]}{[catS]} \quad (1.2)$$

Nun lassen sich zwei einfache Grenzfälle betrachten:

- Ist  $K_M \ll [S]$  spricht man von einer Sättigungskinetik und Gleichung 1.1 reduziert sich zu  $r = k_2[cat]_0 = r_{sat}$ .
- Im umgekehrten Fall  $K_M \gg [S]$  folgt für die Produktbildungsgeschwindigkeit  $r = \frac{k_2}{K_M}[cat]_0[S]$ .

Die relativen Aktivierungsenergien in den Energie-Reaktions-Diagrammen beider Grenzfälle unterscheiden sich signifikant voneinander und verdeutlichen den qualitativen Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergien und dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer Reaktion. Im Falle der sogenannten Sättigungskinetik ( $K_M \ll [S]$ , Abbildung 1.8 links) ist die Produktfreisetzung aus dem Katalysator-Substrat-Komplex ( $catS$ ) geschwindigkeitsbestimmend. Sie besitzt die höchste Energiebarriere entlang der Reaktionskoordinate ( $\Delta_2G$ ) und der Katalysator liegt während der Reaktion nahezu vollständig als  $catS$  vor.

Im anderen Fall ( $K_M \gg [S]$ , Abbildung 1.8 rechts) liegt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Bildung von  $catS$  und der Katalysator liegt überwiegend als „freie“ Spezies  $cat$  vor.

Die Verhältnisse der Energiebarrieren der einzelnen Elementarschritte einer Reaktion bestimmen somit, welches Intermediat unter Katalysebedingungen mit Hilfe spektroskopischer Methoden zu beobachten sein wird. Ein solches dominierendes Intermediat wird gewöhnlich als „Resting-State“ des Katalysators bezeichnet.

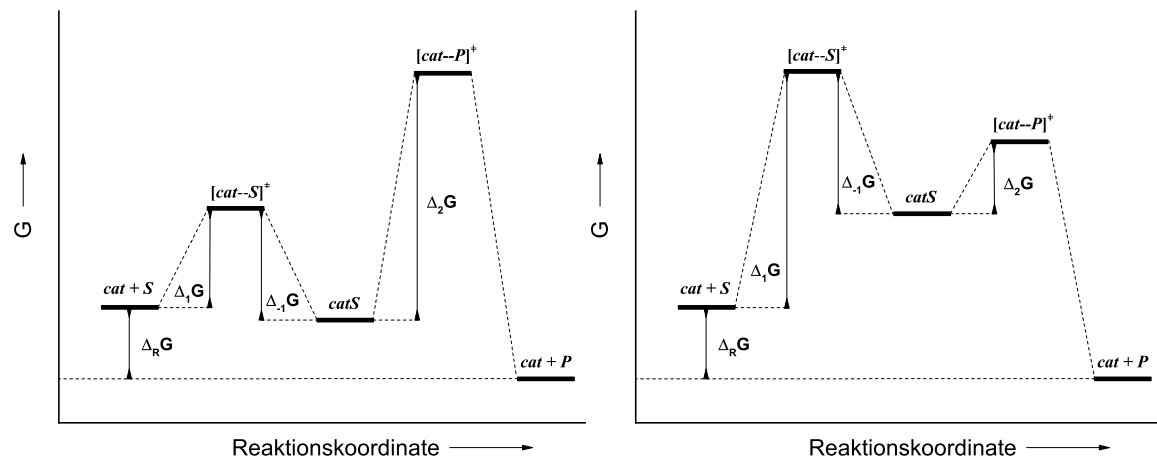


Abbildung 1.8: Schemata der Energie-Reaktions-Diagramme einfacher Grenzfälle der Michaelis-Menten-Kinetik für  $K_M \ll [S]$  (links) und  $K_M \gg [S]$  (rechts).<sup>17</sup>

---

## 1.4. *In situ* Spektroskopie in der homogenen Katalyse

Um ein detailliertes Bild vom Ablauf einer katalytischen Reaktion zu entwerfen, werden Informationen über die Art und Konzentration möglichst vieler Intermediate benötigt. Die Probenahme und Analyse mittels GC, HPLC oder NMR ist die klassische Vorgehensweise bei solchen Untersuchungen. Diese Offline-Methodik ist jedoch mit einer Reihe von Nachteilen verbunden. Eine Erstellung von Konzentrations-Zeit-Verläufen beschränkt sich üblicherweise auf langsame Reaktionen und ist wegen der notwendig hohen Probenanzahl aufwendig, weswegen sich häufig mit der Bestimmung von TONs bzw. TOFs begnügt wird. Außerdem muss die Reaktion, um Aussagen über einen definierten Zeitpunkt zu treffen, thermisch oder durch ein entsprechendes Reagenz im Moment der Probenahme gestoppt werden. Durch das sogenannte „Quenching“<sup>19</sup> lassen sich Konzentrations-Zeit-Kurven der Edukte und Produkte relativ gut bestimmen. In der Regel unterliegt der Katalysator dabei jedoch verschiedenen Umwandlungen und die detektierten Spezies entsprechen nicht den katalytischen Intermediaten unter Reaktionsbedingungen. Die sorgfältige Isolierung aus Reaktionslösungen und röntgen-diffraktometrische Vermessung der metallorganischen Komplexe können wichtige Informationen über die Art der Intermediate liefern, aber die eleganteste Methode zur Charakterisierung von katalytischen Intermediaten unter Reaktionsbedingungen stellt die *in situ* Spektroskopie dar. Manchmal wird in diesem Zusammenhang auch der Begriff *operando* Spektroskopie<sup>20</sup> verwendet, um die Untersuchung des „arbeitenden“ Katalysators zu betonen. Mit dem Fokus auf der Überwachung von Produktionsverfahren sind diese Methoden oftmals mit dem Stichwort der prozessanalytischen Technologien<sup>21</sup> (PAT, process analytical technologies) verknüpft.

Die Art der eingesetzten Methoden ist vielfältig. In der heterogenen Katalyse werden NMR-,<sup>22</sup> MRI-,<sup>23</sup> EPR-,<sup>24</sup> IR-,<sup>25</sup> Raman-,<sup>26</sup> UV-Vis-,<sup>27</sup> Fluoreszenzspektroskopie<sup>28</sup> und verschiedene röntgenspektroskopische Methoden<sup>29</sup> zur Untersuchung von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen genutzt.<sup>30</sup> Im Bereich der homogenen Katalyse kommt der NMR und IR-Spektroskopie eine herausragende Bedeutung bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen zu.<sup>31</sup> Seltener werden beispielsweise die Röntgenabsorptionsspektroskopie,<sup>32</sup> UV-Vis-,<sup>33</sup> Raman-<sup>34</sup> und EPR-Spektroskopie<sup>35</sup> eingesetzt.

Die NMR-Spektroskopie liefert für selektierte Kerne (beispielsweise <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) konzentrationsproportionale Signale, die eine Fülle an Strukturinformationen beinhalten. Verglichen dazu liefert die IR-Spektroskopie weniger Strukturinformation, allerdings sind die Messzeiten deutlich kürzer, wodurch auch Spezies mit einer geringen Lebenszeit zu detektieren sind. Zusätzlich besitzt die IR-Spektroskopie eine höhere Empfindlichkeit und eine Anpassung der Katalysatorkonzentration für *in situ* Studien ist in der Regel nicht notwendig. Ob eine spektroskopische Methode zur Untersuchung eines katalytischen Prozesses geeignet ist, kann allgemein nach folgenden Überlegungen beurteilt werden:

- Welche physikalischen Prozesse werden angeregt und welche Informationen sind dadurch zugänglich?
- Wie selektiv ist diese Information in einer realen Reaktionsmatrix abzufragen?
- Ist eine Messung deutlich schneller als die zu untersuchende Reaktion?
- Bei welcher Konzentration soll gemessen werden bzw. wie hoch ist die Empfindlichkeit der spektroskopischen Methode?
- Wie gut lassen sich die Reaktionsbedingungen (z. B. Temperatur, Druck, Ausschluss von Wasser oder Sauerstoff) am Ort der Messung konstant halten?



---

Für viele Fragestellungen ist eine Kombination verschiedener spektroskopischer Techniken eine ideale Möglichkeit, um die Vorteile der einzelnen Methoden gleichzeitig zu nutzen und komplementäre Informationen zu generieren. Die Bedeutung dieser gekoppelten Methoden wird mit den fortschreitenden Möglichkeiten der modernen Spektroskopie weiter wachsen und Übersichten bereits erfolgreich eingesetzter Kombinationen wurden beispielsweise von Bentrup und Brückner<sup>36</sup> präsentiert.

### 1.4.1. *In situ* Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie nutzt die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Molekülen, um Schwingungen anzuregen. Gemeinsam mit der Raman-Spektroskopie gehört die Infrarotspektroskopie in die Gruppe der Schwingungsspektroskopie. Die Normalschwingungen eines Moleküls, also aller möglichen Schwingungsbewegungen, entsprechen den Bewegungsfreiheitsgraden des Moleküls, die durch die Atomanzahl ( $N$ ) bestimmt werden. Für nichtlineare Moleküle sind dies  $3N-6$  Freiheitsgrade bzw. Schwingungen. Diese Normalschwingungen lassen sich hinsichtlich ihrer Symmetrieelemente und Punktgruppe klassifizieren.

Der zweiatomige harmonische Oszillator stellt das einfachste Modell zur Beschreibung einer Molekülschwingung dar. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung liefert die Energieeigenwerte der quantenmechanischen Schwingungszustände.<sup>37</sup>

$$E_v = \hbar\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad \text{mit } v = 0, 1, 2, \dots \quad (1.3)$$

Die Schwingungsquantenzahl ( $v$ ) kann dabei jede natürliche Zahl oder 0 annehmen. Eine Schwingungsanregung, also der erlaubte Übergang von einem Schwingungszustand  $v$  in einen angeregten Zustand, erfolgt durch die Absorption eines Photons, dessen Energie der Differenz der Energieeigenwerte der beiden Schwingungszustände entspricht. In Analogie zur Betrachtung eines einfachen Federschwingers steht die Wellenzahl der Schwingung ( $\nu$ ) im Falle des zweiatomigen harmonischen Oszillators in Zusammenhang mit der Kraftkonstante der chemischen Bindung ( $k$ ) und der reduzierten Masse ( $\mu$ ) der beiden Atome mit den Massen  $m_A$  und  $m_B$ .

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{mit } \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (1.4)$$

Abhängig von der Wellenlänge der elektromagnetischen Anregung wird der Infrarotbereich üblicherweise in fernes (FIR), mittleres (MIR) und nahes Infrarot (NIR) unterteilt. Im Rahmen dieser Arbeit beschränken sich die durchgeführten Untersuchungen auf das mittlere Infrarot. Durch Strahlung dieses Spektralbereichs werden hauptsächlich Schwingungen von Molekülen aus dem Grundzustand angeregt ( $v = 0 \rightarrow v = 1$ ).

Die Wahrscheinlichkeit einer Schwingungsanregung und somit die Intensität des dazu gehörenden Beitrages in einem IR-Spektrum ist eine Funktion des Übergangsdipolmomentes der entsprechenden Molekülbewegung.<sup>38</sup> Deswegen finden einerseits keine Anregungen mit einem Übergangsdipolmoment von null statt – homonukleare zweiatomige Moleküle wie  $H_2$ ,  $N_2$  oder  $O_2$  sind das typische Beispiel für dieses Phänomen – und andererseits sind bestimmte Gruppen wie beispielsweise O-H oder C-O mit charakteristisch intensiven Schwingungsbeiträgen verbunden.

---

Diese Auswahlregeln bestimmen, ob eine Schwingung infrarot-aktiv oder -inaktiv ist und ein entsprechendes Signal im IR-Spektrum zu erwarten ist. Infrarot-inaktive Schwingungen lassen sich häufig mit Hilfe der Raman-Spektroskopie als komplementärer Methode untersuchen.

Das IR-Spektrum eines Moleküls ist in der Regel einmalig. Als spektraler Fingerabdruck kann es zur Identifizierung einer chemischen Substanz dienen. Die Feststellung beziehungsweise die Überprüfung der Reinheit chemischer Stoffe, häufig mit robusten und portablen Geräten, ist die mit Abstand häufigste Anwendung von IR-Spektroskopie in der chemischen und pharmazeutischen Industrie.<sup>39</sup> In der Wissenschaft kann IR-Spektroskopie u. a. zur Untersuchung der Solvation von Molekülen eingesetzt werden. Beispielsweise ist die Intensität, Frequenz und Halbwertsbreite des Schwingungsbeitrages einer O-H-Bindung stark von der Ausbildung von Wasserstoffbrücken beeinflusst. Die IR-Spektroskopie kann dadurch eine leistungsfähige Methode zur Erforschung intermolekularer Wechselwirkungen darstellen.<sup>40</sup> Weiterhin wird sie zur Untersuchung der Sekundärstruktur von Proteinen genutzt.<sup>41</sup> Dabei begrenzt jedoch die spektrale Überlappung des Biomoleküls mit Wasser ihre Einsatzmöglichkeiten stark und macht in der Regel die Verwendung von D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel notwendig.<sup>i</sup>

Im Bereich der Übergangsmetallkatalyse ist die Infrarotspektroskopie prädestiniert zur Untersuchung von Metallcarbonylen. Carbonylliganden eines Katalysators zeigen in Abhängigkeit der Anzahl der CO-Liganden und der Molekülsymmetrie eine oder mehrere intensive Beiträge im IR-Spektrum. Die Schwingungsfrequenzen sind empfindlich in Bezug auf Ladung und Ligandeneffekte und liefern Informationen über die elektronische Situation am Metallzentrum.<sup>42</sup> Anwendungen der *in situ* Infrarotspektroskopie finden sich u. a. bei Hydroformylierungen<sup>43</sup>, Carbonylierungen<sup>20a, 44</sup> oder Alken-Polymerisierungsreaktionen.<sup>45</sup> Die herausragende Empfindlichkeit der Infrarotspektroskopie ermöglicht die Detektion zahlreicher katalytischer Intermediate und ihre Korrelation mit den Konzentrationsverläufen von Edukten und Produkten, was einen tiefen Einblick in den Reaktionsmechanismus ermöglicht. Als wegweisend in diesem Bereich sind zweifellos die Arbeiten von Garland et al.<sup>34,46</sup> anzusehen, der am Beispiel der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung den hohen Wert eines robusten Designs von *in situ* Messtechnik in Kombination mit einer intensiven Datenanalyse darstellen konnte.

---

<sup>i</sup> Schwingungsbeiträge sind sensitiv in Bezug auf Isotopensubstitutionen. Durch den Austausch des Wasserstoffs gegen Deuterium in Wasser werden die entsprechenden Deformations- und Streckerschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und Spektralbereiche können von störenden Lösungsmittelabsorptionen befreit werden. Weiterhin können Isotopensubstitutionen die Zuordnung von Schwingungsbeiträgen erleichtern und wesentlich zum Verständnis eines IR-Spektrums beitragen.

---

### 1.4.2. Messungen in Transmission oder Reflexion

Um eine Kopplung der Infrarotspektroskopie mit homogen katalysierten Reaktionen (z. B. mit den bereits genannten Hochdruckreaktionen) zu realisieren, müssen die IR-Zellen den erhöhten Anforderungen an Dichtungen und Fenstermaterialien hinsichtlich Druck- und Temperaturstabilität gerecht werden. Auch die chemische Resistenz des verwendeten Zellkörpers, der in der Regel aus Edelstahl gefertigt ist, und aller anderen mit den Reaktionsmedien in Kontakt stehenden Materialien gegenüber Lösungsmitteln, Säuren oder oxidierenden Reagenzien sollte vor der Durchführung von *in situ* Experimenten sorgfältig geprüft werden. IR-Messungen können in Transmission oder Reflexion durchgeführt werden, mit jeweils methodenspezifischen Vor- und Nachteilen.

Bei Messungen in Transmission durchläuft der IR-Strahl die Probe und die Absorption folgt für verdünnte Lösungen dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz, wobei  $I_0$  der Intensität der einfallenden Strahlung,  $I_1$  der Intensität des Strahls nach Probendurchgang,  $\varepsilon$  dem dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten,  $c$  der Konzentration und  $d$  der optischen Weglänge durch die Probe entspricht.

$$\lg\left(\frac{I_0}{I_1}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (1.5)$$

Transmissionsmessungen von Lösungen werden in Flüssigkeitsküvetten durchgeführt. Bei *in situ* spektroskopischen Experimenten kann die Reaktionslösung mittels einer geeigneten Pumpe kontinuierlich die Küvette durchströmen oder die IR-Zelle wird fest in einen Reaktor implementiert, wie man es beispielsweise bei einem Autoklaven von der Universität Amsterdam findet.<sup>47</sup> Die Implementierung in einen Reaktor, bei der die notwendige Konvektion innerhalb der Messzelle durch das Rühren der Reaktionslösung erzeugt wird, ist eine elegante Lösung und besitzt enorme Vorteile hinsichtlich Stofftransport und Temperierung. Flexibler und einfacher einzurichten ist das kontinuierliche zirkulieren der Reaktionslösung durch eine geeignete Durchflusszelle. Mit dem „Umpumpen“ der Reaktionslösung sind jedoch experimentelle Schwierigkeiten verbunden. Besonders bei hohen Temperaturgradienten zwischen Reaktion und Umgebung ist eine genaue Temperierung des Systems (Leitungen, Pumpe, Messzelle) kaum zu realisieren. Es empfiehlt sich daher das Verhältnis der Volumen von Reaktionslösung im Reaktor und der Lösung innerhalb der Pumpstrecke möglichst groß zu wählen. Weiterhin ist bei Reaktionen mit Beteiligung einer Gasphase zu beachten, dass innerhalb der Pumpstrecke keine Gassättigung der Lösung erfolgen kann. Damit es innerhalb der Pumpstrecke durch die katalysierte Reaktion nicht zu einer Verarmung des gelösten Substrates kommt, muss ein ausreichend hoher Flüssigkeitsstrom durch die Zelle gewährleistet werden. Dieser Flüssigkeitsstrom kann jedoch nicht beliebig gewählt werden, sondern wird von der Geometrie der Leitungen, der Temperatur, des Drucks und der gewählten Pumpe bestimmt, denn beim zirkulieren der Reaktionslösung muss Kavitation vermieden werden, um einen blasenfreien kontinuierlichen Fluss durch die IR-Zelle zu erreichen. Dafür sollte die optische Schichtdicke der Durchflussküvette 100  $\mu\text{m}$  nicht unterschreiten. Größere Schichtdicken werden die Empfindlichkeit der Messung steigern, sofern das Lösungsmittel, das im Vergleich zum Katalysator in hohem Überschuss vorliegt, im interessanten Spektralbereich nur schwache Absorptionen aufweist. Beachtet man diese Anforderungen, bieten *in situ* Messungen in

---

Transmission die beste Möglichkeit, katalytische Intermediate noch bei sehr geringen Konzentrationen im mikromolaren Bereich zu detektieren.

Im Vergleich sind Reflexionsmessungen in ihrer Empfindlichkeit deutlich herabgesetzt. Die diffuse Reflexions-FTIR-Spektroskopie (DRIFTS – Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) kann mit Hilfe tragbarer Geräte zur schnellen Charakterisierung fester Stoffe genutzt werden.<sup>48</sup> Weil in der Regel keine Probenpräparation notwendig ist, wird sie gerne zur Untersuchung heterogener Katalysatoren eingesetzt.<sup>49</sup>

Für die Untersuchung reaktiver Systeme ist die *in situ* ATR-Spektroskopie (ATR – Attenuated Total Reflectance)<sup>50</sup> von herausragender Bedeutung.<sup>51</sup> Beim Messprinzip der abgeschwächten Totalreflexion wird der Infrarotstrahl durch einen optischen Kristall aus Diamant, Zinkselenid, Silizium oder Germanium geleitet und an der Grenzfläche zur Probe einmal oder mehrfach total reflektiert. An der Grenzfläche bildet sich eine evaneszente Welle aus, die in Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$ , des Einfallswinkels  $\theta$ , der Brechungsindizes (Kristall  $n_1$ , Probe  $n_2$ ) in die Probe eindringt ( $d_p$ ) und mit ihr wechselwirkt. Für einen direkten Vergleich von ATR-Spektren mit Transmissionsspektren kann eine effektive Weglänge<sup>†</sup> bestimmt und das ATR-Spektrum auf diesem Wege korrigiert werden.<sup>52</sup>

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}, \quad \text{mit} \quad n_{21} = \frac{n_2}{n_1} \quad (1.6)$$

In ihrer Empfindlichkeit ist die ATR-Spektroskopie gegenüber Transmissionsmessungen herabgesetzt und erschwert die Detektion von Intermediaten in sehr geringen Konzentrationen. Allerdings besitzt diese Technik Vorteile, wenn eine Online-Prozessverfolgung angestrebt wird. Dabei sollen die Konzentrationen der Edukte und Produkte spektroskopisch bestimmt werden. Transmissionsexperimente erlauben diese Bestimmung wegen Schichtdicken von mindestens 100  $\mu\text{m}$  und der damit verbundenen starken Absorptionseffekte nur eingeschränkt. Es kommt zu Abweichungen vom LAMBERT-BEERSchen-Gesetz und bei für den Prozess relevanten Konzentrationen tritt häufig Totalabsorption auf. Diese Effekte sind in der ATR-Spektroskopie weniger dominant. ATR-Reflexionstechniken kann man nach ihrer optischen Konfiguration in zwei Untergruppen einteilen. Im Fall von ATR-Zellen erfolgt eine direkte Ein- und Auskopplung des Infrarotstrahls in den ATR-Kristall und die Probe wird auf den Kristall aufgebracht. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von ATR-Sonden, bei denen die Ein- und Auskopplung des Strahls mit Hilfe eines Infrarot Lichtleiters realisiert wird. Diese faseroptischen Kabel bestehen in der Regel aus Silberhalogeniden (bspw. AgCl oder AgBr) und Chalkogenid-Gläsern. Mit Hilfe von ATR-Sonden kann man Spektrometer und Reaktor räumlich voneinander trennen. Sonden können relativ unkompliziert in einen Reaktor eingebracht werden und sind einfach zu reinigen, was die Installation einer Online-Prozessverfolgung sehr erleichtert. Allerdings verursachen faseroptische Sonden einen zusätzlichen Strahlungsverlust und machen die Verwendung besonders empfindlicher Detektoren erforderlich (z. B. eines stickstoffgekühlten MCT-Detektors – Mercury Cadmium Telluride).

---

<sup>†</sup> Die effektive Weglänge wird manchmal mit der Eindringtiefe  $d_p$  verwechselt, ist aber nicht identisch mit ihr.

---

### 1.4.3. Schnelle Reaktionen – Step-Scan und Rapid-Scan Methode

Unter Reaktionsbedingungen kann man nach durchlaufener Präformierung häufig nur ein Katalysatorintermediat den sogenannten „Resting-State“ beobachten. Dass die Konzentration dieses Intermediates über nahezu den gesamten Reaktionsverlauf konstant bleibt, entspricht dem Quasistationaritätsprinzip<sup>16</sup> und ist ein wesentliches Merkmal vieler katalytischer Reaktionen. Dies erfordert zusätzliche Strategien, um möglichst viele intermediäre Spezies zu detektieren und das molekulare Bild einer Reaktion zu vervollständigen. Typische Vorgehensweisen sind die Variation der Katalysator- und Substratkonzentration und die Detektion von Spezies bei geringen Temperaturen. Weiterhin können chemisch oder photochemisch induzierte Reaktionen eines Katalysatorkomplexes wertvolle Informationen über weitere Intermediate im Katalysezyklus oder Deaktivierungsprozesse liefern. Solche induzierten Reaktionen können relativ zügig ablaufen und machen eine schnelle Detektion von Zwischenprodukten und Folgeprodukten notwendig.

Die Zeitauflösung von IR-Experimenten lässt sich auf zwei Wegen verbessern. Die Zeit, die zur Aufnahme eines herkömmlichen FTIR-Spektrums benötigt wird, liegt im Bereich von wenigen Sekunden und ist durch die Geschwindigkeit des Scanners im Interferometer bestimmt. Bei der Step-Scan Methode<sup>53</sup> wird eine Messung mit ruhendem Scanner durchgeführt und man erhält pro Messung den Absorptionswert einer gewählten Wellenlänge. Die Zeitauflösung dieser Messung ist durch die Ansprechzeit des Detektors bestimmt und kann den Bereich von Nanosekunden erreichen. Allerdings liefert eine Messung nur den Absorptions-Zeit-Verlauf einer determinierten Wellenlänge. Ein komplettes IR-Spektrum erfordert für jede Wellenlänge jeweils ein ausgezeichnet reproduzierbares Experiment. Angewendet wird diese Methode deswegen vorwiegend bei photoinduzierten Prozessen.<sup>54</sup>

Die Rapid-Scan Methode<sup>55</sup> verbessert die Zeitauflösung einer Messung – wie der Name erkennen lässt – durch die signifikante Erhöhung der Scannergeschwindigkeit. Man erhält pro Messung ein vollständiges IR-Spektrum, jedoch bleibt die Dauer einer Messung durch die Bewegung des Scanners limitiert und beträgt im besten Fall einige Millisekunden.<sup>56</sup> Diese Zeitauflösung ermöglicht allerdings die Kopplung mit einer Stopped-Flow Einheit, die für eine Vermischung von Reaktanden innerhalb weniger Millisekunden sorgt. Die Kombination einer Stopped-Flow Einheit und einem Infrarotspektrometer mit Rapid-Scan Erweiterung hat sich somit zu einem leistungsfähigen Aufbau entwickelt und erfährt seit der Jahrtausendwende zunehmend an Bedeutung.<sup>57</sup>

---

## 1.5. Zielstellung und Aufbau der Arbeit

Ausgewählte Beispiele aus den Bereichen Hydroformylierung, asymmetrische Hydrierung, Dehydrierung von organischen Wasserstoffspeichern, der photokatalytischen Wasserspaltung sowie der photokatalytischen Reduktion von Kohlenstoffdioxid wurden im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der *in situ* Infrarotspektroskopie untersucht. Dabei standen grundlegende kinetische Phänomene wie Präformierung, Inhibierung oder Lösungsmittelleffekte im Zentrum der jeweiligen Fragestellung. Zudem sollte die Charakterisierung der Struktur des Katalysators unter Reaktionsbedingungen sowie die Bestimmung des jeweils geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes im Reaktionszyklus neue mechanistische Erkenntnisse hervorbringen. Die vorliegende Arbeit versucht die Bedeutung der *in situ* Infrarotspektroskopie für die Mechanismusforschung in der homogenen Katalyse zusammenhängend darzustellen und dabei sowohl methodenspezifische Schwierigkeiten als auch verborgene Potenziale zu diskutieren. Das übergeordnete Ziel war es, in Kooperation mit den Spezialisten der verschiedenen Gebiete, jeweils wichtige Anregungen für die Weiterentwicklung der verwendeten Katalysatoren zu erarbeiten.

Die in Kapitel 1 dargestellten Mechanismen und Messprinzipien geben einen kurzen Überblick und berichten den aktuellen Stand der Technik. Die Herangehensweise bei der Untersuchung von Reaktionsmechanismen mittels *in situ* Infrarotspektroskopie wird erläutert und grundsätzliche Schwierigkeiten solcher Messungen werden diskutiert. Die im Rahmen dieser Arbeit installierten experimentellen Aufbauten werden in Kapitel 2 vorgestellt. Zusätzlich wird das Grundprinzip der Faktoranalyse zur modellfreien Zerlegung der gemessenen Spektrenreihen erläutert. Ergebnisse zur Untersuchung der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung mittels *in situ* IR-Spektroskopie werden in Kapitel 3 präsentiert. Die diskutierten Fragestellungen konzentrieren sich dabei auf die Präformierung verbreiteter Hydroformylierungskatalysatoren. Der mögliche Einfluss von Lösungsmitteln auf Aktivität und Selektivität wird am Beispiel selbstorganisierender Katalysatoren im Bereich der asymmetrischen Hydrierung in Kapitel 4 dargestellt. Nach dieser Diskussion grundlegender und in der homogenen Katalyse häufig auftretender Effekte werden umfassende mechanistische Untersuchungen aus dem Bereich der Wasserstofftechnologien vorgestellt. Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Freisetzung von Wasserstoff aus Ameisensäure und ermöglicht durch die Kombination zahlreicher, möglichst komplementärer Methoden einen detaillierten Einblick in den Mechanismus dieser Dehydrierung. Kapitel 6 befasst sich mit der Aufklärung des Reaktionsmechanismus der photokatalytischen Wasserspaltung am Beispiel eines Modellsystems auf Basis von Iridium und Eisen. Die IR-Spektroskopie sollte Einsicht in die Funktionsweise des Wasserreduktionskatalysators dieses System liefern. Gleichzeitig war es das Ziel, die dabei gewonnenen Erkenntnisse für die Untersuchung der photokatalytischen Reduktion von Kohlenstoffdioxid zu nutzen, die Wirkung dieses vergleichbaren Katalysatorsystems zu verstehen und Anregungen für dessen Optimierung beizusteuern. Diese Ergebnisse sind in Kapitel 7 dargestellt. Die Zusammenfassung in Kapitel 8 benennt den wesentlichen Erkenntnisgewinn der jeweiligen Untersuchungen und versucht weiterführende Fragen anzuregen.

---

## 2. Methodik

Um die dargestellten Ziele zu erreichen, wurden im Rahmen dieser Arbeit drei unterschiedliche Versuchsaapparaturen aufgebaut. Zur Detektion verschiedener Intermediate bei möglichst kleinen Konzentrationen wurden die infrarotspektroskopischen Messungen überwiegend in Transmission durchgeführt. Ein erstes *in situ* Experiment wurde für den Zweck von Hochdruckmessungen bis 80 bar gestaltet. Die Untersuchungen zur Wasserstofffreisetzung und photokatalytischen Wasserspaltung wurden mit einem experimentellen Aufbau realisiert, der bei Atmosphärendruck simultan die Aufnahme von IR-Spektren und die Bestimmung des entstehenden Gasvolumens ermöglicht. Zur Verfolgung schneller Reaktionen wurde schließlich eine Stopped-Flow Einheit an ein IR-Spektrometer mit Rapid-Scan Erweiterung gekoppelt. Alle diese Apparaturen ermöglichen die Verfolgung chemischer Reaktionen als Funktion der Zeit und werden in Abschnitt 2.1 detailliert beschrieben.

Um möglichst viele Informationen aus der Menge der produzierten spektroskopischen Daten zu extrahieren, wurde üblicherweise eine Faktoranalyse durchgeführt. Der dazu verwendete Algorithmus wird in Abschnitt 2.2 erläutert.

Die Bedeutung, welche den DFT-Rechnungen bei der Interpretation der IR-Spektren zukommt, wird in Abschnitt 2.3 dargelegt. In Abhängigkeit der jeweiligen Fragestellungen wurden verschiedene Methoden und Basissätze verwendet, die bei der Diskussion der Ergebnisse an der entsprechenden Stelle benannt werden.

## 2.1. Experimenteller Aufbau der verwendeten Apparaturen

### 2.1.1. Aufbau der Apparatur zur Durchführung von Hochdruckmessungen

Die optischen Komponenten des verwendeten IR-Spektrometers stammen von der Firma Bruker Optik GmbH und wurden in eine Spezialkonstruktion für die Messung bei erhöhtem Druck eingebaut.<sup>58</sup> Um eine größtmögliche Empfindlichkeit zu erreichen, wird ein Stickstoff gekühlter MCT-Detektor verwendet. Besonderer Bedeutung kommt bei dieser Anwendung der drucksicheren Transmissionszelle mit Fenstern aus Zinksulfid (ZnS) zu. Gegenüber Kalziumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ) ist Zinksulfid auf Grund seiner mechanischen Eigenschaften besser für Hochdruckanwendungen geeignet. Jedoch kann das hohe Reflexionsvermögen polierter ZnS-Fenster zu Interferenzen durch Mehrfachreflexionen und sogenannten Fringes<sup>59</sup> im IR-Spektrum führen.

Die optische Schichtdicke der Zelle wird durch einen Spacer aus Edelstahl bestimmt, der zur Reduktion der unerwünschten Reflexionen gekeilt wurde und dessen mittlere Dicke etwa  $400\text{ }\mu\text{m}$  beträgt. In den Zellkörper aus Edelstahl sind jeweils zwei Kapillaren mit einem Außendurchmesser von  $1/16\text{ ''}$  gelötet. Über Edelstahlkapillaren und Verschraubungen der Firma Swagelok ist diese Durchflusszelle mit einem thermostatisierten Autoklaven verbunden. Eine Mikrozahnringpumpe der Firma HNP Mikrosysteme ermöglicht das kontinuierliche Durchströmen der Messzelle mit Reaktionslösung. Die ausgewählte Mikrozahnringpumpe besitzt ein Totvolumen von  $48\text{ }\mu\text{l}$  und kann Flüsse von bis zu  $288\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  realisieren.<sup>60</sup> Auf der Druckseite der Pumpe befindet sich ein HPLC-Ventil, das erlaubt, Reagenzien über eine Schleife in den Reaktor einzubringen. Die Zeitauflösung der *in situ* Messungen ist bei diesem Aufbau im Wesentlichen durch den Massetransport limitiert. So beträgt die Mischzeit des Gesamtsystems nach Einbringen eines chemischen Impulses über die HPLC-Schleife bei höchster Förderrate der Pumpe etwa 30 s. Zur Durchführung von Hydroformylierungen unter isobaren Bedingungen ist der Autoklav mit einem automatischen Druckregler und Gasflussmesser der Firma Bronkhorst gekoppelt. Abbildung 2.1 zeigen ein Foto und die schematische Darstellung der Versuchsanordnung.

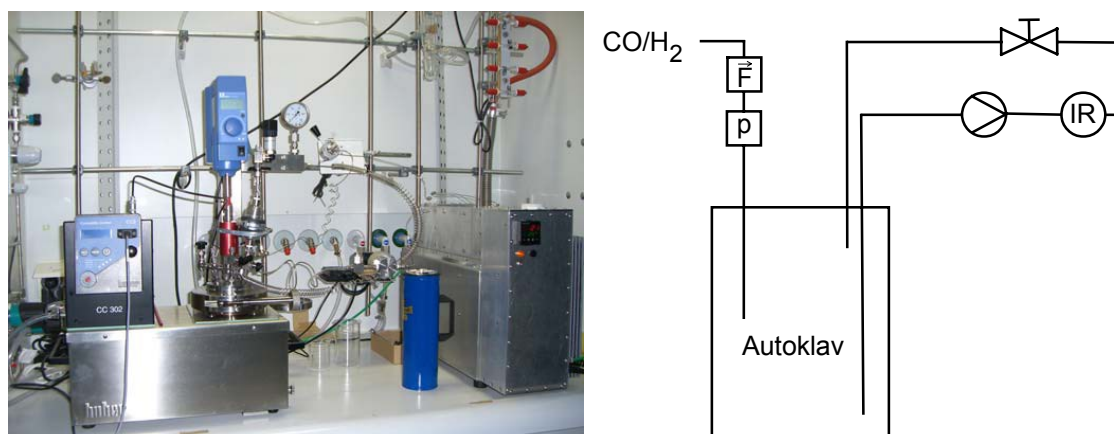


Abbildung 2.1: Foto und schematische Darstellung der *in situ* Hochdruck-Spektroskopie.



### 2.1.2. Aufbau der Apparatur mit simultaner Gasmessung

Zur Aufnahme von IR-Spektren bei Atmosphärendruck und gleichzeitiger Messung der Gasentwicklung wurde der zuvor beschriebene Aufbau leicht variiert (Abbildung 2.2). Da nunmehr keine besonderen Anforderungen an eine Druckstabilität notwendig sind, wurden diese Experimente mit einem Tensor 27 Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Die Durchflusszelle der Firma LOT besitzt  $\text{CaF}_2$ -Fenster und eine optische Schichtdicke von  $100\ \mu\text{m}$ . Über Kapillaren ist die Zelle mit einem doppelwandigen temperierbaren Glasgefäß verbunden. Die kontinuierliche Konvektion der Reaktionslösung durch die Messzelle wird durch die bereits erwähnte Mikrozahnringspumpe erzeugt. Die Gasmessung erfolgte in den ersten Experimenten mit einer manuellen Gasburette und wurde später durch eine automatische Gasburette ersetzt.

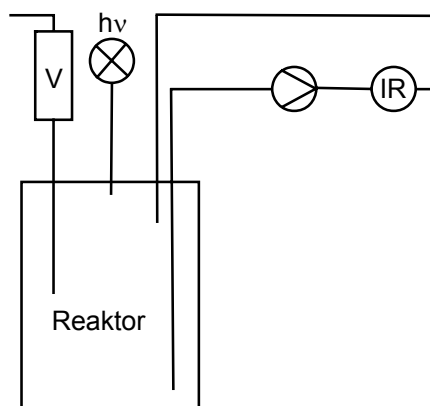


Abbildung 2.2: Foto und schematische Darstellung der *in situ* Spektroskopie mit simultaner Gasmessung.

### 2.1.3. Aufbau der Stopped-Flow Apparatur

Viele Reaktionen katalytischer Intermediate laufen zu schnell ab, um sie mit den beschriebenen experimentellen Apparaturen verfolgen zu können. Detaillierte Kenntnisse über den Mechanismus lassen sich jedoch insbesondere über das Reaktionsverhalten der beobachteten Intermediate erlangen. Dafür ist die schnelle Detektion dieser Spezies unerlässlich. Eine sinnvolle Ergänzung stellt die Kopplung der IR-Spektroskopie mit einer geeigneten Stopped-Flow Einheit dar. Durch eine Rapid-Scan Erweiterung eines Vertex 80 kann die Akkumulationsrate der IR-Spektren signifikant erhöht werden. Bei einer spektralen Auflösung von  $4\ \text{cm}^{-1}$  beträgt die durchschnittliche Messzeit nur noch  $64\ \text{ms}$  und kann gegebenenfalls durch eine separierte Fourier-Transformation der Interferogramme weiter reduziert werden.<sup>61</sup> Die optische Konfiguration wird mit einem Stopped-Flow Modul der Firma TgK Scientific kombiniert. Mittels automatisierter Spritzen erlaubt diese Einheit die Vermischung zweier Lösungen innerhalb von  $5\ \text{ms}$ <sup>62</sup> und erreicht somit Mischzeiten, die notwendigerweise deutlich kleiner sind als die zur Messung der Spektren benötigte Zeit. Die Reaktionslösungen werden vor und innerhalb der Messzelle thermostatisiert. Die Infrarotzelle besitzt  $\text{CaF}_2$ -Fenster und eine optische Schichtdicke von  $100\ \mu\text{m}$ . Abbildung 2.3 zeigt ein Foto und ein Schema des beschriebenen experimentellen Aufbaus.

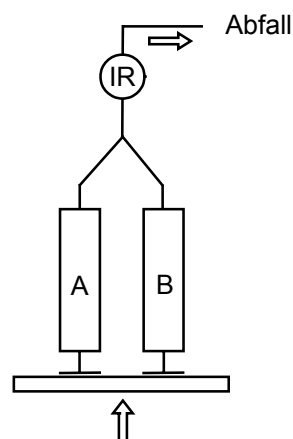
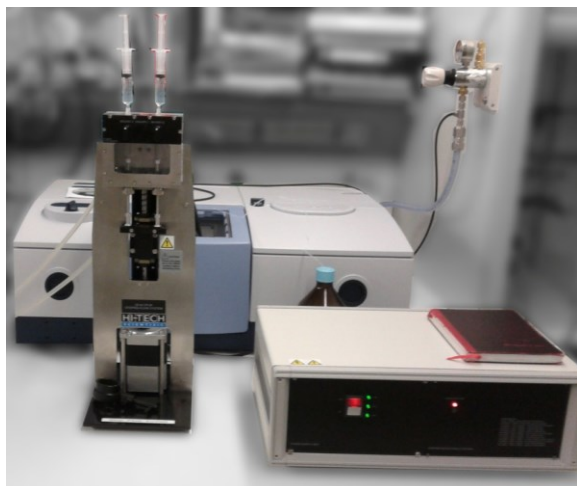


Abbildung 2.3: Foto und schematische Darstellung der Stopped-Flow IR-Spektroskopie.

## 2.2. Algorithmenbasierte Analyse spektroskopischer Daten

Die Vermessung chemisch evolvierender Systeme als Funktion der Zeit ist mit der Generierung großer Mengen spektroskopischer Daten verbunden. Dieser umfangreiche Datensatz beinhaltet eine Fülle an Informationen. Das Ziel des Chemikers ist es, ein chemisches Modell des untersuchten Systems zu entwickeln und für dieses Modell benötigt er die Konzentrations-Zeit-Verläufe der auftretenden Spezies. Betrachtet man eine einfache Reaktion erster Ordnung oder eine Reaktion pseudo-erster Ordnung, bei der ein Edukt in großem Überschuss vorhanden ist, stellt sich diese Aufgabe als trivial dar. Entweder die spektralen Beiträge der Reaktanden sind separiert und die jeweilige Konzentration lässt sich direkt aus den Absorptionsmaxima bestimmen oder der Verlauf der Reaktionsspektren zeigt einen isosbestischen Punkt<sup>63</sup> und die Änderung der Absorption rechts- und linksseitig dieses Punktes ist proportional zur Änderung der Konzentration von Edukt und Produkt mit der Zeit.

Reale katalytische Systeme sind in der Regel jedoch komplexere Multikomponentensysteme, wobei die Spektren der einzelnen Spezies oft unbekannt sind und sich zudem gegenseitig überlappen können, was eine direkte Konzentrationsbestimmung verhindert. Die Zerlegung einer solchen Spektrenreihe ist ein typisches Beispiel eines sogenannten inversen oder schlecht gestellten Problems. Während ein einfaches Problem einem gewählten Wert  $X$  durch die Anwendung einer bekannten Funktion  $F$  einen neuen Wert  $Y$  zuordnet, wird bei einem inversen Problem  $Y$  gemessen und gesucht wird die Funktion  $F$  sowie die entsprechenden  $X$ -Werte.<sup>64</sup>

$$F(X) \rightarrow Y \quad \text{einfaches Problem} \quad (2.1)$$

$$Y \rightarrow F(X) \quad \text{inverses Problem} \quad (2.2)$$

Aus einer Observablen sollen mehrere Variable bestimmt werden und angewendet auf *in situ* spektroskopische Untersuchungen soll aus der Absorption eines realen  $N$ -Komponentensystems ( $A$ ) die Information über die Absorption der einzelnen Spezies  $a_n$  extrahiert werden.

$$A \rightarrow \{a_1 \dots a_n\} \quad (2.3)$$

Diese Aufgabe kann mit Hilfe einer Principal Component Analysis (PCA) bewältigt werden, die zur Gruppe der chemometrischen Methoden gehört.<sup>65</sup> Die Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes und eine große Menge qualitativ hochwertiger Daten sind Bedingungen für die sinnvolle Anwendung dieses Algorithmus, denn das in Gleichung 2.3 beschriebene Problem ist vorerst mit unendlich vielen Lösungen verknüpft. Ein großer Datensatz, innerhalb dessen die Absorptionen der einzelnen Spezies bestenfalls stark variieren, grenzt die Menge möglicher Lösungen ein und hilft die physikalisch sinnvolle Lösung zu finden, um daraus ein chemisches Modell des Systems zu entwickeln.

### 2.2.1. Faktoranalyse mit Hilfe des Programmpakets Pure-Component-Deconvolution (PCD)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programmpaket Pure-Component-Deconvolution (PCD) zur Auswertung spektroskopischer Daten eingesetzt. PCD wurde von Sawall und Neymeyr der Universität Rostock entwickelt und in enger Kooperation mit dem Leibniz-Institut für Katalyse optimiert.<sup>66</sup> Es verwendet den Ansatz regularisierter nichtnegativer Matrixfaktorisierung, der im Folgenden näher erläutert werden soll.

Eine Reihe *in situ* spektroskopischer Experimente liefert eine Absorptionsmatrix  $A$  mit  $A \in \mathbb{R}^{k \times n}$  wobei  $k$  der Anzahl der Spektren und  $n$  der Anzahl der registrierten Datenkanäle entspricht. Aus der Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes folgt ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Absorption und der Konzentration jeder Spezies. In eine Matrixform übertragen lässt sich somit die gemessene Matrix  $A$  als Produkt einer Absorptions- und Konzentrationsmatrix ausdrücken.

$$A = C \cdot \hat{A} + E \quad (2.1)$$

wobei  $E \in \mathbb{R}^{k \times n}$  bzw.  $E = 0$  für alle idealen Messungen.

$E$  entspricht in diesem Fall einer Störmatrix, die für alle realen Messungen Abweichungen vom idealen Verhalten nach LAMBERT-BEER beinhaltet. Der Umgang mit solchen Störungen ist in der Literatur detailliert beschrieben und zur Erläuterung der Funktionsweise des Programms PCD kann  $E$  an dieser Stelle vernachlässigt werden.<sup>66</sup> Die erste Aufgabe besteht nun in einer Reduzierung der Dimension des Problems. Die Matrix  $A \in \mathbb{R}^{k \times n}$  soll durch  $C \in \mathbb{R}^{k \times s}$  und  $\hat{A} \in \mathbb{R}^{s \times n}$  mit  $s \ll k, n$  angenähert werden.

$$\|A - C \cdot \hat{A}\|_F^2 \rightarrow \min, \text{ siehe Frobeniusnorm}^{66,67} \quad (2.2)$$

Es wird nach einer nichtnegativen Niedrigrangapproximation von  $A$  gesucht, wobei der neue Rang  $s$  im besten Fall der Anzahl der optisch absorbierenden Komponenten entspricht. Die Bedingung der Nichtnegativität ergibt sich dabei leicht nachvollziehbar aus der Tatsache, dass Konzentration und Absorption als positive Größen definiert sind. Um die gesuchte

---

Niedrigrangapproximation von  $A$  zu erhalten, wird im ersten Schritt des Algorithmus eine Singulärwertzerlegung<sup>66,68</sup> durchgeführt.

$$A \approx U\Sigma V^T \quad (2.3)$$

$U \in \mathbb{R}^{k \times s}$  und  $V^T \in \mathbb{R}^{s \times n}$ , die rechts- und linksseitigen Singulärvektoren, sind dabei keine sinnvollen physikalischen Größen und erfüllen üblicherweise auch nicht die Bedingung der Nichtnegativität, während  $\Sigma$  eine reelle Matrix der Form  $k \times n$  ist und auf der Hauptdiagonalen die positiven Singulärwerte von  $A$  enthält. An dieser Stelle ist eine erste Niedrigrangapproximation von  $A$  erzielt worden, und die Anzahl der Singulärwerte in  $\Sigma$  entspricht der Anzahl voneinander unabhängiger Komponenten innerhalb der Messreihe.

Um nun den Lösungsraum auf physikalisch sinnvolle Lösungen einzugrenzen, wird eine nichtnegative Niedrigrangapproximation verwendet, die das multiplikative Einfügen einer Transformationsmatrix  $T$  und ihrer Inversen  $T^{-1}$  beinhaltet und das Verschieben des Lösungsraums ermöglicht.

$$A \approx U\Sigma T^{-1} \cdot TV^T \quad (2.4)$$

Die Rekonstruktion von  $C$  erfolgt aus  $U\Sigma T^{-1}$  und  $\hat{A}$  wird aus  $TV^T$  gewonnen. Das Verwenden der Transformationsmatrix erlaubt zusätzlich die Implementierung von Regularisierungsfunktionen, welche die Favorisierung von Lösungen nach ausgewählten Kriterien, wie beispielsweise der Glätte der Konzentrationsprofile oder des größtmöglichen Unterschieds der rekonstruierten Reinkomponentenspektren, erlaubt.<sup>66,69</sup>

$$\|A - U\Sigma T^{-1} \cdot TV^T\|_F^2 + \sum_{i=1}^p \gamma_i^2 f_i(C, \hat{A}) \rightarrow \min \quad (2.5)$$

Es wird eine regularisierte nichtnegative Niedrigrangapproximation von  $A$  gesucht. Innerhalb des Programmpakets sind die Gewichtungsfaktoren der einzelnen Funktionen  $\gamma_i$  frei wählbar und aktivieren mit Werten von  $\gamma_i \neq 0$  die entsprechenden Regularisierungsfunktionen  $f_i$ .

Das Packet FAC-PACK<sup>70</sup> und die implementierte Peak-Group-Analysis (PGA)<sup>71</sup> stellen Weiterentwicklungen des Programmpakets PCD dar, die aus der Kooperation mit den Anwendern am LIKAT hervorgegangen sind.

---

## 2.3. DFT-Rechnungen zur Interpretation von Infrarotspektren

In manchen Fällen gelingt eine Rekonstruktion der Spektren der einzelnen Spezies mit Hilfe chemometrischer Methoden, aber die Struktur der jeweiligen Intermediate bleibt unbekannt, weil die Verbindungen sich beispielsweise nicht isolieren lassen, keine Referenzspektren vorhanden sind und andere experimentelle Methoden zur Strukturaufklärung nicht angewendet werden können. Quantenchemische DFT-Methoden bieten in diesem Fall ein leistungsstarkes Werkzeug zur Interpretation der gemessenen IR-Spektren. Mittels einer Frequenzrechnung sind die thermodynamischen Daten von Strukturen und deren Schwingungsfrequenzen zugänglich. Allerdings können die erzielten Ergebnisse stark von dem verwendeten Dichtefunktional oder Basissatz abhängen.<sup>72</sup> Es ist wichtig einschätzen zu können, welche Fragestellungen mit welchen Methoden bearbeitet werden sollten und welche Erwartungen man an die Genauigkeit der Ergebnisse hegen darf.

Ein direkter Vergleich der experimentellen und theoretischen Schwingungsfrequenzen ist beispielsweise wegen der harmonischen Näherung nicht sinnvoll. Es existieren Ansätze, um Anharmonizitäten bei der Berechnung zu berücksichtigen,<sup>73</sup> diese bleiben aber wegen des hohen Rechenaufwandes bisher auf kleine Strukturen beschränkt. Üblicherweise werden die Schwingungsfrequenzen mit geeigneten Skalierungsfaktoren korrigiert.<sup>74</sup>

Intermolekulare Wechselwirkungen werden in einer gewöhnlichen DFT-Rechnung nicht berücksichtigt. Das Ergebnis der Geometrieoptimierung beschreibt einen Zustand ohne intermolekulare Wechselwirkungen bei 0 K. Um die Verhältnisse in Lösung anzunähern, können beispielsweise verschiedene molekulare Cluster berechnet werden<sup>75</sup> oder SCRF-Methoden<sup>76</sup> (Self-Consistent Reaction Field) verwendet werden, die das Lösungsmittel über eine dielektrische Konstante simulieren.

Ist man in der Lage, die theoretischen Ergebnisse in sinnvolle Beziehung zum Experiment zu setzen, können DFT-Rechnungen eine Hilfe darstellen, um die Spektren von nicht isolierbaren Intermediaten konkreten Spezies zuzuordnen, deren Reaktivität mit Hilfe der thermodynamischen Daten einzuschätzen und dadurch das Bild eines Reaktionsmechanismus zu vervollständigen.

---

### 3. Präformierungsverhalten und Katalysatorverlust am Beispiel eines Hydroformylierungskatalysators

Wenn Chemiker für die Synthese eines bestimmten Moleküls nach dem bestmöglichen Katalysator suchen, stellt ein klug geplantes Screening verschiedener „Kandidaten“ den wahrscheinlich erfolgversprechendsten Ansatz dar. Im Bereich der homogenen Katalyse bedeutet dies in der Regel, dass für katalytisch aktive Metalle verschiedene Liganden getestet werden. Die Produktzusammensetzung wird nach einer definierten Zeit bestimmt und miteinander verglichen. Dass Katalysatoren in Abhängigkeit der beteiligten Liganden Präformierungsreaktionen durchlaufen, deren Ablauf wesentlichen Einfluss auf die Ergebnisse des Katalysatorscreenings haben kann, wird aus praktischen Gründen teilweise vernachlässigt. Die Effekte unterschiedlicher Liganden auf die Aktivität und Selektivität einer Reaktion lassen sich in der Regel jedoch erst bei Kenntnis des Präformierungsverhaltens des Katalysatorsystems belastbar diskutieren.

Am Beispiel des Übergangsmetallkomplexes  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ , der in der Rhodium katalysierten Hydroformylierung als Präkursor Verwendung findet,<sup>43a-c, 77</sup> wurden diese Präformierungsreaktionen sowohl unmodifiziert als auch in Abhängigkeit von mono- und bidentaten Phosphitliganden Liganden als Funktion von Temperatur und Druck untersucht. Die *in situ* spektroskopische Erforschung der Abbaureaktion aktiver Hydroformylierungskatalysatoren durch die Bildung von Metallclustern verdeutlicht die praktische Relevanz solcher Untersuchungen für eine mögliche Anwendung solcher Katalysatorsysteme in kontinuierlichen Prozessen.

### 3.1. Hydroformylierung

Als Hydroformylierung wird die Synthese von Aldehyden durch die Addition von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff an Olefine bezeichnet. Abhängig von der Stelle der neuen C-C-Verknüpfung können dabei lineare (*n*-Aldehyd) oder verzweigte Produkte (*iso*-Aldehyd) entstehen (Abbildung 3.1). Aldehyde sind von großem wirtschaftlichen Interesse, weil sie Ausgangspunkt zur Herstellung von Alkoholen,<sup>78</sup> Aminen<sup>79</sup> und Carbonsäuren<sup>80</sup> sind, die wiederum ein breites Anwendungsspektrum besitzen. Isomerisierung und Hydrierung sind die häufig ablaufenden Nebenreaktionen einer Hydroformylierung. Vielfach stellen die linearen Aldehyde die gewünschten Zielprodukte des Prozesses dar und vorgelagerte Isomerisierungsreaktionen können auch bei Einsatz eines terminalen Olefins zu einem breiten Produktspektrum verzweigter Aldehyde führen.<sup>81</sup> Teilweise wird mit Hilfe geeigneter Katalysatoren versucht, parallel ablaufende Doppelbindungsisomerisierungen zu nutzen, um interne Olefine als Ausgangsstoffe einzusetzen. Im Falle der isomerisierenden Hydroformylierung<sup>82, 83</sup> kann die interne Doppelbindung eines Olefins an das Kettenende verschoben werden und in einem nachgelagerten Schritt die selektive Hydroformylierung der nun endständigen Doppelbindung zum *n*-Aldehyd erfolgen.

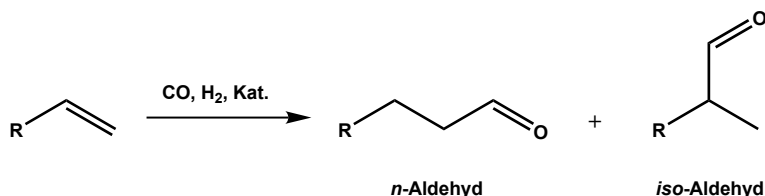


Abbildung 3.1: Schema der Hydroformylierung.

Die 1938 von Otto Roelen als „Oxo-Synthese“ patentierte Hydroformylierung<sup>84</sup> hat sich zu einem der bedeutendsten homogen katalysierten Prozesse der chemischen Industrie entwickelt. Der traditionelle Hydroformylierungskatalysator basiert auf Kobalt und bis heute haben sich nur Kobalt bzw. Rhodium als geeignet für die technische Anwendung erwiesen.<sup>81</sup> Die Synthese langkettiger Aldehyde wird größtenteils mit Kobaltkatalysatoren bei hohen Drücken und Temperaturen realisiert<sup>85</sup> (beispielsweise beim BASF-Verfahren,<sup>86</sup>  $p \approx 300$  bar,  $T = 120-160$  °C). Eine Weiterentwicklung der technischen Prozesse ist mit dem Einsatz der mit Phosphorliganden modifizierten Rhodiumkatalyse gelungen.<sup>87</sup> Temperatur und Druck dieser Verfahren konnten verringert werden, was mit signifikanten Kosteneinsparungen verbunden ist. Gleichzeitig verlangt der hohe Rhodiumpreis eine möglichst effiziente Rückgewinnung des eingesetzten Metalls. Einen sehr eleganten Ansatz stellt dabei die wässrige Zweiphasenhydroformylierung dar. Durch sulfonierte Phosphorliganden befindet sich der Rhodiumkatalysator beim sogenannten Ruhrchemie / Rhône-Poulenc-Verfahren ausschließlich in der wässrigen Phase, für die keine thermische Aufarbeitung durchgeführt werden muss, was den Rhodiumverlust deutlich minimiert.<sup>85</sup> Die Veröffentlichungen von Börner und van Leeuwen ermöglichen insbesondere auf dem Feld der ligandmodifizierten Rhodium-katalysierten Hydroformylierung eine hilfreiche Übersicht.<sup>20a,81</sup>

### 3.2. Die unmodifizierte Rhodiumkatalyse – Reaktionsverhalten von $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ in Abwesenheit von Phosphorliganden

$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  ist ein dunkelgrün schimmernder, kristalliner Feststoff. Er ist stabil gegenüber Luftsauerstoff, einfach zu handhaben und wird in wissenschaftlichen Untersuchungen zur Rhodium-katalysierten Hydroformylierung häufig als Metallpräkursor verwendet.<sup>88</sup> Das Reaktionsverhalten von  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  unter Hydroformylierungsbedingungen besitzt Bedeutung für zahlreiche Arbeiten auf diesem Gebiet.<sup>77</sup>

Garland et al. hat bereits das Reaktionsverhalten von  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  bei Raumtemperatur studiert und konnte, neben Rhodiumclustern unterschiedlicher Größe, erstmals auch das Monomer  $\text{HRh}(\text{CO})_4$  *in situ* spektroskopisch nachweisen.<sup>89</sup> In einem ersten Experiment wurde die Reaktion von  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  in Cyclohexan bei 20 bar Synthesegas ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$ ) und 90 °C infrarotspektroskopisch verfolgt. Die erhaltenen Spektren und die Konzentrationsverläufe der detektierten Spezies sind in Abbildung 3.2 dargestellt.

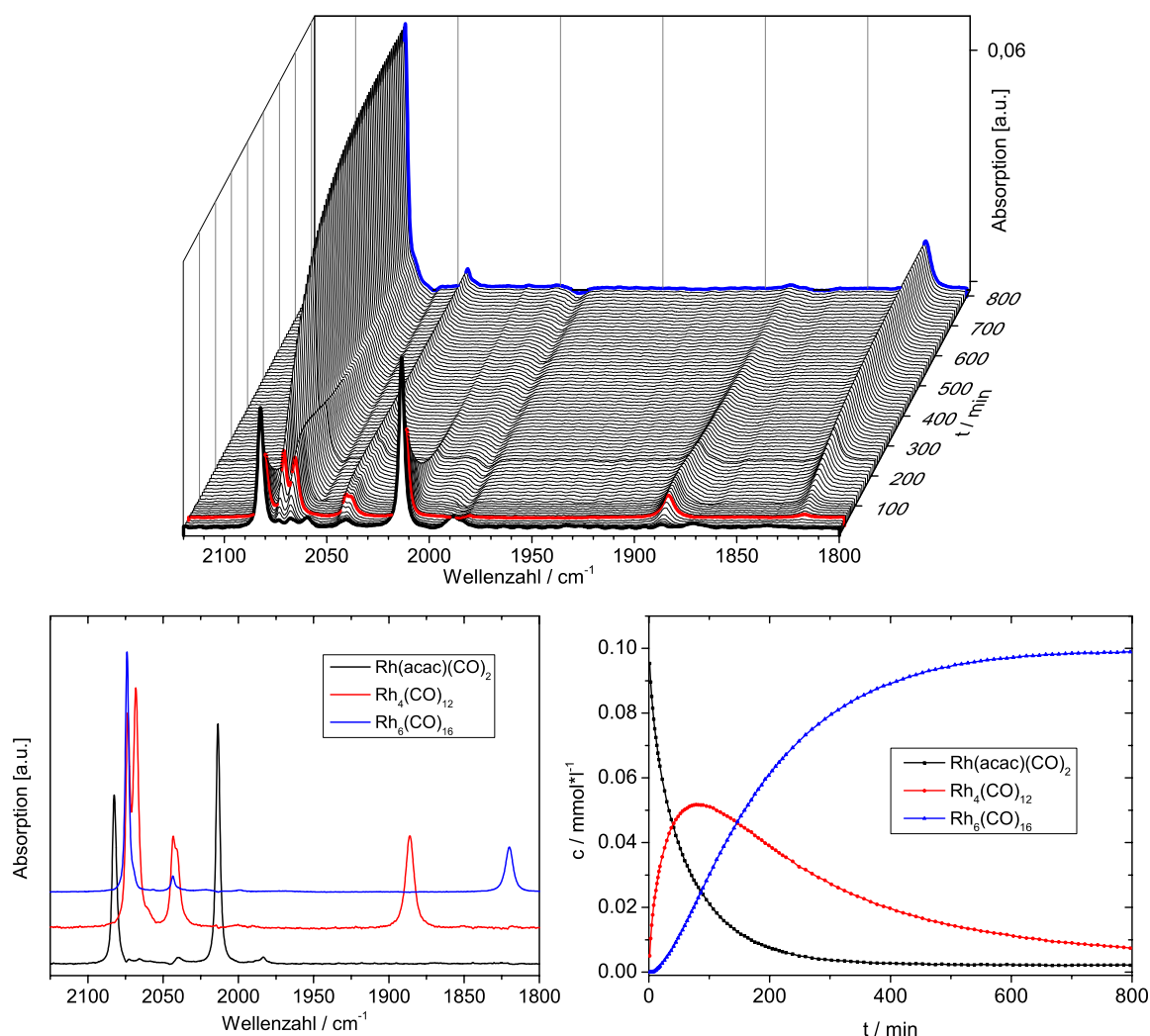


Abbildung 3.2: Absorptionsmatrix (oben), rekonstruierte Reinspektren (links) und Konzentrationsverläufe (rechts) der Umwandlung von  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ , Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Rh}) = 0,1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ , LM = Cyclohexan,  $p = 20 \text{ bar CO}/\text{H}_2$ ,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Unter den benannten Bedingungen reagiert  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  mit Beiträgen bei 2083 und 2013  $\text{cm}^{-1}$  zu  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  mit charakteristischen Beiträgen bei 2073, 2068, 2043, 2041 und 1886  $\text{cm}^{-1}$ . In einer Folgereaktion wird dieses Tetramer zu  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  umgewandelt, mit charakteristischen Beiträgen bei 2074, 2044 und 1820  $\text{cm}^{-1}$ . Andere Metallcarbonyle konnten unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden. Um die Bildung der Rhodiumcluster aus  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  aufzuklären und weitere Intermediate detektieren zu können, wurde ein Experiment bei einer Temperatur von 30 °C und einer erhöhten Katalysatorkonzentration durchgeführt. Abbildung 3.3 zeigt die deutlich verlangsamte Bildung der bereits diskutierten Metallcluster.

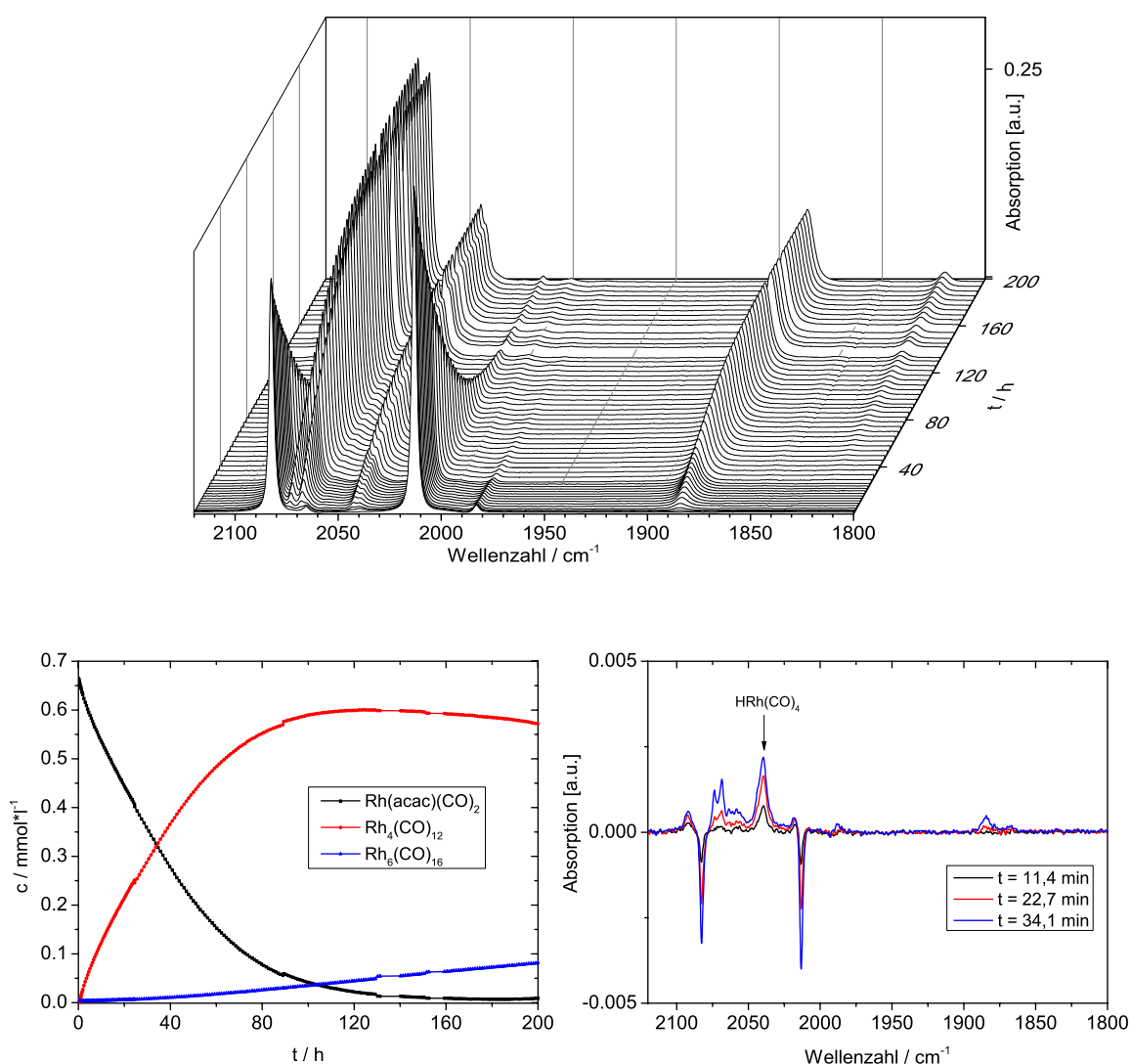


Abbildung 3.3: Absorptionsmatrix (oben) und Konzentrationsverläufe (links) der Umwandlung von  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ . Die ersten Differenzspektren dieses Experimentes (rechts) zeigen den intensivsten Beitrag von  $\text{HRh}(\text{CO})_4$  bei 2040  $\text{cm}^{-1}$ . Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Rh}) = 0,66 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ , LM = Cyclohexan,  $p = 20 \text{ bar CO/H}_2$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Zusätzlich konnte durch einen Beitrag bei  $1618\text{ cm}^{-1}$  gezeigt werden, dass die Eliminierung des (acac)-Liganden vom Metallzentrum mit der Bildung von Acetylaceton einhergeht (Anhang A.2). Der in der Anfangsphase der Reaktion erkennbare Beitrag bei  $2040\text{ cm}^{-1}$  konnte dem monomeren Rhodiumhydridocarbonyl-Komplex  $\text{HRh}(\text{CO})_4$  zugeordnet werden (Abbildung 3.3, rechts).<sup>89</sup>

In Abwesenheit von Phosphorliganden lässt sich das Reaktionsverhalten von  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  schematisch wie in Abbildung 3.4 zusammenfassen. Dabei reagiert der Metallpräkursor im ersten Schritt zum Rhodiumhydridocarbonyl  $\text{HRh}(\text{CO})_4$ . Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist dabei vermutlich die Hydrogenolyse des (acac)-Liganden.  $\text{HRh}(\text{CO})_4$  reagiert mit hoher Wahrscheinlichkeit zum Dimer  $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ , welches von Garland bei einem ähnlichen System in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden konnte.<sup>89</sup> In einer schnellen Folgereaktion wird dann das Tetramer  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  gebildet. Unter Hydroformylierungsbedingungen ist das Hexamer  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  das thermodynamisch favorisierte Rhodiumcarbonyl. Größere Cluster konnten nicht detektiert werden. Untersuchungen zum Katalysatorverlust weisen darauf hin, dass  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  die entscheidende Vorstufe unerwünschter Abscheidung metallischen Rhodiums in Reaktoren darstellt.<sup>i</sup>

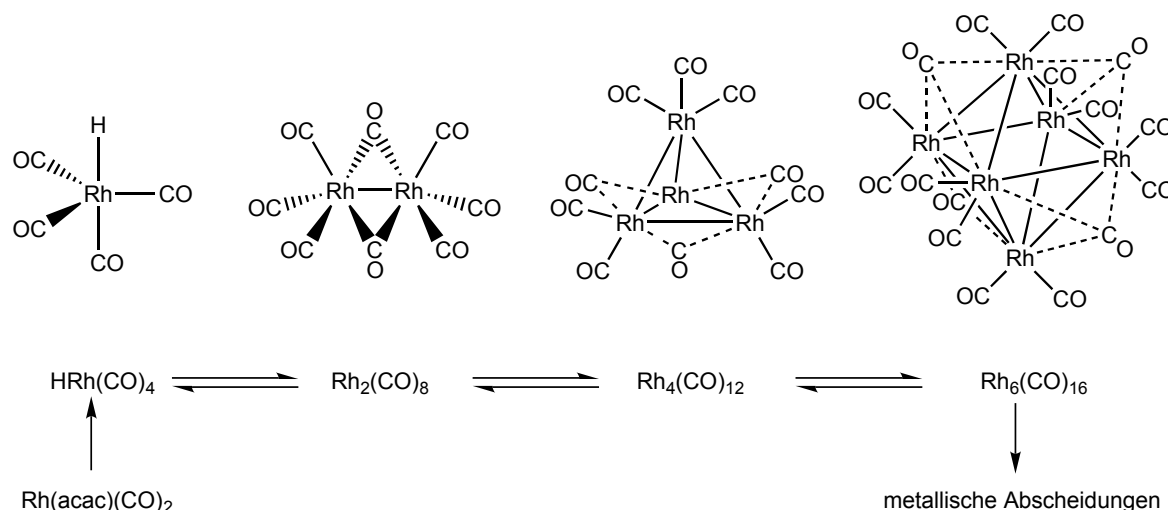


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Reaktionsverhaltens von  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  in Abwesenheit von Phosphorliganden unter Hydroformylierungsbedingungen.

<sup>i</sup> Metallische Abscheidungen waren in allen durchgeführten Hydroformylierungsexperimenten zu beobachten. Insbesondere auf den verwendeten Filtern mit einer Porengröße von  $7\text{ }\mu\text{m}$  waren nach den Versuchen metallisch glänzende Abscheidungen sichtbar.

### 3.3. Die Präformierung mit $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ in Anwesenheit eines monodentaten Phosphitliganden

In Anwesenheit eines monodentaten Phosphitliganden (Abbildung 3.5) ändert sich das Reaktionsverhalten von  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ . In einer vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion wird ein CO-Ligand durch ein Phosphit ausgetauscht. Die Austauschkinetik konnte auch mit der Stopped-Flow Rapid-Scan IR-Spektroskopie nicht aufgelöst werden und die Reaktionszeit bis zum vollständigen Umsatz liegt unter 64 ms.

$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  bildet mit der Geschwindigkeit  $k_1$  das bereits diskutierte Monomer  $\text{HRh}(\text{CO})_4$ .  $\text{Rh}(\text{acac})(1)(\text{CO})$  bildet mit der Geschwindigkeit  $k_2$  den aktiven Hydroformylierungskatalysator  $\text{HRh}(1)(\text{CO})_3$  und seine Formierung wurde *in situ* spektroskopisch verfolgt (Abbildung 3.6). Der Koordinationspolyeder dieses Komplexes kann als trigonale Bipyramide beschrieben werden. Der Phosphorligand koordiniert in äquatorialer Position am Metallzentrum.<sup>85</sup> Neben den beiden Präformierungsreaktionen ( $k_1$  und  $k_2$ ) laufen die Ligand-Substitutionen von CO und Phosphorligand deutlich schneller ab. Diese vor- bzw. nachgelagerten Gleichgewichte stellen sich unmittelbar ein und kinetische Untersuchungen dieser Reaktionen sind mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht möglich.

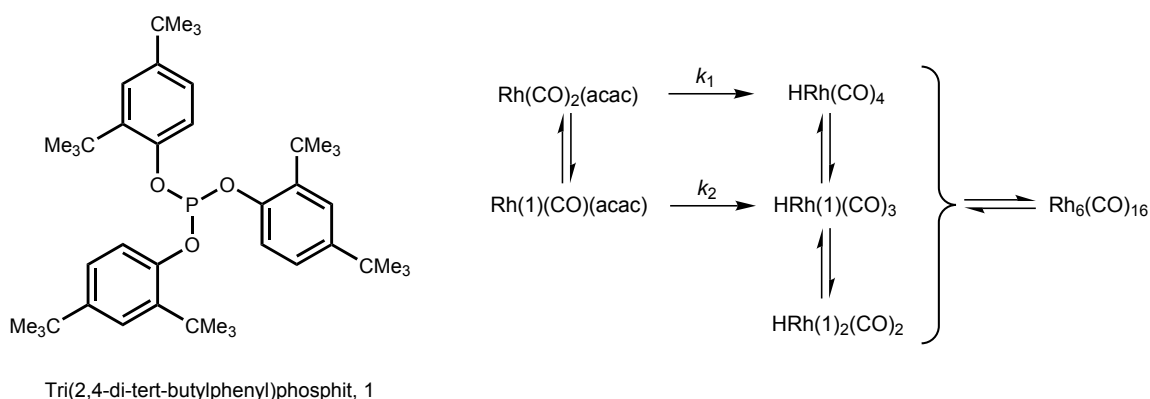


Abbildung 3.5: Der verwendete Phosphorligand (1) und das Reaktionsschema der Formierung des aktiven Katalysators  $\text{HRh}(1)(\text{CO})_3$  aus  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ .

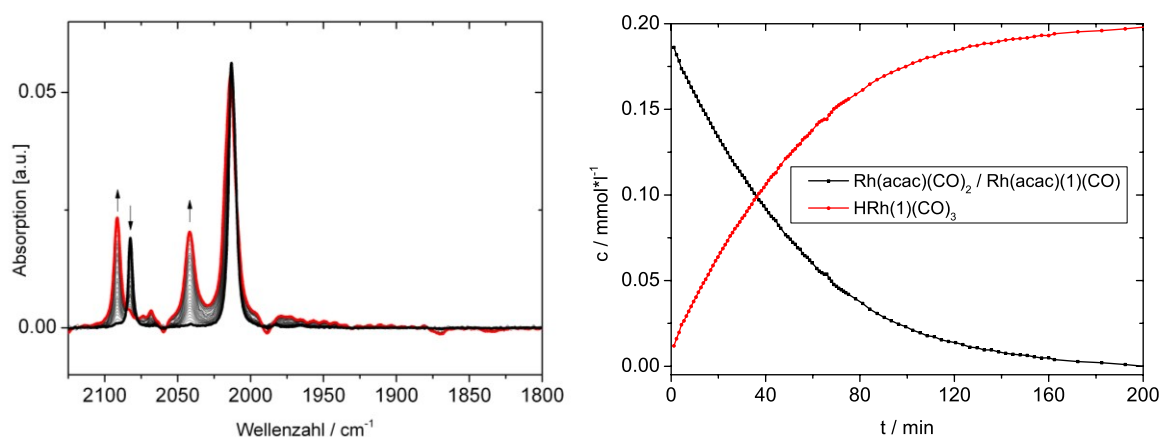


Abbildung 3.6: Infrarotspektren (links) und Konzentrationsverläufe (rechts) der Bildung von  $\text{HRh}(1)(\text{CO})_3$  aus  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  in Cyclohexan, Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Rh}) = 0,2 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(1) = 4 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $p = 20 \text{ bar CO/H}_2$ ,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Bildungskinetik von  $\text{HRh(1)(CO)}_3$  in Cyclohexan zeigt leichte Abweichungen von einer Reaktion erster Ordnung und wurde als Funktion der Temperatur, des Drucks und der Ligandkonzentration untersucht (Anhang A.2). Bei einer Zusammensetzung der Gasphase von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff im molaren Verhältnis 1:1 wurde die größte Geschwindigkeit der Präformierung beobachtet. Hohe Ligandkonzentrationen führen zu einem hohen Anteil der P-substituierten Spezies. Gleichzeitig wird die Präformierungsreaktion signifikant beschleunigt. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass  $k_2$  größer als  $k_1$  ist.

Verringert man die Ligandkonzentration, ist zunehmend die Bildung von  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  zu beobachten. Diese Clusterbildung sollte in einem industriellen Prozess vermieden werden. Sie hat negativen Einfluss auf die katalytische Aktivität des Systems und ist ein entscheidender Faktor für den Verlust des teuren Katalysators. In einem Experiment wurde die Clusterbildung in Anwesenheit von (1) untersucht. Dabei wurde bei 90 °C und 20 bar  $\text{CO}/\text{H}_2$  sukzessive Rhodium in eine Ligandlösung injiziert und die Clusterbildung mit steigender Metallkonzentration verfolgt (Abbildung 3.9). Beginnend bei einer Rhodiumkonzentration von  $0,2 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  nach der ersten Injektion wird das L/Rh-Verhältnis durch die wiederholte Zugabe von  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  von 20 über 10 auf 4,5 gesenkt. Nach drei Injektionen wurde unter Beibehaltung der Temperatur und des Drucks ein gleiches Volumen von Ligandlösung in den Autoklaven gegeben (L:Rh = 25), um die Auflösung von  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  und die Rückbildung von  $\text{HRh(1)(CO)}_3$  zu verfolgen. Beide Komplexe befinden sich in einem reversiblen Gleichgewicht miteinander. Anschließend wurde bei der eingestellten Ligandkonzentration von  $11,2 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  erneut zweimal Rhodium ins System eingebracht (L:Rh = 12 und 7,8).  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  bildet sich in Folge der hohen Metallkonzentration zurück. Die Konzentrations-Zeit-Profile unmittelbar nach den Injektionen von  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  zeigen, dass es erst zu einem zwischenzeitlichen Anstieg der Konzentration des aktiven Katalysators  $\text{HRh(1)(CO)}_3$  kommt und anschließend  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  gebildet wird. Bei den gewählten Bedingungen läuft also die Präformierungsreaktion schneller ab als die Clusterbildung.

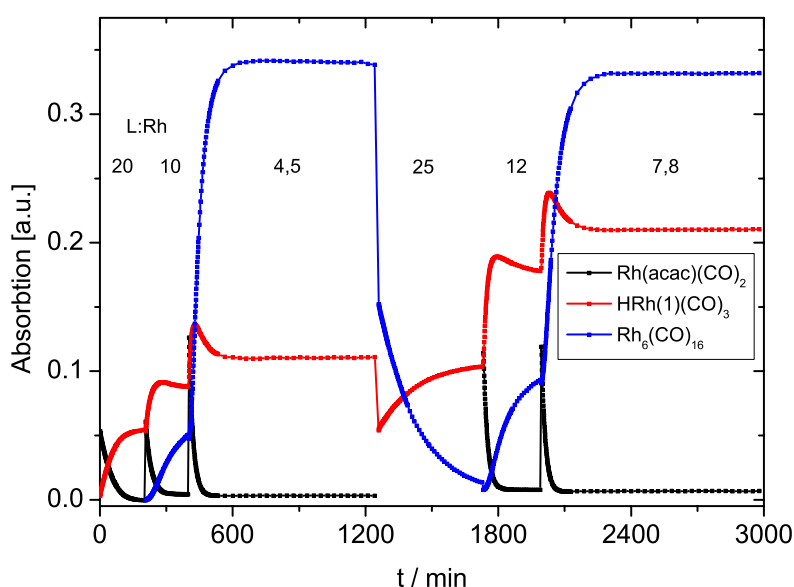


Abbildung 3.7: Reversible Bildung von  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  durch sukzessive Injektion von  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  und die Auflösung der Cluster durch Zugabe von Ligandlösung, Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Rh})_{\text{start}} = 0,2 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(1)_{\text{start}} = 4 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ , LM = Cyclohexan,  $p = 20 \text{ bar CO}/\text{H}_2$ ,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.4. Die Präformierung von $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ in Anwesenheit eines bidentaten Phosphitliganden

Häufig lassen sich durch den Einsatz bidentater Liganden höhere Selektivitäten erzielen und Prozesse können dadurch ökonomischer durchgeführt werden. Im Vergleich zu monodentaten Liganden weisen bidentate Liganden höhere Stabilitätskonstanten auf. Die größere Stabilität solcher Katalysatorkomplexe sollte zudem die Bildung von Metallclustern und damit den Verlust an Katalysator einschränken, was für industrielle Prozesse von Vorteil sein kann. Deswegen wurde die Präformierung und das Clusterwachstum in Abhängigkeit des Diphosphitliganden **2** untersucht (Abbildung 3.8). Die Hydroformylierung von Alkenen mit diesem Katalysatorsystem war Gegenstand verschiedener Untersuchungen.<sup>85,90,91</sup> Bei der Zusammengabe von  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  und Diphosphit (**2**) erfolgt die vorgelagerte Substitution der Carbonylliganden zu schnell, um sie mit den zur Verfügung stehenden Methoden kinetisch aufzulösen. Die Bildung des aktiven Hydroformylierungskatalysators  $\text{HRh}(\text{2})(\text{CO})_2$  verläuft im Vergleich zum monodentaten Liganden (**1**) deutlich beschleunigt ab und ist unter den angegebenen experimentellen Bedingungen bereits nach 15 Minuten vollständig abgeschlossen (Abbildung 3.9). Die Bildungsgeschwindigkeit wird im Wesentlichen durch die Reaktion von  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{2})$  mit der Konstante  $k_3$  bestimmt.

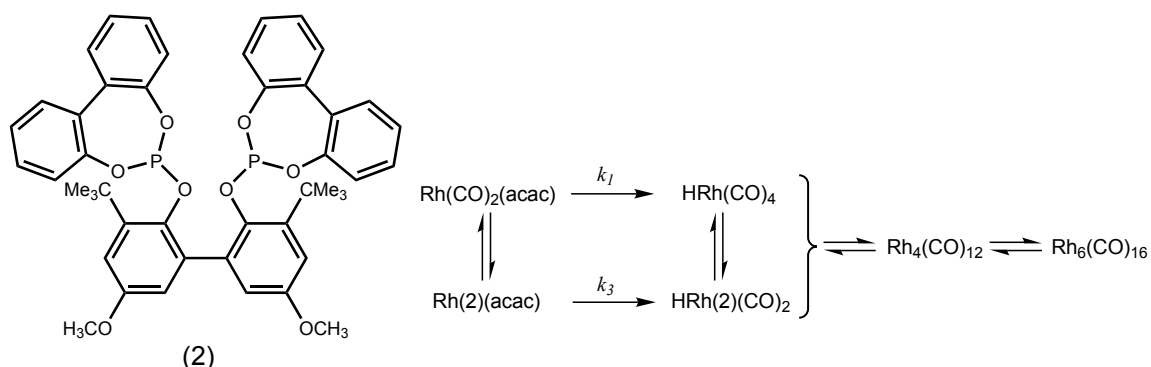


Abbildung 3.8: Der verwendete bidentate Phosphitligand (**2**) (links) und das Reaktionsschema der Formierung des aktiven Katalysators  $\text{HRh}(\text{2})(\text{CO})_2$  aus  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ .

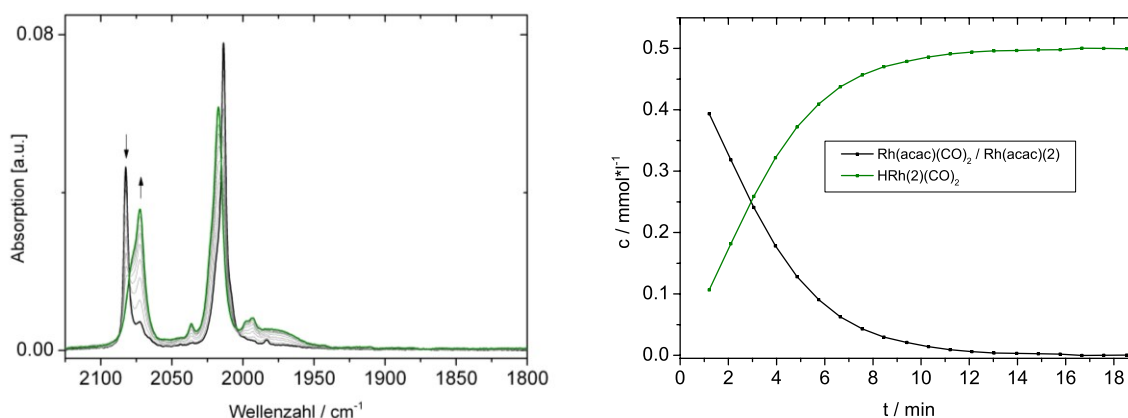


Abbildung 3.9: Infrarotspektren (links) und Konzentrationsverläufe (rechts) der Bildung von  $\text{HRh}(\text{2})(\text{CO})_2$  aus  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ , Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Rh}) = 0,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{2}) = 1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ , LM = Cyclohexan,  $p = 20 \text{ bar CO/H}_2$ ,  $T = 90^\circ\text{C}$ .

Der aktive Katalysator  $\text{HRh}(\text{2})(\text{CO})_2$  (Abbildung 3.10) liegt als trigonal bipyramidaler Komplex vor. Er weist zwei intensive Beiträge bei  $2075\text{ cm}^{-1}$  und  $2025\text{ cm}^{-1}$  und ein breites Hydridsignal bei  $1980\text{ cm}^{-1}$  auf. In der Regel können vergleichbare über einen 7-Ring verknüpfte Diphosphite sowohl äquatorial-axiale als bis-äquatoriale Konfigurationsisomere bilden.<sup>92</sup> Moasser et al. konnten zeigen, dass der Ligand (2) vorwiegend bis-äquatorial am Rhodium koordiniert. Die Zuordnung des Hydridsignals wurde durch eine Isotopensubstitution zu  $\text{DRh}(\text{2})(\text{CO})_2$  bestätigt und der Komplex wurde NMR-spektroskopisch vermessen.<sup>90</sup>

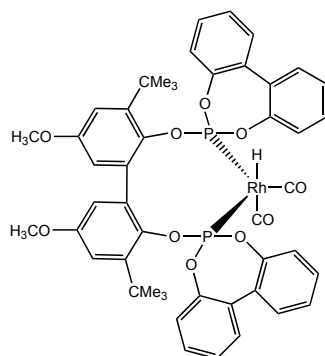


Abbildung 3.10: Struktur des bis-äquatorialen Komplexes  $\text{HRh}(\text{2})(\text{CO})_2$ .

Fokus dieser Arbeit war die Untersuchung der Bildung von  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  in Anwesenheit von (2). Bei molaren Überschüssen des Diphosphits ist weder  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  noch  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  zu detektieren. Der Chelateffekt von (2) verringert die Konzentration von freiem  $\text{HRh}(\text{CO})_4$  und hemmt das Wachstum unmodifizierter Rhodiumcluster deutlich. Erst bei einem L/Rh-Verhältnis von 1:1 ist  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  zu beobachten, dass in der Folge zu  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  reagiert (Abbildung 3.11). Bidentate Liganden können die Regioselektivität einer Hydroformylierung erhöhen. Darüber hinaus konnte dieses Beispiel zeigen, dass auch die unerwünschte Clusterbildung durch den zweizähligen Liganden nahezu vollständig unterdrückt werden kann.

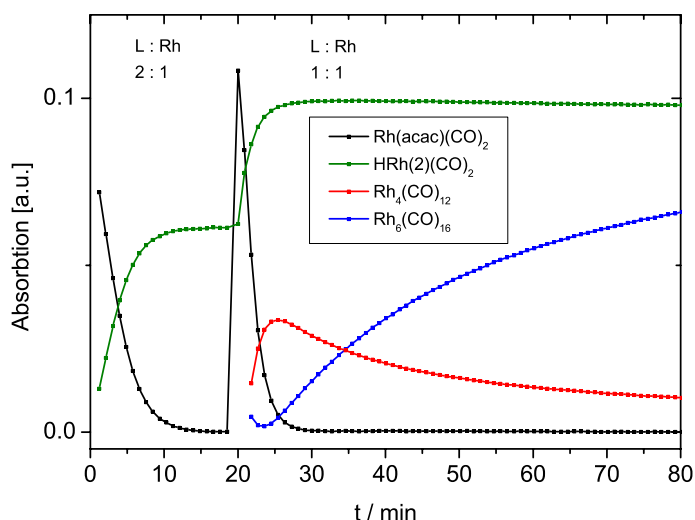


Abbildung 3.11: Bildung von  $\text{HRh}(\text{2})(\text{CO})_2$  aus  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  und anschließende Formierung von  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  und  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  durch erneute Rhodiuminjektion, Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Rh})_{\text{Start}} = 0,5\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{2})_{\text{Start}} = 1\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , LM = Cyclohexan,  $p = 20\text{ bar CO/H}_2$ ,  $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ .

---

## **4. Lösungsmittleffekte auf die Struktur eines selbstaufbauenden Katalysators und die Selektivität einer asymmetrischen Hydrierung**

Die Investition in mehrzählige Liganden wird üblicherweise durch eine gesteigerte Selektivität gerechtfertigt. Im Falle der im Kapitel 3 diskutierten Hydroformylierung steht die Regioselektivität im Zentrum des Interesses. Bei der Hydrierung eines Olefins kann zusätzlich in Abhängigkeit des Substrates ein neues Chiralitätszentrum im Produkt generiert werden. Das Produktspektrum kann aus Enantiomeren bzw. Diastereomeren bestehen. Ziel der asymmetrischen Hydrierung mit chiralen Phosphorliganden in der homogenen Übergangsmetallkatalyse ist eine möglichst hohe Enantio- bzw. Diastereoselektivität. Um starke stereodiskriminierende Eigenschaften des Katalysatorsystems zu erzielen, werden traditioneller Weise bidentate Phosphorliganden verwendet.<sup>93</sup> In der Regel sind diese Liganden jedoch mit einem höheren Synthesaufwand verbunden und es gibt ein nachvollziehbares Interesse, diesen Aufwand durch alternative Liganden zu umgehen. Mittlerweile sind monodentate Liganden bekannt, die ebenfalls ausgezeichnete Selektivitäten erreichen.<sup>94</sup> Eine weitere Alternative ist der Einsatz von „selbstaufbauenden“ Liganden.<sup>95</sup> Diese können beispielsweise aus zwei monomeren Einheiten bestehen, die bei Koordination an einem Metallzentrum einen pseudo-chelat Liganden über intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden. Diese Ausrichtung der Liganden kann die Selektivität des Katalysators bestimmen und ist beeinflusst von den konkurrierenden intermolekularen Wechselwirkungen. Es kommt zu Lösungsmittleffekten im Hinblick auf Aktivität und Selektivität. Mit dem Ziel Struktur-Selektivitäts-Beziehungen offen zu legen, wurde die Infrarotspektroskopie genutzt, um den Aufbau eines solchen Katalysatorsystems in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen zu untersuchen.

## 4.1. Ergebnisse der asymmetrischen Hydrierung

In einer Kooperation mit Shuklov et al.<sup>96</sup> wurden Rhodium-katalysierte asymmetrische Hydrierungen mit den Modells substraten Z- $\alpha$ -N-Acetaminocinnamat (1a) und Dimethylitaconat (1b) durchgeführt. Dabei wurden ein Phospholan- (3) und ein Phosphopin-Ligand (4) in den Lösungsmitteln Dichlormethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), Methanol (MeOH) und Trifluorethanol (TFE) hinsichtlich ihrer Aktivität und Enantioselektivität getestet (Abbildung 4.1). Die Umsätze und Selektivitäten wurden gaschromatographisch bestimmt. Die höchste Aktivität und Enantioselektivität innerhalb der Versuchsreihe wurde für das Phosphopin (4) beobachtet. Für beide Liganden zeigen sich jedoch signifikante Lösungsmittelleffekte (die vollständige Liste der Ergebnisse der Hydrierung befindet sich in Anhang A.3). Während der Phospholanligand (3) mit Substrat (1a) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder TFE nach 1200 min vollständigen Umsatz bei einer Enantioselektivität (ee) von 68 % zeigt, fällt der Umsatz in MeOH bei sonst ähnlichen Bedingungen auf etwa 20 % und der ee-Wert sinkt auf 13 %. Bei Einsatz des Substrates 1b ist für dieses Katalysatorsystem in MeOH keine stereodiskriminierende Eigenschaft festzustellen und man erhält ein racemisches Produktgemisch. Interessanterweise bleibt die Stereoselektivität für Lösungsmittelmischungen aus TFE und MeOH nahezu erhalten (Tabelle 4.1). Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, vergleichsweise teures TFE ohne Verlust der Selektivität zu ersetzen.

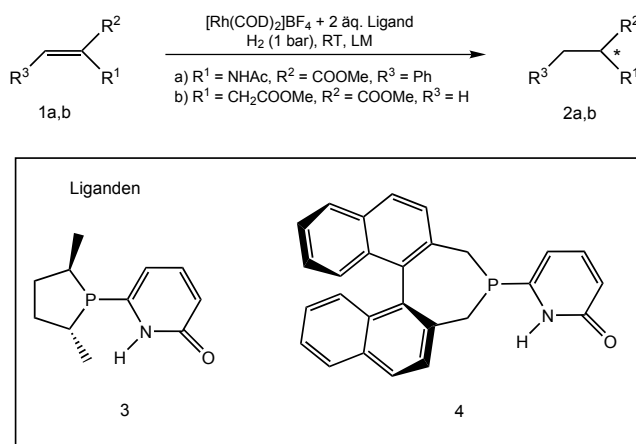


Abbildung 4.1: Schema und Reaktionsbedingungen der asymmetrischen Hydrierung.<sup>96</sup>

Tabelle 4.1: Ergebnisse der asymmetrischen Hydrierung.<sup>96</sup>

Versuch	Ligand	Substrat	Lösungsmittel	Umsatz (%)	t / min <sup>-1</sup>	ee (%)
1	3	1a	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	100	1200	68
2	3	1a	TFE	100	1200	69
3	3	1a	MeOH	20	1300	13
4	3	1a	MeOH – TFE (3:1)	100	1300	49
5	3	1a	MeOH – TFE (1:1)	100	1300	57
6	3	1a	MeOH – TFE (1:3)	100	1300	63
7	3	1b	MeOH	100	1300	rac
8	3	1b	TFE	100	1300	68
9	3	1b	MeOH – TFE (3:1)	100	1300	31



## 4.2. Struktur-Selektivitäts Beziehung des Katalysators

Es war anzunehmen, dass die stereodiskriminierenden Eigenschaften des Katalysators mit dem Auftreten eines pseudo-chelat Komplexes verbunden sind, der durch intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Ligandfragmenten 2-Pyridon (5a) und 2-Hydroxypyridin (5b) gebildet wird (Abbildung 4.2). Zur Strukturaufklärung wurden NMR-Untersuchungen am Präkursor  $[\text{Rh}(\text{COD})(3)_2]\text{BF}_4$  in deuteriertem Chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ), Trifluorethanol ( $\text{CF}_3\text{CD}_2\text{OD}$ ) und Methanol ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) durchgeführt. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Spezies in  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CF}_3\text{CD}_2\text{OD}$  ähneln sich stark und deuten auf die Anwesenheit der pseudo-chelat Spezies hin. Die Spektren in Methanol unterscheiden sich deutlich und geben einen ersten Hinweis auf den Grund für die abweichende Enantioselektivität in den verschiedenen Lösungsmitteln.<sup>96</sup>

Zum tieferen Verständnis wurden infrarotspektroskopische Experimente in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen durchgeführt. Der freie Ligand (3) und der Präkursor  $[\text{Rh}(\text{COD})(3)_2]\text{BF}_4$  wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  IR-spektroskopisch bei 25 °C vermessen (Abbildung 4.2). DFT-Rechnungen an den entscheidenden Ligandfragmenten (5a) und (5b) zeigen, dass die intensive Schwingung des freien Liganden (3) bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  auf die  $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingung  $\nu(\text{C}=\text{O})$  der Pyridonform zurückzuführen ist. Dieses Tautomer stellt offensichtlich die dominante Spezies des freien Liganden (3) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dar. Durch Koordination am Rhodium ändert sich das IR-Spektrum drastisch. Der Ligand liegt nun auch als 2-Hydroxypyridinform vor. Die Intensität des Streckschwingungsbeitrages  $\nu(\text{C}=\text{O})$  verringert sich. Gleichzeitig kommt es zu einer Verbreiterung des Beitrages der Ringschwingungen um  $1590\text{ cm}^{-1}$ . Insbesondere die Bande bei  $1455\text{ cm}^{-1}$  kann eindeutig der Hydroxypyridinform (5b) zugeordnet werden. Im unpolaren Lösungsmittel Dichlormethan stabilisiert sich (3) im Komplex  $[\text{Rh}(\text{COD})(3)_2]\text{BF}_4$  durch zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Fragmenten (5a) und (5b).

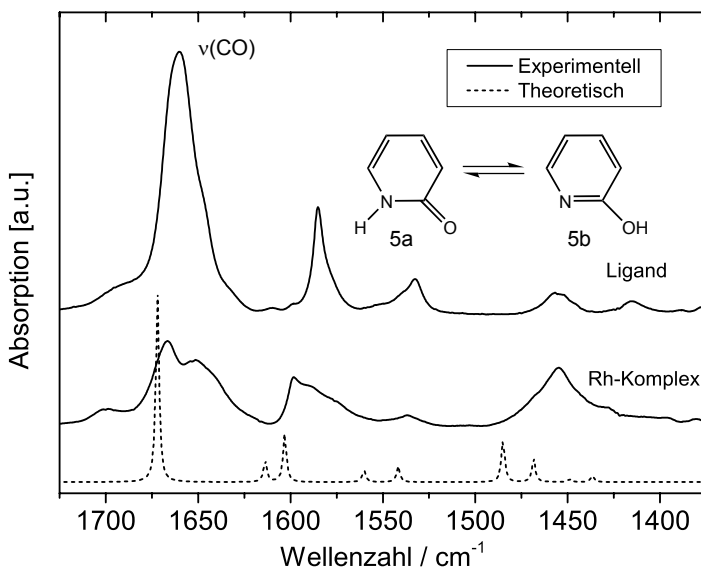


Abbildung 4.2: IR-Spektren des freien Liganden (3) und  $[\text{Rh}(\text{COD})(3)_2]\text{BF}_4$  in  $\text{CHCl}_2$  bei 25 °C sowie ein theoretisches Spektrum (B3LYP/6-31+G\*) des wasserstoffbrückengebundenen Dimers von (5a) und (5b) (gestrichelt).<sup>96</sup>

Wird der gleiche Komplex in polaren Lösungsmitteln gelöst, treten gerichtete Wechselwirkungen zu Lösungsmittelmolekülen in Konkurrenz zu den diskutierten intramolekularen Wasserstoffbrücken. Ein Vergleich der Infrarotspektren des freien Liganden (3) sowie  $[\text{Rh}(\text{COD})(3)_2]\text{BF}_4$  in MeOH und TFE verdeutlicht diese Situation (Abbildung 4.3, links). Für den freien Liganden (3) ähneln sich die Spektren in beiden Lösungsmitteln und es scheinen beide Tautomere vorzuliegen. Der intensive Streckschwingungsbeitrag  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ist im Vergleich zu MeOH in TFE zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies spricht für eine stärkere intermolekulare Wechselwirkung des Pyridonsauerstoffes und kann durch die ausgeprägten Wasserstoffbrücken-Donor-Eigenschaften von TFE erklärt werden. Die Koordination des Liganden an Rhodium hat in beiden Lösungsmitteln sehr unterschiedliche Effekte. In TFE ähnelt die Bindungssituation stark den Verhältnissen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Wellenzahl von  $\nu(\text{C}=\text{O})$  wird bei Koordination ans Metallzentrum zu einer nahezu identischen Wellenzahl wie in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verschoben. Es sind beide Tautomere zu beobachten und TFE scheint die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken nicht zu unterbinden. In Methanol verringert sich die Intensität der Streckschwingung der 2-Pyridonform (5a) drastisch. Die Bande erscheint deutlich breiter und der Beitrag der Ringschwingungen um  $1600\text{ cm}^{-1}$  gewinnt signifikant an Intensität. Die Wasserstoffbrücken-Akzeptor-Eigenschaften des Methanols stabilisieren das Hydroxypyridin und sorgen für einen deutlichen Anstieg dieses Tautomers. Hydroxypyridin bildet Wasserstoffbrücken zum Methanol und die intramolekularen Wasserstoffbrücken von  $[\text{Rh}(\text{COD})(3)_2]\text{BF}_4$  werden gebrochen. In Mischungen von TFE und MeOH ähneln die IR-Spektren von  $[\text{Rh}(\text{COD})(3)_2]\text{BF}_4$  den Spektren in TFE und die Struktur des Katalysators ist durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke bestimmt. Diese Feststellung kann einen Erklärungsansatz für den Erhalt der Enantioselektivität in Mischung von TFE und MeOH geben.

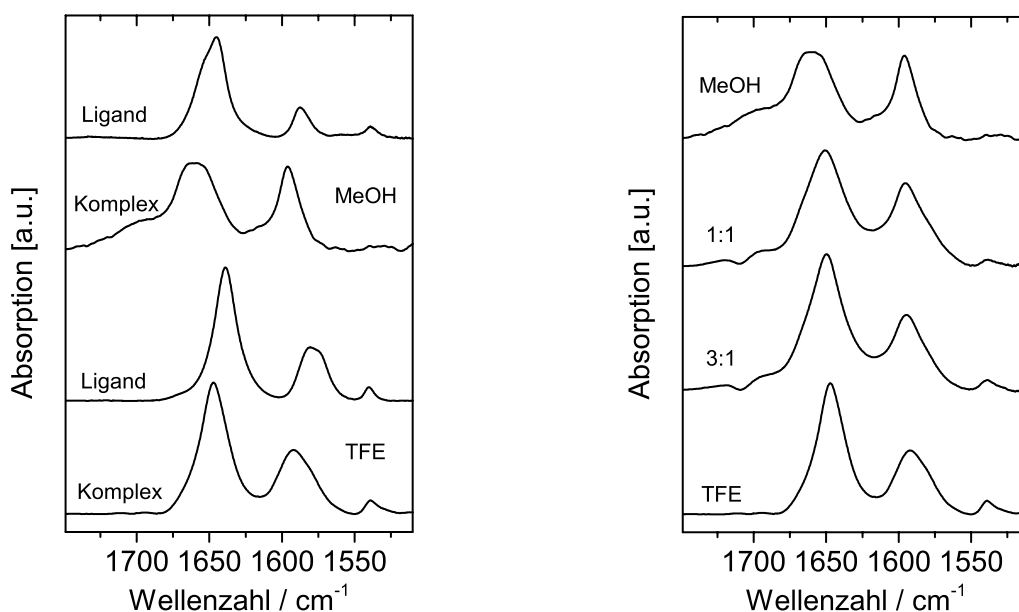


Abbildung 4.3: IR-Spektren des freien Liganden (3) und  $[\text{Rh}(\text{COD})(3)_2]\text{BF}_4$  in MeOH und TFE (links). IR-Spektren von  $[\text{Rh}(\text{COD})(3)_2]\text{BF}_4$  in MeOH, TFE und ihren Mischungen (rechts). Alle Spektren bei  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>96</sup>

Durch die Kombination von katalytischen Hydrierungsexperimenten, NMR-Spektroskopie, infrarotspektroskopischen Untersuchungen und quantenchemischen Rechnungen ist es gelungen, ein Modell zur Erklärung unterschiedlicher Enantioselektivitäten in verschiedenen Lösungsmitteln zu entwerfen. Sowohl die NMR- als auch die IR-spektroskopischen Ergebnisse zeigen, dass es im Katalysator zu einer Selbstausrichtung der Liganden über intramolekulare Wasserstoffbrücken kommt. Die Ausbildung eines pseudo-chelat Komplexes ist verantwortlich für die stereodiskriminierenden Eigenschaften des Katalysatorsystems und findet sowohl in unpolaren Lösungsmitteln als auch in Lösungsmitteln mit starken Wasserstoffbrücken-Donor-Eigenschaften statt (Abbildung 4.4). Starke Wasserstoffbrücken-Akzeptoren wie Methanol stabilisieren hingegen die Hydroxypyridinform des Liganden. Wasserstoffbrücken werden vorzugsweise mit dem Lösungsmittel gebildet und die Selbstausrichtung des Katalysators dadurch gestört. Als Folge davon geht die Enantioselektivität der asymmetrischen Hydrierung teilweise oder ganz verloren.

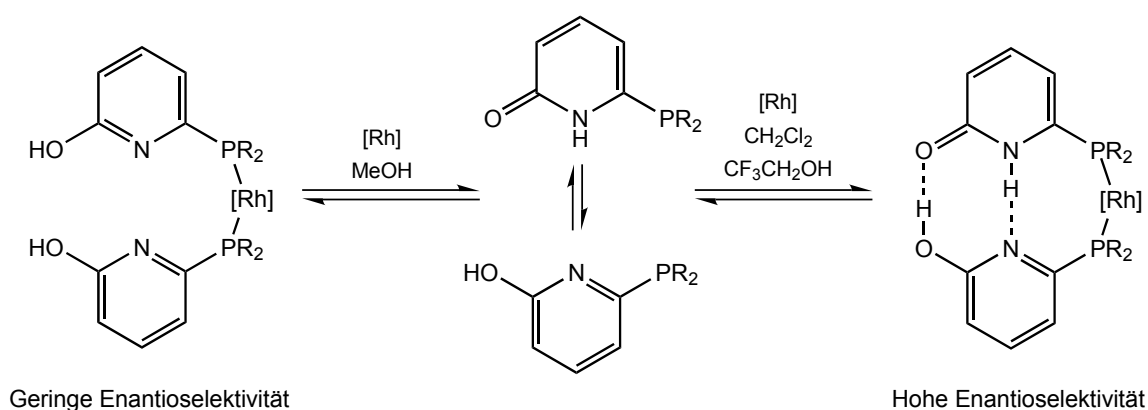


Abbildung 4.4: Schema der Selbstausrichtung von zwei monodentaten 6-Phosphino-2-Pyridon Liganden an Rhodium in Abhängigkeit des Lösungsmittels.<sup>96</sup>

---

## **5. Mechanistische Untersuchungen zur Freisetzung von Wasserstoff aus chemischen Speichern**

### **5.1. Die Energiekrise und das Konzept einer nachhaltigen Wasserstoffökonomie**

Im Jahre 1972 veröffentlichten Meadows et al. ihre Studie „The Limits to Growth“,<sup>97</sup> die in Abhängigkeit verschiedener Szenarien versuchte, den Zeitpunkt zu terminieren, an dem fossile Energiequellen unseres Planeten erschöpft sein würden. Diese Arbeit ist eine der populärsten der Wissenschaft und hat einen Beitrag dazu geleistet, dass Fragen zur Ökologie der Erde in den folgenden Jahrzehnten Teil einer öffentlichen Debatte wurden. Der Klimawandel, die Verschmutzung von Luft, Wasser und Land, extrem hohe Einkommensdisparitäten von Menschen unterschiedlicher Länder sowie die daraus resultierenden Konflikte – heute erscheinen die Gründe für den Ersatz fossiler Brennstoffe durch erneuerbare Energien einleuchtend und sind allgemein anerkannt.<sup>98,99</sup> Obwohl eine Sensibilisierung der Menschen zweifellos stattgefunden hat, die Transformation der Energiewirtschaft im globalen Maßstab hatte dies nicht zur Folge. Die beginnenden Umstrukturierungen in Deutschland und anderen europäischen Ländern geben Anlass zur Hoffnung, aber der materielle Wohlstand der Industriegesellschaften wird bis auf absehbare Zeit weiter auf der Verfügbarkeit von preisgünstiger Energie aus fossilen Quellen basieren. In der Transformation unserer Energieversorgung liegt eine wesentliche, in erster Linie politische, Herausforderung unserer Zeit und technischer Fortschritt kann hierbei den Raum der Möglichkeiten entscheidend erweitern.

In Zusammenhang mit dieser Wandlung wird das Konzept einer nachhaltigen Wasserstoffökonomie diskutiert, in der Elektrizität und Wasserstoff die beiden hauptsächlichen Energievektoren darstellen.<sup>98, 100</sup> Die Elektrizität wird in diesem Szenario mit Hilfe von Geothermie, Wasser-, Wind- und Solarkraft erzeugt.<sup>101</sup> Teilweise wird an dieser Stelle auch Nuklearenergie als Energiequelle diskutiert,<sup>102</sup> wobei man im Sinne einer nachhaltigen Energieerzeugung wegen der nur räumlich und zeitlich verschobenen Umweltschäden und den inhärenten Risiken dieser Technologie die Kernenergie dafür nicht ernsthaft in Betracht ziehen kann. Wind- und Solarenergie werden den Hauptanteil der Stromerzeugung übernehmen müssen, unterliegen jedoch starken vom Verbrauch entkoppelten Schwankungen. Dadurch werden Anpassungen in der Netzstruktur<sup>103</sup> sowie zusätzliche Energiespeicher notwendig, denn elektrische Energie lässt sich mit den derzeitigen Technologien nicht in ausreichendem Maße speichern. Die Aufgabe der Energiespeicherung übernimmt der Wasserstoff. Das vereinfachte Konzept einer Wasserstoffökonomie ist in Abbildung 5.1 skizziert.

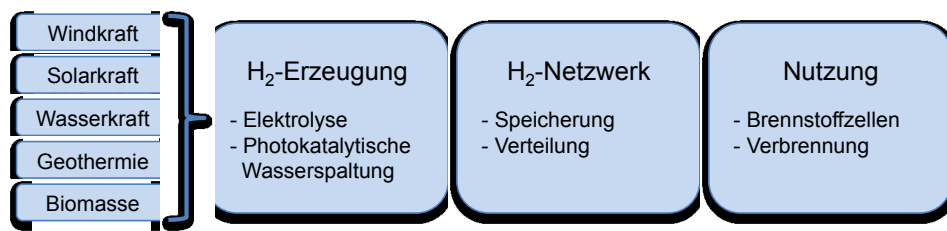


Abbildung 5.1: Das Konzept einer nachhaltigen Wasserstoffökonomie.

Idealerweise würde der Wasserstoff, der heute hauptsächlich noch durch Reformingprozesse fossiler Brennstoffe hergestellt wird,<sup>104</sup> direkt photokatalytisch erzeugt. Allerdings sind die zur Verfügung stehenden Technologien noch nicht bereit für eine weit verbreitete Anwendung. Der Hauptanteil des Wasserstoffes wird deswegen mittelfristig aus der Elektrolyse von Wasser<sup>105</sup> sowie zu kleineren Anteilen aus Biomasse<sup>106</sup> stammen. Die Nutzung wird vorwiegend mittels Brennstoffzellen erfolgen. Abhängig von der Bauart der Brennstoffzelle (z. B. AFC, PAFC, MCFC, SOFC oder PEM<sup>107</sup>) können Wirkungsgrade von mehr als 70 % erreicht werden.<sup>108</sup> Die notwendigen Technologien für Produktion und Nutzung des Wasserstoffes innerhalb dieser nachhaltigen Energiewirtschaft sind verfügbar. Zur entscheidenden Herausforderung hat sich die Frage einer effizienten Speicherung und Distribution des Wasserstoffes entwickelt.

### 5.1.1. Technologien zur Speicherung von Wasserstoff

Prinzipiell lassen sich die zur Verfügung stehenden Technologien in physikalische und chemische Speichermethoden unterscheiden (Abbildung 5.2). Drucktanks und Kryotanks sind die etablierten physikalischen Methoden, um Wasserstoff zu speichern.<sup>109</sup> Eine unbefriedigende volumetrische Energiedichte, die Sicherheitsrisiken von komprimiertem Wasserstoff (bis zu 700 bar) sowie die Energieverluste im Falle einer flüssigen Speicherung in Kryotanks motivieren jedoch die Suche nach alternativen Methoden. Dabei ist die Adsorption an oberflächenaktiven Materialien ein intensiv bearbeitetes Forschungsfeld. Es wurden Kohlenstoffmodifikationen (Graphit, Fullerene, Nanotubes),<sup>110</sup> Organische Polymere,<sup>111</sup> Zeolithe und MOFs (Metal-Organic-Frameworks),<sup>112</sup> hinsichtlich ihrer Fähigkeit Wasserstoff an der Oberfläche zu adsorbieren, untersucht. Ein Vorteil dieser auf Physisorption beruhenden Methoden ist die vollständige Reversibilität des Belade- und Entladeprozesses. Allerdings lassen sich für die Anwendung relevante gravimetrische Wasserstoffdichten oft nur bei geringen Temperaturen (-196 °C) erreichen.<sup>111</sup>

Chemische Methoden lassen sich hinsichtlich ihres Aggregatzustandes in feste und flüssige Speicher einteilen, aber ihnen gemeinsam ist, dass sie folgende Eigenschaften besitzen müssen, um die Chance auf eine breite Anwendung zu haben:<sup>113</sup>

- Hohe volumetrische und gravimetrische Energiedichte
- Effiziente Beladung mit und Freisetzung von Wasserstoff
- Vermeidung von Nebenprodukten
- Hohe Langzeitstabilität

Metallhydride und Legierungen,<sup>114</sup> Borhydride und Aminoborane<sup>115</sup> gehören zu den am meisten diskutierten Kandidaten fester chemischer Wasserstoffspeicher.

Flüssige organische Wasserstoffträger, sogenannte LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carriers), bieten die Möglichkeit, Wasserstoff in kleinen Molekülen zu speichern und stellen ein Forschungsfeld dar, dass in den letzten zehn Jahren enorm an Bedeutung gewonnen hat. Als vielversprechende Kandidaten werden Carbazole, mit dem in diesem Zusammenhang bekanntesten Vertreter N-Ethylperhydrocarbazol ( $H_{12}$ -NEC),<sup>116</sup> Alkohole und Ameisensäure gesehen. Insbesondere Methanol und Ameisensäure offerieren neben den allgemeinen Vorteilen flüssiger Wasserstoffspeicher (z. B. einfache Distribution) eine attraktive Möglichkeit das Klimagas  $CO_2$  in die Wertstoffkette zu integrieren.<sup>117, 118</sup> Laurency und Xu haben in den vergangenen Jahren aufschlussreiche Übersichten zum Forschungsstand der verschiedenen Technologien zur Wasserstoffspeicherung veröffentlicht.<sup>111, 119</sup>

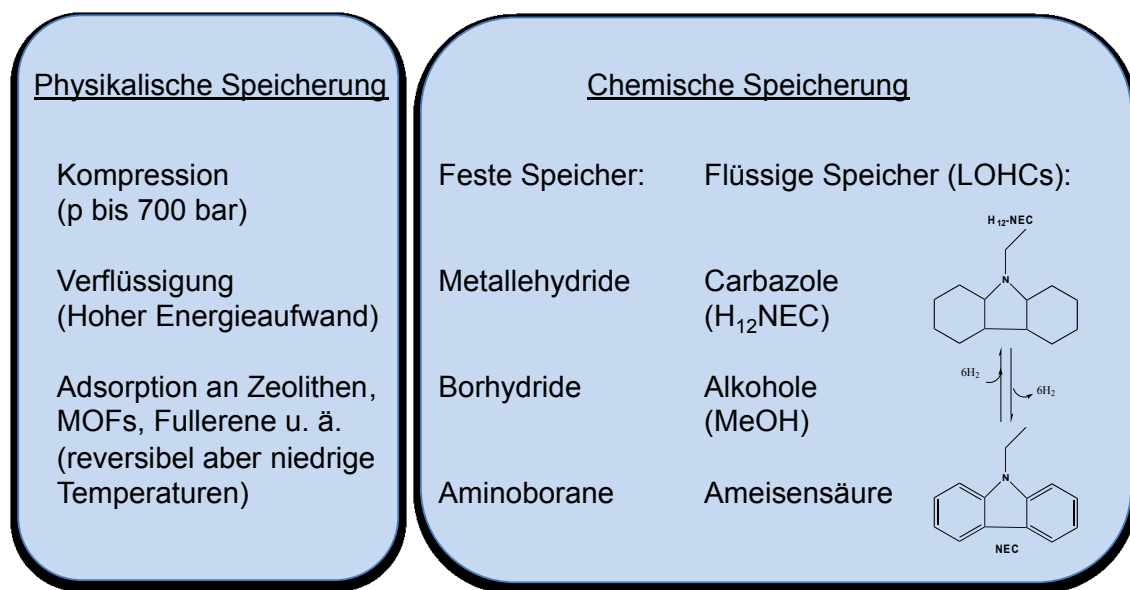


Abbildung 5.2: Technologien zur Wasserstoffspeicherung in schematischer Übersicht.

## 5.2. Die reversible Umwandlung von Wasserstoff und Kohlendioxid zu Ameisensäure

Die gravimetrische Wasserstoffdichte von Ameisensäure beträgt 4,4 % und liegt damit unter der häufig angeführten Zielstellung des Department of Energy in den USA (DoE),<sup>i</sup> mit deren Hilfe ökonomisch relevante Wasserstoffspeicher identifiziert werden sollen.<sup>120,121</sup> Was Ameisensäure trotzdem zu einem attraktiven Wasserstoffspeicher macht, ist die hohe Effizienz, mit der  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  und Ameisensäure ineinander überführt werden können. Eine Prozessführung muss dabei im einfachsten Fall drei Gleichgewichtsreaktionen betrachten (Abbildung 5.3).

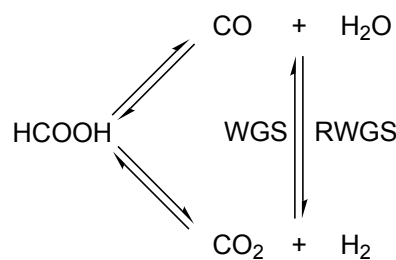


Abbildung 5.3: Relevante Reaktionsgleichgewichte bei der Dehydrierung von Ameisensäure.

Sabatier und Maihle<sup>122</sup> beobachteten 1912, dass Ameisensäure in Abhängigkeit der verwendeten Katalysatoren sowohl in  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  (Dehydrierung) als auch in  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (Dehydratisierung) gespalten werden kann.<sup>123</sup> Die Reaktionsprodukte stehen über die Wasser-Gas-Shift-Reaktion<sup>124</sup> (WGS) bzw. ihre Umkehrung (RWGS) miteinander im Gleichgewicht. Um die Ameisensäure als Wasserstoffspeicher zu nutzen, werden Katalysatoren benötigt, die unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen selektiv die Dehydrierung von Ameisensäure bzw. die Hydrierung von  $\text{CO}_2$  katalysieren.

### 5.2.1. Die Hydrierung von $\text{CO}_2$ zu Ameisensäure

Farlow und Adkins berichteten 1935 erstmals über die Hydrierung von  $\text{CO}_2$  zu Ameisensäure über Raney-Nickel.<sup>125</sup> Eine Vielzahl wissenschaftlicher Arbeiten befasst sich aktuell mit der homogen katalysierten Hydrierung von  $\text{CO}_2$ , deren Forschungsstand in zahlreichen Übersichtsartikeln zusammengefasst wurde.<sup>126</sup> Die Hydrierung von  $\text{CO}_2$  zur Ameisensäure verläuft in der Gasphase aus entropischen Gründen endergonisch (Abbildung 5.4, Reaktion I). Jedoch senkt die Reaktionsführung in Wasser durch die Solvatation von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff die freie Standardreaktionsenthalpie um etwa  $37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Abbildung 5.4,

<sup>i</sup> Die vom DoE formulierten spezifischen Entwicklungsziele zukünftiger Systeme zur Wasserstoffspeicherung sind:<sup>120</sup>

- Massenergiedichte,  $1,8 \text{ kWh/kg}$  (5,5 % Wasserstoff)
- Volumetrische Energiedichte,  $1,3 \text{ kWh/L}$  (0,04 kg Wasserstoff/L)
- Kosten der Speicherung,  $\$10/\text{kWh}$  ( $\$333/\text{kg}$  gespeichertem Wasserstoff)

Reaktion II). Die Deprotonierung der Ameisensäure durch Zugabe einer Base verschiebt das Reaktionsgleichgewicht deutlich in Richtung der Produktseite (Abbildung 5.4, Reaktion III). Das CO<sub>2</sub>/Bicarbonat/Carbonat-Gleichgewicht in wässriger Umgebung trägt dazu bei, dass die Thermodynamik der Reaktion in der Regel stark vom pH-Wert des Reaktionsmediums abhängt (Abbildung 5.4, Reaktion IV).<sup>127, 128, 129</sup>

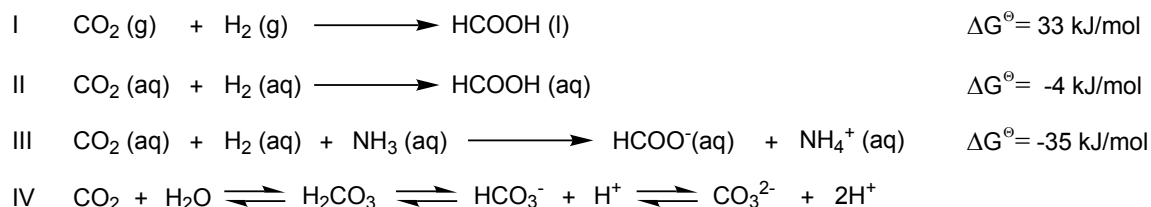


Abbildung 5.4: Freie Standard-Reaktionsenthalpien (  $\Delta G^\ominus$  ) der Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Ameisensäure.<sup>126e</sup>

Homogene Katalysatorsysteme zur CO<sub>2</sub>-Hydrierung können bereits unter milden Bedingungen (Raumtemperatur und Normaldruck) signifikante Umsätze erzielen.<sup>130</sup> Hohe Aktivitäten zeigen vor allem Katalysatorsysteme auf Basis von Ruthenium,<sup>131</sup> Iridium<sup>132</sup> und Rhodium.<sup>133</sup> Außergewöhnlich hohe TOFs konnten Jessop mit RuCl(OAc)(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (TOF<sub>90 °C</sub> = 95000 h<sup>-1</sup>)<sup>134</sup> sowie Nozaki mit einem Ir-PNP-Pincer-Komplex (TOF<sub>200 °C</sub> = 150000 h<sup>-1</sup>)<sup>135</sup> beobachten. Die Konzeption anwendungsfähiger kontinuierlicher Prozesse mit immobilisierten Katalysatoren<sup>136</sup> zur Ameisensäureherstellung aus CO<sub>2</sub> sowie der Ersatz etablierter aber teurer Edelmetalle durch günstigere Metalle wie beispielsweise Eisen<sup>137</sup> oder Cobalt<sup>138</sup> sind zwei aktuelle Zielstellungen der Katalyseforschung dieses Feldes.

### 5.2.2. Die Freisetzung von Wasserstoff aus Ameisensäure

Ameisensäure ist als Wasserstoffquelle seit Jahrzehnten ein häufig verwendetes Substrat in der Transferhydrierung.<sup>139</sup> Will man jedoch den Wasserstoff ohne ein organisches Akzeptormolekül freisetzen, um ihn in einer Brennstoffzelle zu nutzen, müssen die ausgewählten Katalysatoren eine hohe Selektivität in Bezug auf die Dehydrierung aufweisen. Bereits geringe Mengen Kohlenstoffmonoxids (< 3 ppm), wie es als Produkt einer parallel ablaufenden Dehydratisierung entstehen würde, machten eine direkte Nutzung des Wasserstoffes in Brennstoffzellen durch eine teilweise irreversible Schädigung der üblichen Platinelektroden unmöglich.<sup>140</sup>

Im Bereich der heterogen katalysierten Zersetzung von Ameisensäure wurden seit den 1930er Jahren zahlreiche Katalysatoren untersucht die beispielsweise auf Nickel, Kupfer, Palladium, Gold oder Silber basieren. Viele dieser Systeme erreichen signifikante Aktivitäten erst bei Temperaturen größer als 100 °C, wobei die Selektivitäten oft hinter denen der bekannten homogenen Katalysatoren zurück bleiben.<sup>141</sup> In den letzten Jahren nimmt die Anzahl der Berichte über leistungsstarke heterogene Katalysatoren jedoch deutlich zu.<sup>142</sup> Insbesondere die Berichte über die katalytischen Eigenschaften von Palladium-Nanopartikeln bei Raumtemperatur stellen in diesem Zusammenhang eine interessante aktuelle Entwicklung dar.<sup>143,144,145</sup>

Die homogen katalysierte Dehydrierung der Ameisensäure ist Gegenstand zahlreicher Übersichtsartikel.<sup>146</sup> Coffey<sup>147</sup> führte 1967 die erste Untersuchung mit Phosphankomplexen von



Platin, Ruthenium und Iridium durch.<sup>148</sup> In der Folge wurden zahlreiche Systeme berichtet, die jedoch bei milden Bedingungen eher geringe Aktivität aufwiesen. Neben den genannten Metallen wurden hauptsächlich Katalysatoren untersucht, die auf Palladium<sup>149</sup> und Rhodium<sup>150</sup> basieren. Trogler untersuchte die Reaktion von Platinhydrid ( $\text{PtH}_2\text{L}_2$ ) mit  $\text{CO}_2$ .<sup>151</sup> Er konnte die reversible Bildung von Platinformaten nachweisen und beobachtete bereits bei 20 °C eine signifikante Dehydrierungsaktivität, die stark vom Wasserstoff- bzw.  $\text{CO}_2$ -Druck abhängig war.<sup>148</sup> Die Bildung von Carbonylen durch die Reaktion mit  $\text{CO}_2$  ist für zahlreiche Übergangsmetalle bekannt.<sup>152</sup> Puddephatt führte mechanistische Untersuchungen zur Dehydrierung mit dem zweikernigen Rutheniumcarbonyl  $\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-dppm})_2$  durch.<sup>153</sup> Czaun, Olah und Prakash untersuchten die Ameisensäurespaltung mit  $\text{RuCl}_3$  und  $\text{PPh}_3$  und beobachteten die Bildung verschiedener Rutheniumcarbonyle unter Katalysebedingungen.<sup>154</sup> Ausgehend von  $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})$  konnte Wills unter Zugabe von  $\text{PPh}_3$  ein hoch aktives Katalysatorsystem mit einer  $\text{TOF}_{120^\circ\text{C}}$  von  $18000 \text{ h}^{-1}$  generieren.<sup>155</sup> Neben diesem System gehören die Komplexe von Grützmacher<sup>156</sup> und Himeda<sup>132a,157</sup> zu den aktivsten derzeit bekannten Katalysatoren (Abbildung 5.5).<sup>119a</sup>

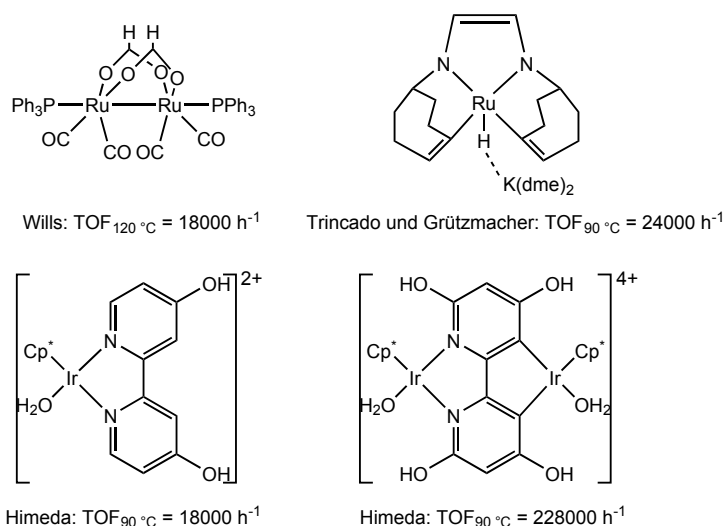


Abbildung 5.5: Katalysatorkomplexe mit den höchsten bekannten Aktivitäten bei der Dehydrierung von Ameisensäure.<sup>132a, 155-157</sup>

Wichtige Fortschritte hinsichtlich der Reversibilität und Stabilität von Katalysatorsystemen konnte die Gruppe um Laurenczy<sup>158</sup> mit wasserlöslichen Rutheniumkatalysatoren und die Gruppe von Beller<sup>159</sup> erzielen. Gleichzeitig wurden konkrete Versuche zur Realisierung einer Wasserstoffbatterie unternommen.<sup>160</sup>

Für eine kontinuierliche Wasserstofffreisetzung ist es notwendig, die Austragung von Lösungsmitteln oder Additiven möglichst auszuschließen. Durch ihren sehr geringen Dampfdruck können Ionische Flüssigkeiten (IL) ein attraktives Lösungsmittel bei der Dehydrierung von Ameisensäure darstellen.<sup>161</sup> Um Wasserstoffbatterien perspektivisch kostengünstiger zu produzieren, werden Anstrengungen unternommen, Edelmetalle durch ubiquitäre Elemente wie Eisen zu ersetzen.<sup>162</sup> Das bekannteste Beispiel auf diesem Forschungsgebiet, das auch in der Transferhydrierung<sup>163</sup> angewendet werden kann, stellt das  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ -System von Beller dar.<sup>164</sup> Zu diesem Katalysatorsystem wurden im Rahmen dieser Arbeit umfangreiche mechanistische Untersuchungen unter Anwendung der *in situ* IR-Spektroskopie durchgeführt, die im Folgenden diskutiert werden.

### 5.3. Ameisensäurespaltung mit dem Katalysatorsystem Fe<sup>II</sup>/PP<sub>3</sub>

Nach dem ersten Bericht eines Eisen-basierten homogenen Katalysatorsystems von Beller,<sup>162b</sup> stellt das 2011 publizierte System<sup>164</sup> das erste bereits bei Raumtemperatur aktive und hochgradig selektive Beispiel Eisen-katalysierter Ameisensäurespaltung dar. Der tripodale tetradentate Phosphorligand Tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]phosphan (PP<sub>3</sub>)<sup>165</sup> bildet mit dem Präkursor Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O mononukleare kationische Komplexe, die ohne den üblichen Zusatz einer Base eine TON von bis zu 92000 erreichen (Abbildung 5.6).

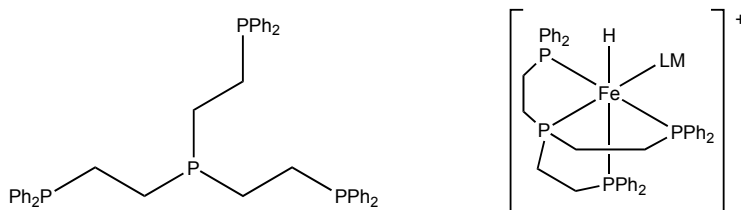


Abbildung 5.6: Tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]phosphan (PP<sub>3</sub>) sowie der katalytisch aktive Eisenkatalysator [FeH(PP<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>.

Im Rahmen einer gemeinsamen Arbeit zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Ameisensäurespaltung wurden verschiedene Eisenpräkursoren zusammen mit dem PP<sub>3</sub>-Liganden hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität untersucht.<sup>113</sup> Neben dem bereits genannten Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O wurden auch für Fe(acac)<sub>2</sub>, Fe(acac)<sub>3</sub>, Fe(OAc)<sub>2</sub>, Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ausgezeichnete Aktivitäten beobachtet (Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Vergleich der Dehydrierungsaktivität verschiedener Eisenpräkursoren.<sup>113</sup>

Präkursor	Temperatur [°C]	V <sub>2h</sub> V <sub>3h</sub>	TON <sub>2h</sub> TON <sub>3h</sub>	Ausbeute [%]	CO [ppm]
Fe(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	40	333 505	1279 1942	100	<1
Fe(acac) <sub>2</sub>	40	315 486	1217 1879	100	<1
Fe(acac) <sub>3</sub>	40	324 503	1253 1943	100	<1
Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	40	258 388	997 1500	100	<1
Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	40	240 367	928 1418	100	<1
Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	60	84 131	323 505	-	1120
FeCl <sub>2</sub>	60	0.4 0.8	1.4 3.0	-	<10

Die Art des Anions hat nur geringen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems. Zwar beobachtet man beispielsweise für Fe(acac)<sub>2</sub> bei 40 °C eine 5-minütige Induktionsphase, die

wahrscheinlich durch die erhöhte Komplexstabilität des bidentaten anionischen Liganden hervorgerufen wird, die Aktivität und Selektivität unterscheiden sich in der Folge jedoch kaum von den Versuchen, in denen  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt wurde. Erstaunlicherweise sind die Ergebnisse für  $\text{Fe}^{\text{II}}$  und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Präkursoren vergleichbar. Eine deutlich verschlechterte Selektivität wurde bei den untersuchten  $\text{Fe}^0$ -Komplexen beobachtet. Keine oder nur sehr geringe katalytische Aktivität zeigen Eisenchloride. Auf die Deaktivierung des Katalysatorsystems durch Chloridionen wird in einem folgenden Abschnitt detaillierter eingegangen.

Das Screening unterschiedlicher Phosphor- und Stickstoffliganden (Abbildung 5.7) deutet auf die besonderen katalytischen Eigenschaften tripodaler tetradentater Liganden hin.<sup>166</sup> In einem typischen Experiment unter Verwendung von  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$  wird über nahezu die gesamte Reaktionsdauer eine kontinuierliche Gasentwicklung bei vollständigem Umsatz beobachtet (Abbildung 5.8). Zur Untersuchung des Verhaltens des Katalysators unter Reaktionsbedingungen wurden *in situ* FTIR-Messungen in Transmission durchgeführt.

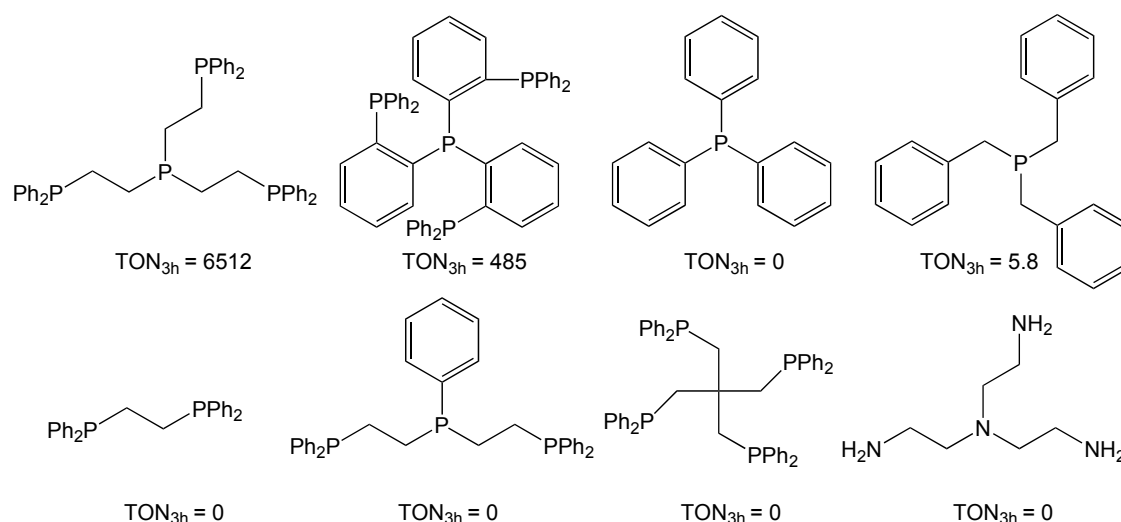


Abbildung 5.7: Auswahl getesteter mono- und polydentater Phosphor- und Stickstoffliganden.<sup>113</sup>

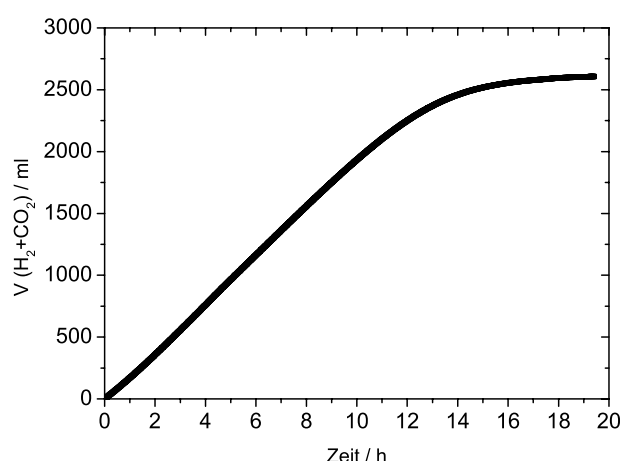


Abbildung 5.8: Gemessene Gasentwicklung eines Dehydrierungsexperimentes unter Standardbedingungen: 5.3  $\mu\text{mol}$   $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 2 ml  $\text{HCOOH}$  und 5 ml Propylencarbonat (THF bei den *in situ* IR-Experimenten) mit 2 Äquivalenten  $\text{PP}_3$  bei 40 °C.<sup>113</sup>

### 5.3.1. Die Identifikation intermediärer Eisenformiate

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie lassen sich insbesondere Ameisensäure, Formiate und  $\text{CO}_2$  über den Reaktionsverlauf ausgezeichnet verfolgen. Konzentriert man sich auf den Spektralbereich zwischen  $4000\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$ , lassen sich gelöstes  $\text{CO}_2$  anhand der asymmetrischen Streckschwingung bei  $2337\text{ cm}^{-1}$  sowie die Ameisensäure über den intensiven  $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingungsbeitrag bei  $1727\text{ cm}^{-1}$  quantitativ bestimmen (Abbildung 5.9). Formiate sind in Abhängigkeit ihrer koordinativen Umgebung durch ihre Kohlenstoff-Sauerstoff-Streckschwingungsbeiträge zwischen  $1650\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  gut zu detektieren.

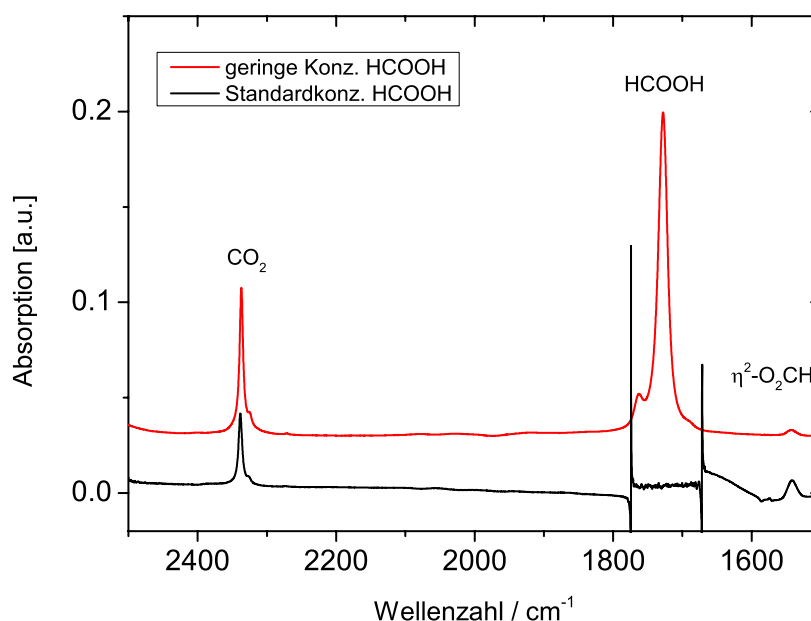


Abbildung 5.9: Observable Spezies der durchgeführten *in situ* IR-Untersuchungen, eingesetzter Präkursor:  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Fe}) = 3\text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{PP}_3) = 6\text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ , LM = THF,  $c(\text{HCOOH}) = 0,13\text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  (schwarz) und  $7,57\text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  (rot),  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .

In einem ersten Experiment wurde die Wechselwirkung von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  mit Ameisensäuremolekülen in Abwesenheit des Phosphanliganden ( $\text{PP}_3$ ) infrarotspektroskopisch untersucht. Dabei wurde  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  in THF gelöst. Die Schwingungsbeiträge des Lösungsmittels wurden entsprechend subtrahiert. Um eine Zuordnung der beobachteten Schwingungsbeiträge zu ermöglichen, wurden die Konzentrationen der Ameisensäure und des Eisenpräkursors variiert. Trotz der Überlappung mit der Deformationsschwingung des im Präkursor enthaltenen Kristallwassers bei  $1645\text{ cm}^{-1}$  lassen sich die Schwingungsbeiträge bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  und  $1610\text{ cm}^{-1}$  zweifelsfrei auf  $\eta^1$ -koordinierte Formiate<sup>167</sup> am  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Atom zurückführen (Abbildung 5.10).

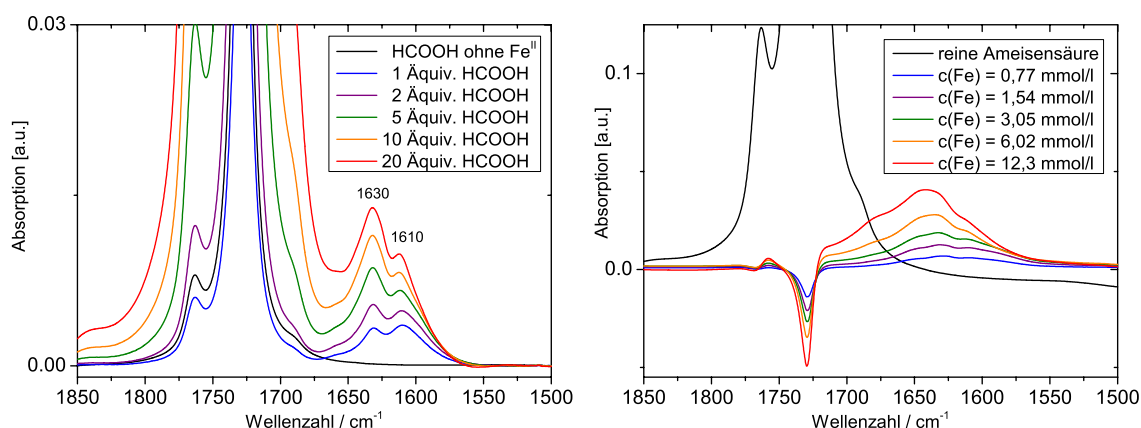


Abbildung 5.10:  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-(}\eta^1\text{-Formiat)}$ -Spezies im Lösungsmittel THF ohne  $\text{PP}_3$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  links:  $c(\text{Fe}) = 3 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH})$  variiert, rechts:  $c(\text{Fe})$  variiert,  $c(\text{HCOOH}) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Dadurch konnten Wechselwirkungen des Eisenpräkursors bereits mit geringen Konzentrationen von Ameisensäure in Abwesenheit des Phosphanliganden  $\text{PP}_3$  nachgewiesen werden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass es sich bei diesen  $\text{Fe-}\eta^1\text{-Formiaten}$  um mononukleare durch Lösungsmittelmoleküle oder Wasser koordinativ gesättigte  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexe handelt. Bei Zugabe des  $\text{PP}_3$ -Liganden zu dieser THF/ $\text{Fe}$ /Ameisensäure-Lösung verschwinden die Beiträge der  $\eta^1$ -Formiate, die Reaktionslösung färbt sich von gelblich zu kräftig rot und ein neuer Schwingungsbeitrag bei  $1543 \text{ cm}^{-1}$  ist zu erkennen. In Übereinstimmung mit entsprechenden Komplexen anderer Metalle lässt sich der Beitrag bei  $1543 \text{ cm}^{-1}$  der asymmetrischen C-O-Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$  eines  $\text{Fe-PP}_3\text{-}\eta^2\text{-Formiats}$  zuzuordnen.<sup>167</sup> In diesem Komplex sind beide Sauerstoffatome des Formiatliganden am Eisenzentrum koordiniert. Die Zuordnungen der spektralen Beiträge konnten durch entsprechende DFT-Rechnungen unterstützt werden (Abbildung 5.11, rechts).

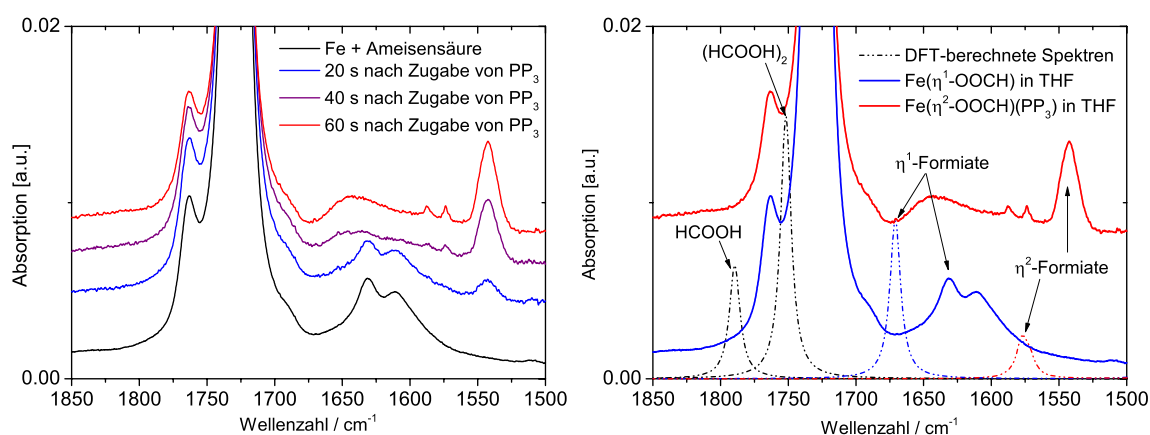


Abbildung 5.11: Experimentelle Spektren der Umwandlung der  $\eta^1$ -koordinierten Formiate in den katalytisch aktiven Komplex  $[\text{Fe}(\eta^2\text{-OOCH})(\text{PP}_3)]^+$  (links) sowie die unterstützenden DFT-berechneten Spektren (rechts). Die berechneten Frequenzen wurden durch einen für diese Methode (B3PW91/6-31G\*) anerkannten Faktor (0,9571) korrigiert.<sup>168</sup>

### 5.3.2. Die Korrelation von Katalysatorstruktur und Aktivität

Nachdem die beobachteten Eisen-Formiat-Komplexe definierten Katalysatorstrukturen zugeordnet werden konnten, wurde versucht, das Auftreten des roten Fe-PP<sub>3</sub>-Formiats mit der Gasentwicklung der Zersetzungsreaktion zu korrelieren. Einer Untersuchung mit reduzierter Ameisensäurekonzentration [ $c(\text{HCOOH}) = 0,13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ] wurde ein Versuch unter den standardisierten Bedingungen, wie sie bereits beim Screening der Liganden und Präkursoren zum Einsatz kamen [ $c(\text{HCOOH}) = 7,57 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ], gegenübergestellt und die Gasentwicklung sowie die Absorption bei  $1543 \text{ cm}^{-1}$  verfolgt. Bei niedriger Ameisensäurekonzentration (Abbildung 5.12, links) ist zu Beginn eine starke Wasserstoffentwicklung und die Anwesenheit des Fe-PP<sub>3</sub>-Formiats zu beobachten. Durch die schnelle Substratverarmung der Reaktionslösung und den Einfluss des entstandenen Wasserstoffes auf das Reaktionsgleichgewicht (diese Beobachtung wird in einem folgenden Abschnitt eingehender diskutiert) ist ein schneller Einbruch der Aktivität und der Intensität des Beitrages bei  $1543 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Gleichzeitig verändert sich die Färbung der Lösung von rot zu gelb. Bei hohen Ameisensäurekonzentrationen (Abbildung 5.12, rechts) behält die Reaktionslösung über die gesamte Versuchsdauer ihre kräftige rote Färbung. Der Beitrag des Fe-PP<sub>3</sub>-Formiats bleibt erhalten und steigt, wie die gemessene Gasentwicklung, im Verlauf der Reaktion leicht an.

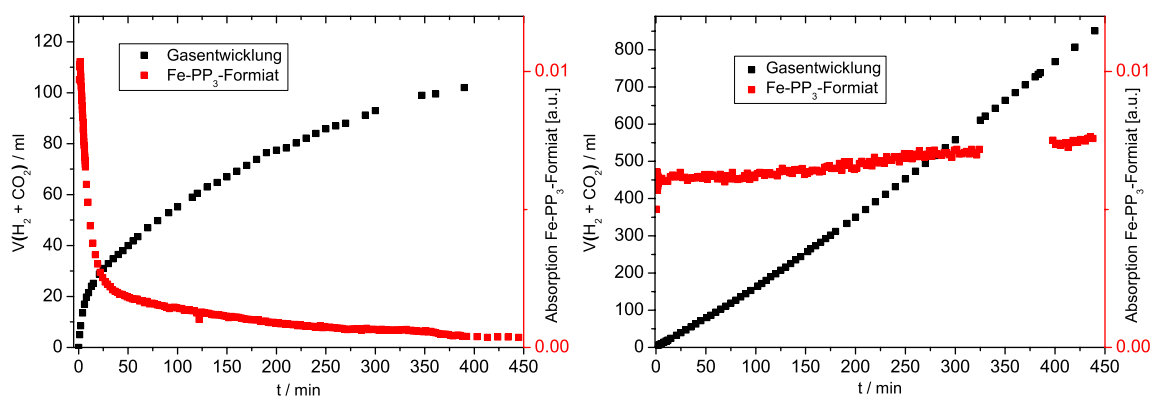


Abbildung 5.12: Korrelation zwischen Dehydrierungsaktivität und  $[\text{Fe}(\eta^2\text{-OOCH})(\text{PP}_3)]^+$ . Die Gasentwicklung wurde mittels manueller Gasbürette gemessen und die Zusammensetzung per GC bestimmt ( $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:1$ ). Als Präkursor wurde  $\text{Fe}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt. Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Fe}) = 3 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{PP}_3) = 6 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{ges}} = 21 \text{ ml}$ , links:  $c(\text{HCOOH}) = 0,13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , rechts:  $c(\text{HCOOH}) = 7,57 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

Noch deutlicher wird die Verbindung zwischen dem Auftreten des Fe-PP<sub>3</sub>-Formiats und der Gasentwicklung in den durchgeführten Deaktivierungsexperimenten. Wie bereits erwähnt ist bei Verwendung von Eisenchloriden keine Aktivität hinsichtlich der Zersetzung von Ameisensäure zu beobachten. Vielmehr kann das Katalysatorsystem durch die Zugabe von Chloridionen deaktiviert werden. In zwei Experimenten wurden 1 bzw. 15 Äquivalente NaCl zu einer Reaktionslösung zugesetzt (Abbildung 5.13). Bei Zugabe von 15 Äquivalenten NaCl ist ein Einbruch der Gasentwicklung innerhalb weniger Minuten zu beobachten. Gleichzeitig verschwindet der Beitrag bei  $1543 \text{ cm}^{-1}$ , ohne dass andere signifikante Beiträge detektiert werden können. Die Reaktionslösung färbt sich dabei von rot zu violett. Der Formiatligand wird aus der Koordinationssphäre des Eisens gedrängt und durch Chlorid substituiert. Bei Zugabe von nur

einem Äquivalent NaCl erfolgt über einen Zeitraum von mehreren Stunden eine vollständige Deaktivierung des Katalysatorsystems. Zusätzliche Untersuchungen mit EXAFS, Raman- und UV-vis-Spektroskopie weisen auf die Bildung des inaktiven kationischen Eisenkomplexes  $[\text{Fe}(\text{PP}_3\text{Cl})]^+$  hin.<sup>113</sup>

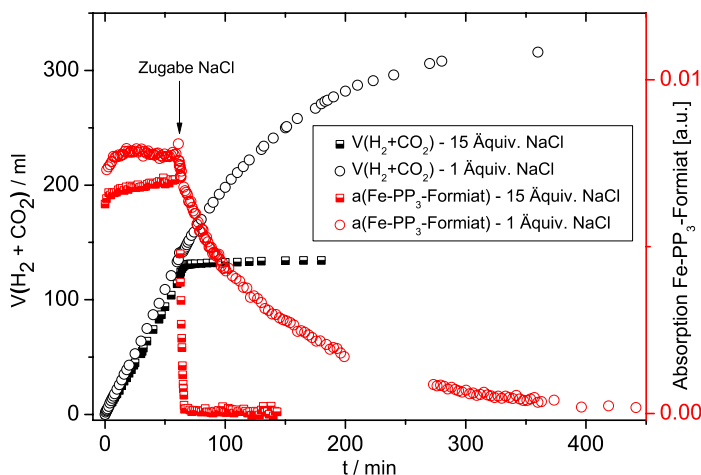


Abbildung 5.13: Katalysatordeaktivierung durch Zugabe von NaCl. Einem Hydrierungsexperiment wurde nach 60 min 15 bzw. 1 Äquivalent (in Bezug auf Fe) NaCl zugesetzt. Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Fe}) = 3 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{PP}_3) = 6 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ , LM = THF,  $V_{\text{ges}} = 21 \text{ ml}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 7,57 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Dass die Bildung des katalytisch aktiven Fe-PP<sub>3</sub>-Formiats nicht auf den speziellen Präkursor  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  beschränkt ist, wird in einem Versuch unter Verwendung von  $\text{Fe}(\text{acac})_2$  deutlich. Bei Nutzung von  $\text{Fe}(\text{acac})_2$  ist eine kurze Induktionsperiode erkennbar. Innerhalb der ersten 5 min ist kaum Gasentwicklung zu registrieren. Nach einigen Minuten bildet sich das Fe-PP<sub>3</sub>-Formiat und es ist ein Anstieg der Absorption bei  $1543 \text{ cm}^{-1}$  bei gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung zu beobachten (Abbildung 5.14).

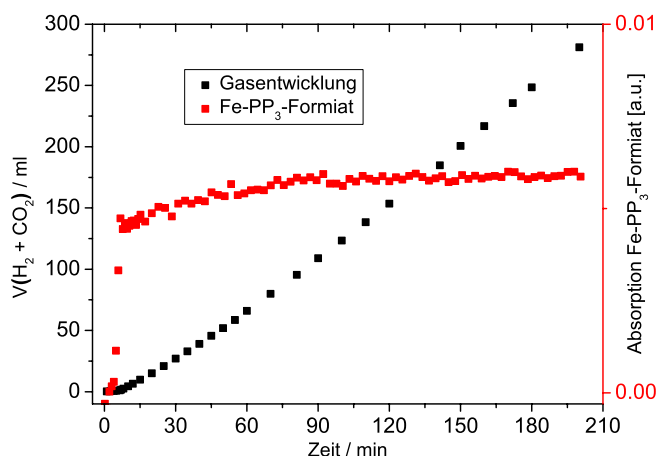


Abbildung 5.14: Dehydrierungsexperiment mit  $\text{Fe}(\text{acac})_2$  als Präkursor, Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Fe}) = 3 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{PP}_3) = 6 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ , LM = THF,  $V_{\text{ges}} = 21 \text{ ml}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 7,57 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

### 5.3.3. Kinetische Untersuchungen der Ameisensäurespaltung mittels Stopped-Flow Infrarotspektroskopie

Aus dem koordinativ gesättigten Fe-PP<sub>3</sub>-Komplex (1) bildet sich durch Zugabe von Ameisensäure das bereits diskutierte katalytisch aktive Fe-PP<sub>3</sub>-Formiat (2) (Abbildung **5.15**). Die Lösung färbt sich dabei umgehend von violett zu rot. Zur Auflösung der Kinetik dieser schnellen Formierungsreaktion wurde die Stopped-Flow Infrarotspektroskopie eingesetzt. Sie besitzt eine Zeitauflösung im Bereich einiger Zehntel-Millisekunden.

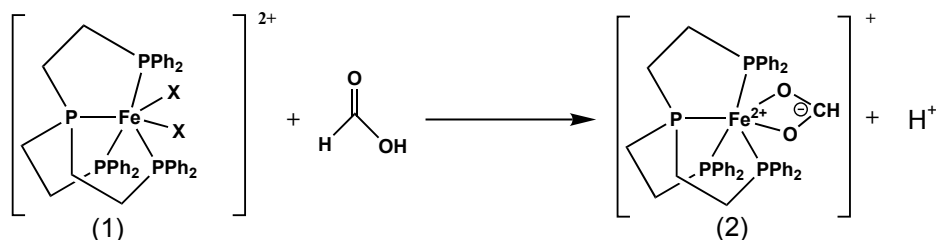


Abbildung 5.15: Bildung des katalytisch aktiven Eisenformiats.

#### 5.3.3.1. Bestimmung der Konzentrationen der einzelnen Spezies

Zur Auswertung der spektroskopischen Daten empfiehlt sich häufig die Betrachtung von Differenzspektren, bei denen jeweils das erste Spektrum einer Reihe von den folgenden Spektren abgezogen wird. Die IR-Spektren, wie man sie aus einem typischen Stopped-Flow Experiment zur Ameisensäurespaltung erhält, sind in Abbildung **5.16** dargestellt. Für die während der Reaktion verbrauchte Ameisensäure ergibt sich ein negativer Beitrag bei  $1727\text{ cm}^{-1}$ , der entstehende aktive Katalysatorkomplex (2) und das freigesetzte  $\text{CO}_2$  können anhand der Beiträge bei  $1543\text{ cm}^{-1}$  sowie  $2337\text{ cm}^{-1}$  gut verfolgt werden.

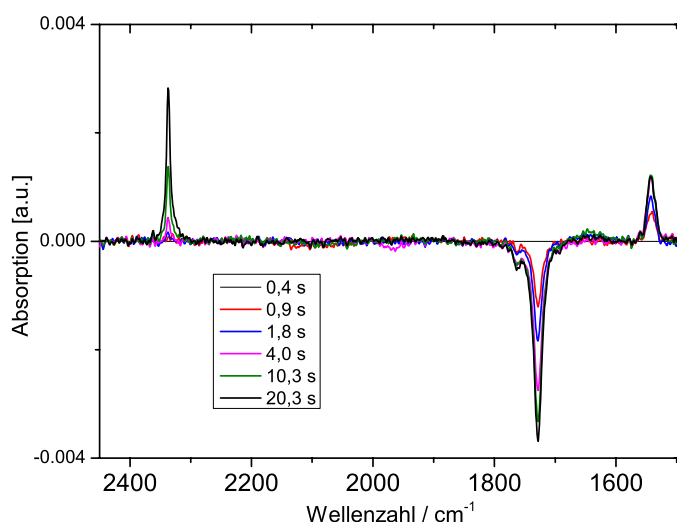


Abbildung 5.16: Differenzspektren eines Stopped-Flow Experimentes, Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Fe}) = 2 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{PP}_3) = 4 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ , LM = THF, T = 25 °C.



Um quantitative Aussagen treffen zu können, müssen aus den Absorptionen der jeweiligen Spezies die Konzentrationen bestimmt werden. Für die hier untersuchten verdünnten Lösungen gilt das LAMBERT-BEERSche Gesetz.

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \quad (5.1)$$

Da sowohl der Extinktionskoeffizient der einzelnen Spezies als auch die exakte Schichtdicke der IR-Zelle unbekannt sind, ist eine interne Kalibrierung notwendig und es wird jeweils ein Faktor  $f$  bestimmt, der die Berechnung der Konzentration der einzelnen Spezies ermöglicht und von dem gerechtfertigt angenommen werden kann, dass er sich während der Dauer einer Experimentreihe nicht ändert.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d = \frac{1}{f} \cdot c \quad (5.2)$$

Der Faktor der Ameisensäure wird über eine entsprechende Kalibrierfunktion im Konzentrationsbereich von  $10 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  bis  $60 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  ermittelt. Bei einer Ameisensäurekonzentration von  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  liegt nahezu das gesamte Eisen als Formiat-Komplex (2) vor.<sup>i</sup> Dadurch ist es möglich, neben der solvatisierten Ameisensäure, auch den Faktor des Eisenformiats (2) durch eine Kalibrierreihe zu ermitteln (Abbildung 5.17). Die hohe Selektivität der Gesamtreaktion und der Ausschluss der Bildung von Metallcarbonylen erlaubt schließlich die Berechnung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration über eine Stoffmengenbilanz, die zumindest für die betrachtete Messdauer gültig ist. Die eingesetzte Stoffmenge an Ameisensäure entspricht der Summe der solvatisierten Ameisensäure, des Eisenformiats (2) und des freigesetzten Kohlenstoffdioxids.

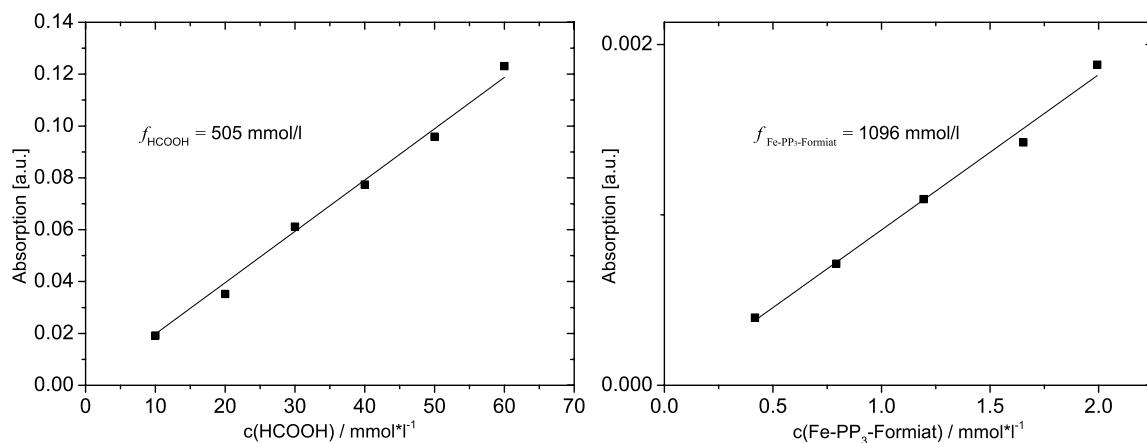


Abbildung 5.17: Kalibrierreihe für Ameisensäure (links) sowie für das katalytisch aktive Eisenformiat (rechts) bei 25 °C.

<sup>i</sup> Auf welche Beobachtung sich diese Annahme gründet und weshalb sie im Rahmen der benötigten Genauigkeit gerechtfertigt erscheint, ist in Anhang A.4 dargestellt.

### 5.3.3.2 Beschreibung der Konzentrationsverläufe der Spezies und die Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes

Für eine Reaktion in stark verdünnter Ameisensäure [ $c(\text{HCOOH}) = 5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ] sind die Konzentrationsverläufe der drei Observablen in Abbildung 5.18 exemplarisch dargestellt. In den ersten 5 s wird einer schnellen vorgelagerten Formierungsreaktion wird das Eisenformiat (2) gebildet und dabei Ameisensäure verbraucht. Die Freisetzung von Kohlenstoffdioxid, anhand derer die Geschwindigkeit der Dehydrierungsreaktion abgeleitet werden kann, erfolgt im gezeigten Versuch zwischen 5 und 15 s nahezu linear und wird im weiteren Verlauf der Reaktion langsamer. Mit der langsamer werdenden  $\text{CO}_2$ -Freisetzung korreliert ein auffälliger Abfall der Konzentration des Eisenformiats (2), der nicht allein durch die Substratverarmung erklärt werden kann. Die einfache Annahme eines Reaktionsmechanismus nach MICHAELIS-MENTEN kann die experimentellen Konzentrationsverläufe nicht ausreichend gut beschreiben. Stattdessen weist der schnelle Abbau des Eisenformiats (2) und die einhergehende verlangsamte  $\text{CO}_2$ -Eliminierung auf den inhibierenden Einfluss des entstehenden Wasserstoffs hin.

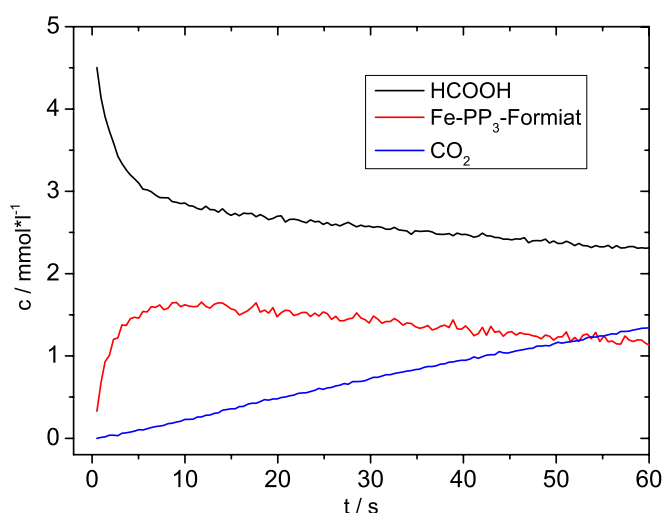


Abbildung 5.18: Konzentrationsverläufe der drei Observablen einer Dehydrierung von Ameisensäure, Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Fe}) = 2 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{PP}_3) = 4 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ , LM = THF,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die systematische Variation der Ameisensäurekonzentration im Bereich von  $5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  bis  $30 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  zeigt einen leichten Anstieg der Geschwindigkeit der  $\text{CO}_2$ -Eliminierung in Folge der erhöhten Substratkonzentration. Erhöht man die Menge der Ameisensäure weiter, wird eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht, die im Konzentrationsbereich von  $0,2$  bis  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  nicht mehr Funktion der Substratkonzentration ist. Innerhalb der betrachteten Messzeit verläuft die  $\text{CO}_2$ -Freisetzung dann mit konstanter Geschwindigkeit (Abbildung 5.19). Die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration legt nahe, dass das Gleichgewicht zwischen einem freien Katalysatorkomplex und einem Katalysator-Substrat-Komplex in diesem Reaktionsregime vollständig zugunsten des Zweiten verschoben ist. Der Katalysator liegt zum überwiegenden Teil als observables Eisenformiat (2) vor. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion ist die  $\beta$ -Hydrid Eliminierung dieses Komplexes, der sich die schnelle Freisetzung von  $\text{CO}_2$  anschließt.

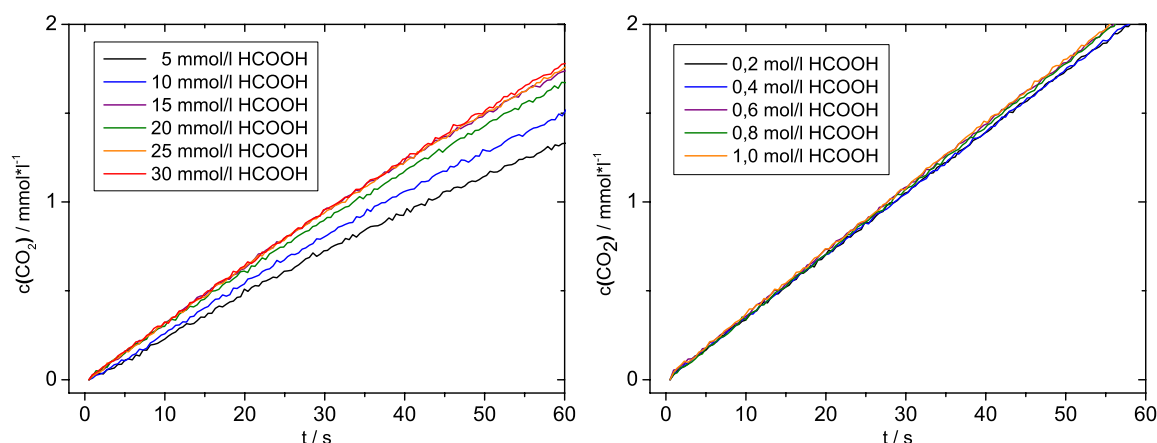


Abbildung 5.19: CO<sub>2</sub>-Entwicklung bei geringen (links) und bei hohen Konzentrationen (rechts) von Ameisensäure, Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Fe}) = 2 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{PP}_3) = 4 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ , LM = THF,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 5.3.3.3 Bestimmung der Reaktionsordnung in Bezug auf das Eisen sowie der Geschwindigkeitskonstanten der $\beta$ -Hydrid Eliminierung

Die Konzentration der Ameisensäure wurde bereits variiert und es konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unter den betrachteten Bedingungen unabhängig von der Substratkonzentration und somit nullter Ordnung in Bezug auf die Ameisensäure ist. Ausgehend vom beobachteten Eisenformiat (2) kann die Geschwindigkeitskonstante der  $\beta$ -Hydrid Eliminierung  $k_1$  durch den anwachsenden Beitrag des freigesetzten Kohlenstoffdioxids bestimmt werden.

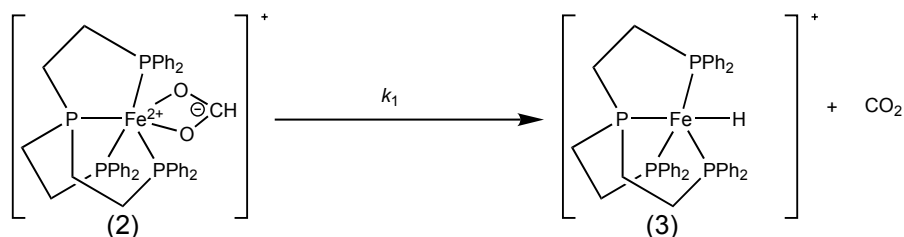


Abbildung 5.20: Vereinfachtes Schema der  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung und CO<sub>2</sub>-Freisetzung aus Eisenformiat (2) mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_1$ .<sup>i</sup>

Für die Geschwindigkeit der CO<sub>2</sub>-Freisetzung folgt:

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_1 \cdot [\text{FeOOCH}] \quad (5.3)$$

<sup>i</sup> Die Komplexe (2) und (3) sind die unter Reaktionsbedingungen beobachtbaren Spezies. Die skizzierte Reaktion stellt ein vereinfachtes Schema dar. In der gezeichneten Konfiguration wird (2) nicht unter  $\beta$ -Hydrid Eliminierung zu (3) reagieren können, sondern einigen vor- und nachgelagerten Elementarschritten unterliegen. Zum Zwecke der allgemeinen Verständlichkeit wurde diese Diskussion in den Anhang A.5 verlegt.

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung in Bezug auf das Eisen wurde bei einer Ameisensäurekonzentration von  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  die Katalysatorkonzentration im Bereich von  $0,8 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  bis  $4,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  variiert. Durch die Auftragung der spektroskopisch bestimmten  $\text{CO}_2$ -Konzentration gegen die Zeit wird die im Messbereich konstante Reaktionsgeschwindigkeit deutlich (Abbildung 5.21). Der Anstieg der jeweiligen Geraden entspricht dem Produkt aus  $k_1$  und der Konzentration des Eisenformiats (2).

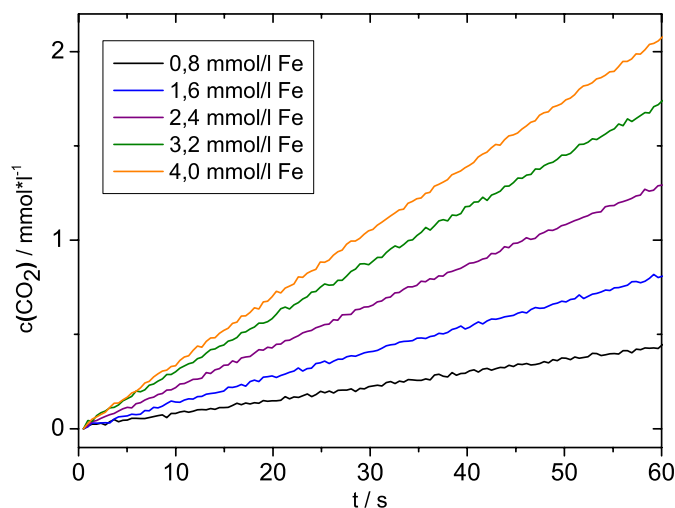


Abbildung 5.21:  $\text{CO}_2$ -Verläufe in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration. Reaktionsbedingungen:  $c(\text{PP}_3) = 2 \cdot c(\text{Fe})$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , LM = THF,  $T = 25^\circ \text{C}$ .

Die Auftragung der Geradenanstiege gegen die Eisenformiatkonzentration zeigt die Abhängigkeit erster Ordnung und liefert die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  (Abbildung 5.22). Innerhalb der untersuchten Parameter repräsentiert  $k_1$  den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion.  $k_1$  entspricht somit gleichzeitig ungefähr der Geschwindigkeitskonstante der Dehydrierungsreaktion der Ameisensäure:  $k_1 = (0,017 \pm 0,003) \text{ s}^{-1} \approx k_{\text{gesamt}}$  für  $T = 25^\circ \text{C}$ .

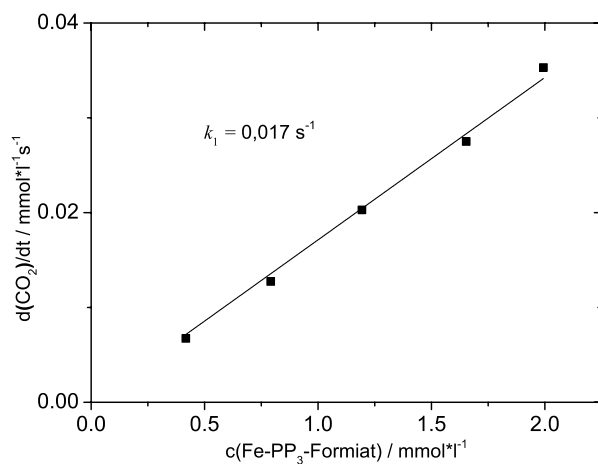


Abbildung 5.22: Bestimmung Geschwindigkeitskonstante  $k_1$ .

### 5.3.3.4 Bestimmung der Formierungsgeschwindigkeit des aktiven Katalysators

Die Bildungsgeschwindigkeit des aktiven Katalysators wurde als Funktion der Ameisensäurekonzentration im Bereich von  $5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  bis  $25 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  untersucht. Es ist somit möglich die Formierung des aktiven Katalysators als heteromolekulare Reaktion zweiter Ordnung zu betrachten (Abbildung 5.23).

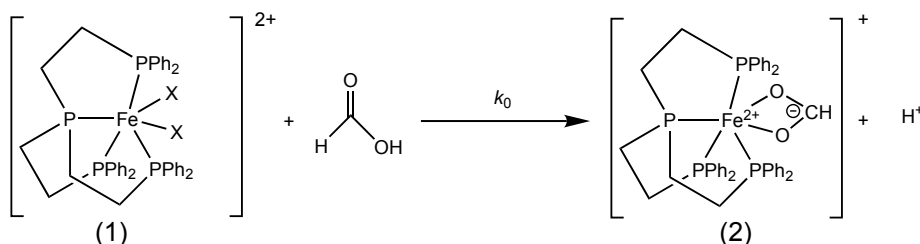


Abbildung 5.23: Bildung des katalytisch aktiven Eisenformats (2) mit der Geschwindigkeit  $k_0$ .

Die IR-spektroskopisch observablen Spezies dieser Reaktion sind die Ameisensäure sowie das gebildete Eisenformat (2). Mit Hilfe des Beitrages von (2) bei  $1543 \text{ cm}^{-1}$  lässt sich die Bildungsgeschwindigkeit des Komplexes bestimmen. Diese lässt sich ausdrücken als:

$$\frac{d[2]}{dt} = k_0 \cdot [1][\text{HCOOH}] \quad (5.4)$$

Für eine solche Reaktion zweiter Ordnung lässt die Konzentration des Produktes zu einem Zeitpunkt  $t$  in Abhängigkeit der eingesetzten Anfangskonzentrationen der Substrate ( $[1]_0$  bzw.  $[\text{HCOOH}]_0$ ) mit Hilfe des entsprechenden integrierten Zeitgesetzes berechnen:

$$[2] = \frac{[1][1]_0[\text{HCOOH}](1 - e^{([HCOOH]_0 - [1])k_0 \cdot t})}{[1]_0 - [\text{HCOOH}]_0 \cdot e^{([HCOOH]_0 - [1])k_0 \cdot t}} \quad (5.5)$$

Die linearisierte Form dieser Gleichung lautet:

$$\ln \frac{[\text{HCOOH}]_0 - [2]}{[1]_0 - [2]} = \ln \frac{[\text{HCOOH}]_0}{[1]_0} + ([\text{HCOOH}]_0 - [1]_0)k_0 \cdot t \quad (5.6)$$

Eine Auftragung des logarithmischen Terms auf der linken Seite gegen die Zeit  $t$  liefert aus dem Anstieg  $m$  der erhaltenen Geraden die Geschwindigkeitskonstante  $k_0$  der Formierungsreaktion des aktiven Katalysators bei  $25^\circ \text{C}$  (Abbildung 5.24).

$$k_0 = \frac{m}{[\text{HCOOH}]_0 - [1]_0} \quad (5.7)$$

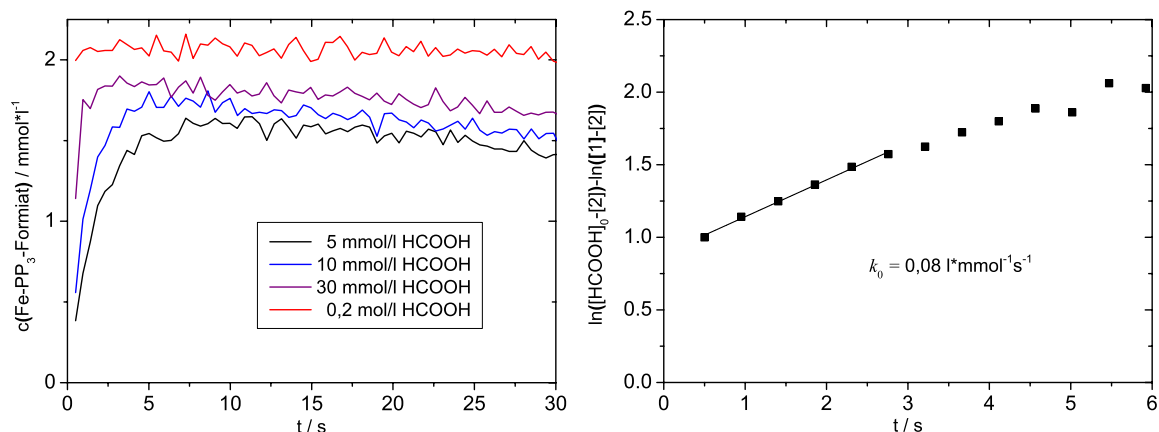


Abbildung 5.24: Konzentrationsverlauf des Eisenformiats (2) während der untersuchten Präformierungsreaktion, ausgehend von  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  als Präkursor für verschiedene Ameisensäurekonzentrationen (links), die linearisierte Auftragung zur Bestimmung von  $k_0$  für ein Experiment mit  $5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  HCOOH (rechts), Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Fe}) = 2 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{PP}_3) = 4 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  (rechts), LM = THF,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Auf diese Weise wurde die Geschwindigkeitskonstante  $k_0$  für alle durchgeführten Experimente bis zu einer Konzentration von  $25 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  bestimmt. Die sich ergebenden Geschwindigkeitskonstanten wurden gemittelt und für  $k_0$  ergibt sich somit ein Wert von:

$$k_0 = (0,08 \pm 0,02) \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$$

Bei Ameisensäurekonzentrationen größer als  $100 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  verläuft die Bildung des katalytisch aktiven Eisenformiats (2) innerhalb weniger hundertstel Sekunden und somit zu schnell, um diese Kinetik mit Hilfe der Stopped-Flow Infrarotspektroskopie zu untersuchen.

### 5.3.4 Zusammenfassung der Erkenntnisse zum Reaktionsmechanismus der $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PP}_3$ katalysierten Ameisensäurespaltung

Durch die Kombination kinetischer sowie unterschiedlicher spektroskopischer Untersuchungen ist es gelungen, einen detaillierten Einblick in den Mechanismus der Eisen-katalysierten Wasserstofffreisetzung aus Ameisensäure zu gewinnen. Die identifizierten Intermediate und wesentlichen Reaktionspfade sind in Abbildung 5.25 schematisch dargestellt.

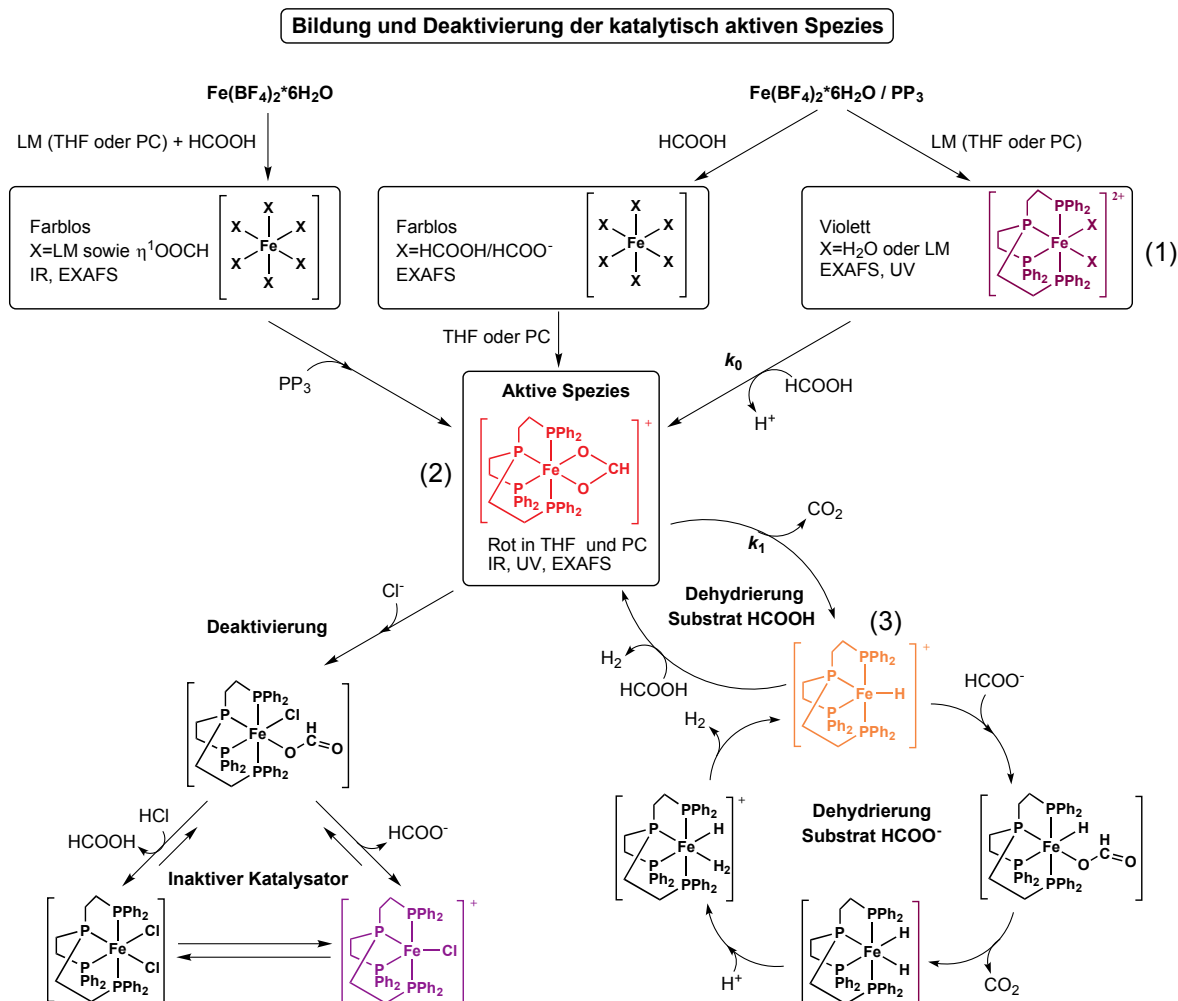


Abbildung 5.25: Schematische Zusammenfassung der untersuchten Dehydrierungs- und Deaktivierungspfade des Katalysatorsystems  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{PP}_3$ .<sup>113</sup>

In einer farblosen THF/Ameisensäure-Lösung des Eisenpräkursors  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  liegt der Katalysator als oktaedrischer Komplex mit THF, Wasser oder Formiat als stabilisierende Liganden vor. Die Zugabe des tetradentaten Liganden  $\text{PP}_3$  führt zur Bildung eines Eisen- $\text{PP}_3$ -Komplexes mit  $\eta^2$ -gebundenem Formiat (2). Interessanterweise beobachtet man für eine Eisen- $\text{PP}_3$ -Lösung in reiner Ameisensäure keine Aktivität. EXAFS-Untersuchungen konnten zeigen,

---

dass der Phosphanligand in diesem Fall nicht am Metallzentrum koordiniert.<sup>113</sup> Wenn ein geeignetes Lösungsmittel addiert wird (z. B. THF oder PC) färbt sich die Lösung jedoch umgehend von gelblich zu kräftig rot, das Eisen-PP<sub>3</sub>-Formiat (2) wird gebildet und es ist die übliche katalytische Aktivität zu registrieren. In einer THF-Lösung von Fe(BF<sub>4</sub>)·6H<sub>2</sub>O und PP<sub>3</sub> entsteht der violette paramagnetische Eisen-PP<sub>3</sub>-Komplex (1). Durch Zugabe von Ameisensäure bildet sich wiederum die katalytisch aktive Spezies (2). Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion bei 25 °C wurde mit Hilfe der Stopped-Flow Infrarotspektroskopie bestimmt. Der Eisen-PP<sub>3</sub>-Komplex mit  $\eta^2$ -gebundenem Formiat (2) kann einer  $\beta$ -Hydrid Eliminierung unterliegen und CO<sub>2</sub> abspalten. Dabei wird ein kationisches Eisen-Hydrid (3) gebildet. Die durchgeführten Stopped-Flow IR-Untersuchungen weisen deutlich darauf hin, dass dieser Elementarschritt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ameisensäurespaltung ist. Komplex (3) kann mit Ameisensäure unter Freisetzung von Wasserstoff zurück zu (2) reagieren und den Katalysezyklus schließen. Für die Verwendung von Ameisensäure als Substrat in einem geeigneten Lösungsmittel ist dies der hauptsächliche Reaktionspfad.

Die Verwendung von Formiatsalzen (beispielsweise NaOOCH) als Substrat eröffnet die Möglichkeit eines konkurrierenden zweiten Dehydrierungszyklus. Nach der Koordination des Formiatliganden und der folgenden CO<sub>2</sub>-Eliminierung wird ein Eisendihydrid<sup>165, 169</sup> gebildet, welches leicht durch Protonierung zur Bildung des stabilen Intermediats [FeH(H<sub>2</sub>)(PP<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> führt. Die mittels FTIR-, UV-Vis- und Raman-Spektroskopie näher beleuchtete Deaktivierung des Katalysators bei Zugabe von Chloridionen wird durch eine irreversible Substitution des Formiats gegen Chlorid verursacht. Der Phosphanligand bleibt dabei am Eisenzentrum koordiniert und es werden katalytisch inaktive Eisen-Chlorid-Spezies gebildet.<sup>113</sup>



## 5.4. Ameisensäurespaltung mit $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{benzen})_2$ und dppe

Wie bereits gezeigt basieren die Katalysatoren mit den höchsten Aktivitäten und Selektivitäten auf Iridium und Ruthenium. Das von der Gruppe Beller entwickelte System aus  $\text{RuCl}_2(\text{benzen})_2$  und dem bidentaten Liganden Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) katalysiert die Hydrierung von  $\text{CO}_2$  sowie die Dehydrierung von Ameisensäure, was aufeinanderfolgende Lade- und Entladezyklen in einer Wasserstoffbatterie ermöglicht. Unter Nutzung dieses Katalysatorsystems konnte 2013 ein experimenteller Aufbau zur kontinuierlichen Freisetzung von Wasserstoff aus Ameisensäure entwickelt werden.<sup>160a</sup> Dabei wurde eine Lösung von  $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{benzen})_2$  und dppe in Dimethyloctylamin in einem Reaktor vorgelegt und Ameisensäure dosiert. NMR- sowie IR-spektroskopische Untersuchungen sollten das Verständnis dieses effizienten Katalysatorsystems verbessern.

### 5.4.1. Die Präformierung des Katalysators

Von der Arbeitsgruppe Beller durchgeführte NMR-Experimente konnten Aufschluss über die vorgelagerte Formierungsreaktion zur Bildung des aktiven Intermediats  $\text{RuH}_2(\text{dppe})_2$  aus  $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{benzen})_2$  geben (Abbildung 5.26). Löst man  $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{benzen})_2$  in einem geeigneten Lösungsmittel (bspw. DMF) und addiert 6 Äquivalente dppe, werden zuerst beide Benzolliganden durch das bidentate Phosphan substituiert. Addiert man ein Gemisch aus Ameisensäure und Dimethyloctylamin,<sup>i</sup> wird das Rutheniumdimer zerstört und  $\text{RuHCl}(\text{dppe})_2$  gebildet. In einer Folgereaktion entsteht das aktive Intermediat  $\text{RuH}_2(\text{dppe})_2$ . Der Dihydrid-Komplex ist unter Reaktionsbedingungen die überwiegend vorliegende Katalysatorspezies und existiert in einem *cis/trans*-Isomerenverhältnis von 20:1. Die NMR-spektroskopischen Daten der einzelnen Spezies sind in Anhang A.6 zu finden.

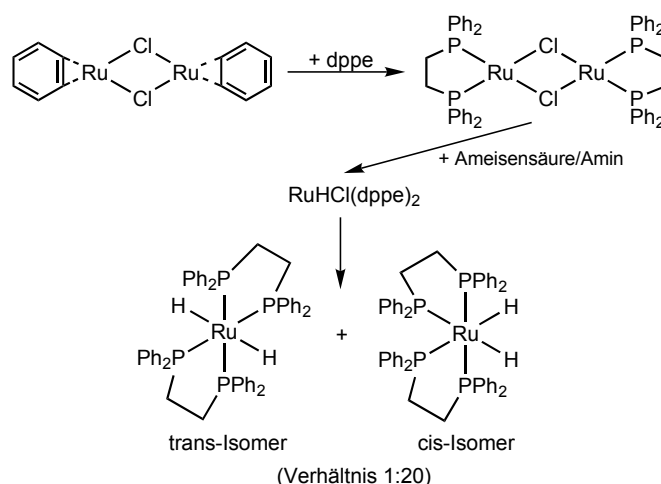


Abbildung 5.26: Formierungsreaktion des aktiven Katalysators aus  $\text{Ru}_2(\text{Cl})_2(\text{dppe})_2$ .

<sup>i</sup> Üblicherweise wurde ein Gemisch aus Ameisensäure und Dimethyloctylamin im Molverhältnis 11 zu 10 verwendet.

#### 5.4.2. Stopped-Flow infrarotspektroskopische Untersuchung der Ruthenium katalysierten Ameisensäurespaltung

Um unter Reaktionsbedingungen Rutheniumformiate und damit weitere Intermediate im Reaktionszyklus zu detektieren, wurde der Anfangsbereich der Dehydrierungsreaktion der Ameisensäure mittels Stopped-Flow IR-Spektroskopie untersucht.  $\text{RuH}_2(\text{dppe})_2$  wurde entsprechend der bekannten Literaturvorschrift<sup>170</sup> synthetisiert und für die IR-spektroskopischen Experimente eingesetzt.

Im Spektrum von  $\text{RuH}_2(\text{dppe})_2$  sind bei  $1870\text{ cm}^{-1}$  die Beiträge der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung der Ruthenium-Hydrid-Bindung des *cis*-Isomers zu erkennen.<sup>171</sup> Wird  $\text{RuH}_2(\text{DPPE})_2$  in reiner Ameisensäure gelöst, erscheint ein neuer Beitrag mit einem Maximum bei  $1970\text{ cm}^{-1}$ , welcher der  $\nu(\text{Ru-H})$  von  $[\text{trans-RuH}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2]^+$  zugeordnet werden kann (Abbildung 5.27).<sup>172</sup>

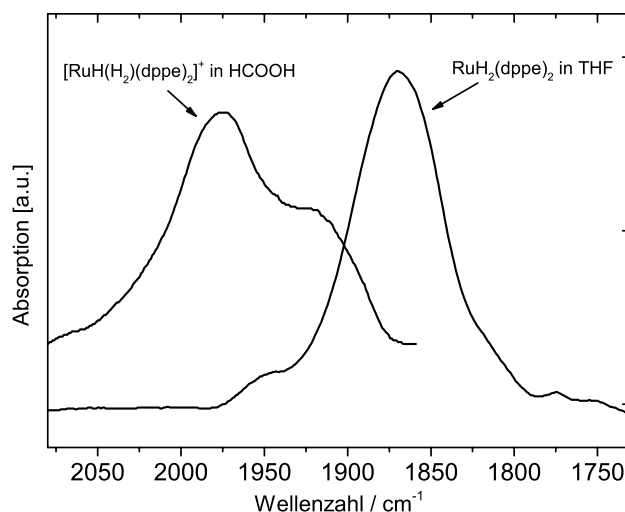


Abbildung 5.27: Beobachtete Ru-H-Schwingungen von  $\text{RuH}_2(\text{dppe})_2$  in THF und der protonierten Spezies in reiner Ameisensäure.  $c(\text{Ru}) = 3\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .

In einem Stopped-Flow Experiment wurde zu einer THF-Lösung von  $\text{RuH}_2(\text{dppe})_2$  Ameisensäure dosiert, um die Anfangsgeschwindigkeit der Dehydrierungsreaktion bei einer Substratkonzentration von  $1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  zu untersuchen. In Abwesenheit des Amins kann nur eine sehr geringe katalytische Aktivität beobachtet werden. Bei  $1972\text{ cm}^{-1}$  findet man die diskutierte Ruthenium-Hydrid-Streckschwingung  $\nu(\text{Ru-H})$  von  $[\text{trans-RuH}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2]^+$ . Ebenfalls zu detektieren ist eine  $\nu(\text{C=O})$  des Rutheniumformiates *trans*- $\text{RuH}(\text{OOCH})(\text{dppe})$  bei  $1564\text{ cm}^{-1}$ .<sup>173</sup> Dieser Beitrag ist bereits 150 ms nach Dosierung der Ameisensäure zu beobachten und nimmt in seiner Intensität über die Reaktionszeit leicht ab (Anhang A.7).

Reduziert man die Substratkonzentration auf  $0,1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  ist ein deutlicher Anstieg der Dehydrierungsaktivität zu registrieren. Abbildung 5.28 zeigt die IR-Differenzspektren dieses Stopped-Flow Experimentes bei einer Katalysatorkonzentration von  $3\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Die verbrauchte Ameisensäure resultiert in einem negativen Beitrag bei  $1727\text{ cm}^{-1}$  während die Konzentration des freigesetzten  $\text{CO}_2$  über den Beitrag bei  $2337\text{ cm}^{-1}$  verfolgt werden kann. In den ersten 10 s der Reaktion wird der  $\text{RuH}_2(\text{dppe})_2$  zu einem Rutheniumformiat umgewandelt. Interessanterweise

reagiert das Rutheniumformiat durch die steigende Wasserstoffkonzentration in der Lösung im weitem Verlauf der Reaktion wieder zurück zu  $\text{RuH}_2(\text{dppe})_2$  (Abbildung 5.29). Diese Beobachtung erklärt, warum mit Hilfe der langsameren NMR-Spektroskopie unter ähnlichen Bedingungen fast ausschließlich das Ruthenium-Dihydrid detektiert wurde und gibt einen Hinweis darauf, dass das Gleichgewicht zwischen  $\text{RuH}_2(\text{dppe})_2$  und Rutheniumformiaten sehr empfindlich von Wasserstoff beeinflusst wird. Zusätzliche Unterstützung findet diese Annahme durch Dehydrierungsexperimente mit dem gleichen Katalysatorsystem unter isochoren Bedingungen die gezeigt haben, dass ein erhöhter Wasserstoffdruck negativen Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Ameisensäure hat.<sup>159a</sup>

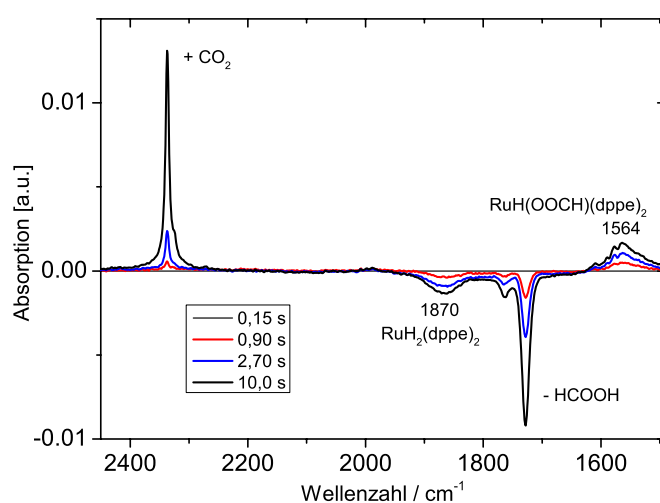


Abbildung 5.28: Ausgewählte Differenzspektren der Dehydrierung von Ameisensäure mit  $\text{RuH}_2(\text{DPPE})_2$  Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Ru}) = 3 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , LM = THF,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

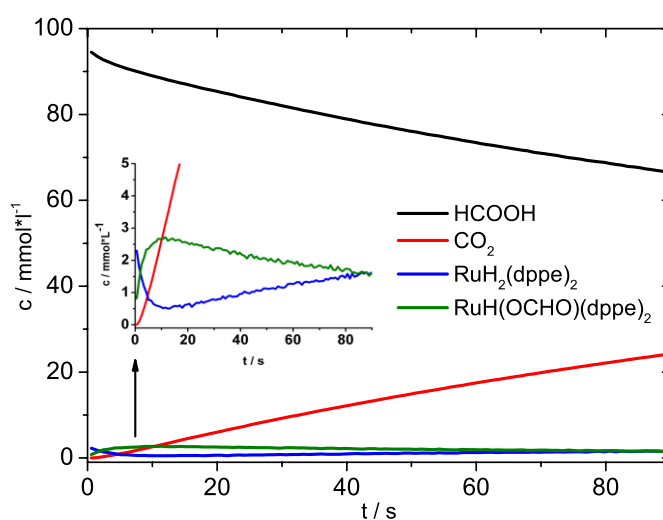


Abbildung 5.29: Konzentrationsverläufe der mittels *in situ* Infrarotspektroskopie observablen Spezies während der Dehydrierung von Ameisensäure mit  $\text{RuH}_2(\text{dppe})_2$ . Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Ru}) = 3 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , LM = THF,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Verwendet man statt reiner Ameisensäure als Substrat ein Ameisensäure-Amin-Gemisch, ändert sich das Reaktionsverhalten des Katalysatorsystems. Eine Deaktivierung bei höheren Substratkonzentrationen ist nicht mehr zu beobachten und dadurch kann eine signifikante Steigerung der TOFs erzielt werden. Vergleicht man ein IR-Spektrum von jeweils  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  in THF ohne und mit Zusatz von Dimethyloctylamin miteinander, wird der starke Einfluss des Amins auf die Struktur des Substrats umgehend deutlich (Abbildung 5.30). Während man für eine Lösung von Ameisensäure in THF vorwiegend Dimere findet (schwarzes Spektrum), werden diese durch Zugabe des Amins aufgebrochen. Die Ameisensäuremoleküle bilden stark Wasserstoffbrücken-gebundene Assoziate mit dem Amin bzw. werden deprotoniert und liegen als solvatisierte Formationen vor, was eine deutliche Verschiebung der  $\nu(\text{C}=\text{O})$  zu kleineren Wellenzahlen zur Folge hat (rotes Spektrum).

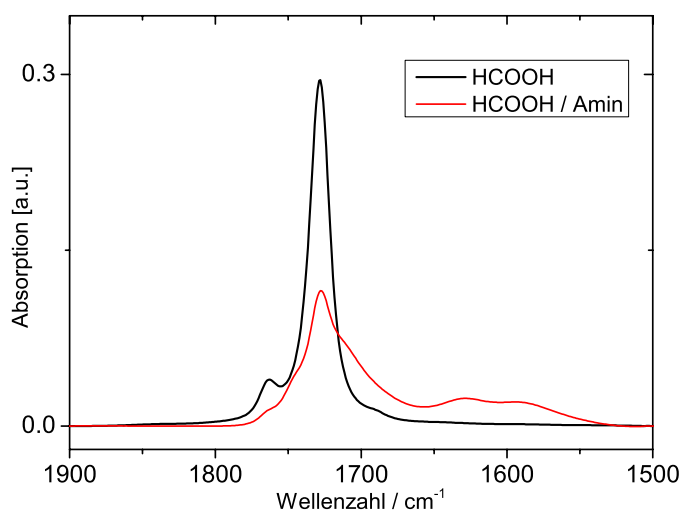


Abbildung 5.30:  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Streckschwingung von reiner Ameisensäure in THF (schwarzes Spektrum) und in Anwesenheit von 1,1 Äquivalenten Amin (DMOA) (rotes Spektrum),  $c(\text{HCOOH}) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

In einem Stopped-Flow Experiment bei einer Ameisensäurekonzentration von  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  in Anwesenheit von Amin sind prinzipiell die gleichen Katalysatorspezies zu beobachten. Die Konzentrations-Zeit-Profile der zu beobachtenden Spezies zeigen lediglich, dass durch die Anwesenheit des Amins das Gleichgewicht zwischen  $\text{Ru}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2$  und  $\text{RuH}(\text{OCHO})(\text{dppe})_2$  in Richtung des Ruthenium-Dihydrids verschoben ist (Anhang A.8). Vergleicht man die Konzentrationsverläufe des gelösten  $\text{CO}_2$  für die bisher diskutierten Stopped-Flow Experimente, ergeben sich für verdünnte Substratlösungen ähnliche Dehydrierungsaktivitäten, unabhängig davon, ob Amin zugesetzt wird oder nicht (Abbildung 5.31, vergleiche schwarzes und blaues Spektrum). Verzichtet man auf die Zugabe von Amin verliert der Katalysator jedoch bereits bei einer Ameisensäurekonzentration von  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  deutlich an Aktivität (Abbildung 5.31, rotes Spektrum), was eine Reaktionsführung in einer Batterie ohne Amin praktisch ausschließt.

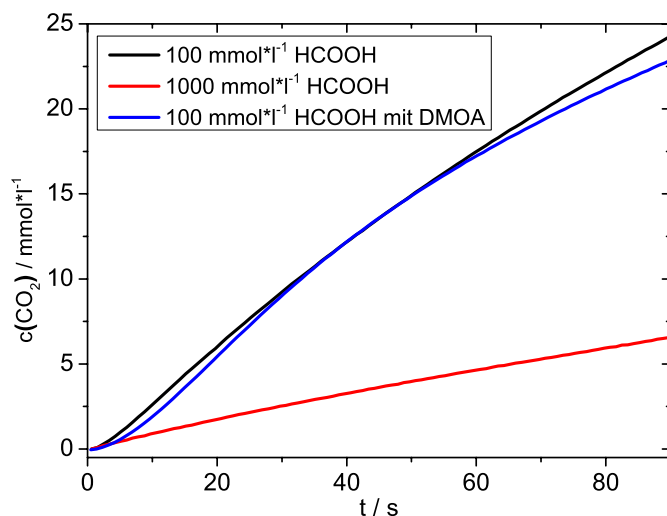


Abbildung 5.31: Vergleich der Dehydrierungsaktivität bei 25 °C in Abhängigkeit der Ameisensäurekonzentration sowie der Einfluss des Dimethyloctylamins für verdünnte Substratlösungen.

Unter Verwendung eines Ameisensäure-Amin-Gemisches lässt sich die Dehydrierungsaktivität durch Erhöhung der Substratkonzentration steigern. Abbildung 5.32 zeigt die starke Substratabhängigkeit der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung für eine Konzentration des  $\text{RuH}_2(\text{dppe})_2$  von  $1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion, nicht wie bei der eisenkatalysierten Ameisensäurespaltung in der  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung, sondern in der Bildung eines aktiven Katalysator-Substrat-Komplexes zu finden ist. Alle gemessenen Konzentrations-Zeit-Profile für  $\text{CO}_2$  zeigen eine Induktionsperiode von einigen Sekunden, die wahrscheinlich mit der Bildung dieses Komplexes zusammenhängt. Der während der Reaktion entstehende Wasserstoff nimmt Einfluss auf die Geschwindigkeit der Ameisensäurezersetzung, indem er das Gleichgewicht zwischen  $\text{RuH}_2(\text{dppe})_2$  und dem beobachteten Rutheniumformiat zusätzlich in Richtung des Dihydrids verschiebt und im weiteren Reaktionsverlauf zu einer leichten Abflachung der gemessenen  $\text{CO}_2$ -Entwicklung führt.

Die Variation der Katalysatorkonzentration bei konstanter Substratkonzentration von  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ist in Abbildung 5.33 gezeigt. Die Kurven zeigen untereinander einen ähnlichen charakteristischen Verlauf. Ein Verhalten erster Ordnung hinsichtlich der Katalysatorkonzentration kann für die Anfangsphase der Dehydrierungsreaktion, wegen des sich einstellenden Gleichgewichtes von  $\text{RuH}_2(\text{dppe})_2$  und Rutheniumformiat, nicht bestätigt werden. Die Lage dieses Katalysatorgleichgewichtes ist Funktion der Wasserstoffkonzentration in der Reaktionslösung. Der inhibierende Einfluss des Wasserstoffs, der zu Beginn der Reaktion noch keine stationäre Konzentration erreicht hat, liefert einen Erklärungsansatz, warum die Geschwindigkeit der  $\text{CO}_2$ -Freisetzung zwischen 20 s und 80 s langsam abnimmt. Katalytische Dehydrierungsexperimente, bei denen über einen längeren Zeitraum die Gasentwicklung gemessen wurde, zeigen einen proportionalen Zusammenhang zwischen Dehydrierungsaktivität und Rutheniumkonzentration.

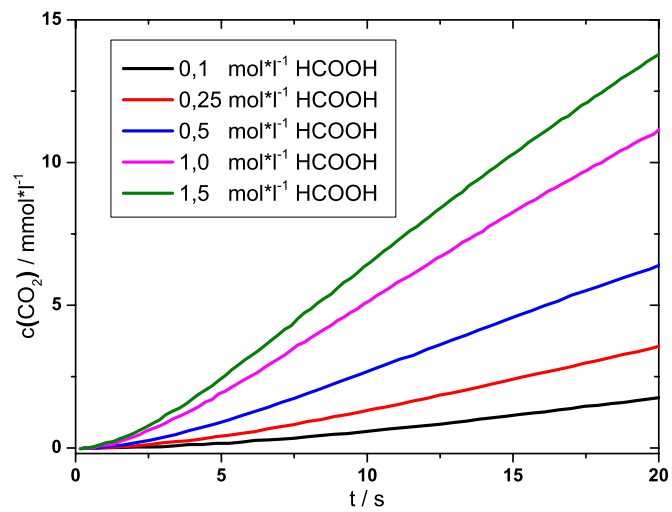


Abbildung 5.32: Substratabhängigkeit der Dehydrierungsaktivität in Gegenwart von DMOA. Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Ru}) = 1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{DMOA}) = 1,1 c(\text{HCOOH})$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$

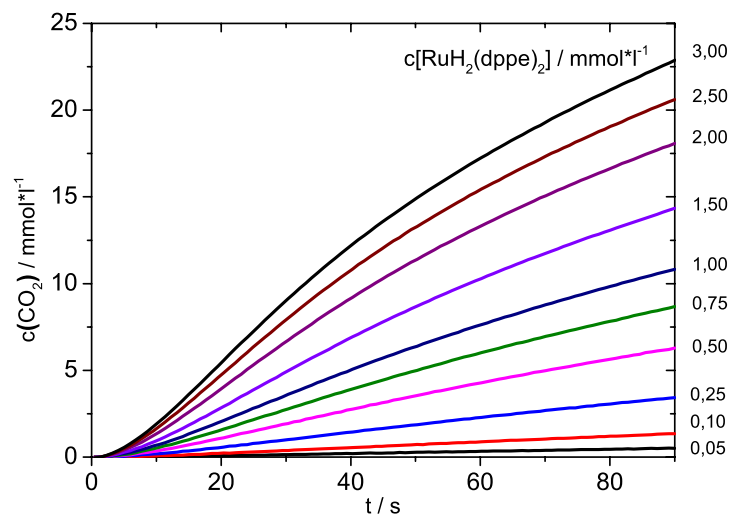


Abbildung 5.33: Dehydrierungsaktivität in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration, Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Ru})$  variiert,  $c(\text{HCOOH}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$ .

#### 5.4.2. Zusammenfassung der wesentlichen Erkenntnisse zum Reaktionsmechanismus der Ruthenium katalysierten Ameisensäurespaltung

Die Formierungsreaktion des aktiven Intermediats  $\text{RuH}_2(\text{dppe})_2$  aus  $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{benzen})_2$  konnte mit Hilfe der durchgeführten NMR-Experimente studiert werden. Dabei findet in einem geeigneten Lösungsmittel zuerst die Substitution des Benzen-Liganden durch den bidentaten Phosphanliganden statt. Die Chloro-verbrückte Dimerstruktur bleibt erhalten und wird erst durch die Zugabe des Ameisensäure-Amin-Gemisches aufgebrochen. Dabei wird in einem schnellen Schritt  $\text{RuHCl}(\text{dppe})_2$  gebildet und einem folgenden langsameren Schritt das verbleibende Chlor gegen ein Hydrid substituiert.

Ausgehend von  $\text{RuH}_2(\text{dppe})_2$  konnte ein Rutheniumformiat unter Reaktionsbedingungen mittels der Stopped-Flow IR-Spektroskopie nachgewiesen werden (Abbildung 5.34). Dieses tritt jedoch nur in der Anfangsphase der Dehydrierungsreaktion auf. Der entstehende Wasserstoff scheint das Komplexgleichgewicht vollständig zugunsten des Dihydrids zu verschieben, so dass  $\text{RuH}_2(\text{dppe})_2$  als „resting-state“ des Katalysators bezeichnet werden kann. Die systematische Variation der Substratkonzentration verdeutlicht, dass unter den gewählten Bedingungen die Koordination der Ameisensäure an das Dihydrid den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Reaktionszyklus der Ruthenium-katalysierten Ameisensäurespaltung darstellt.

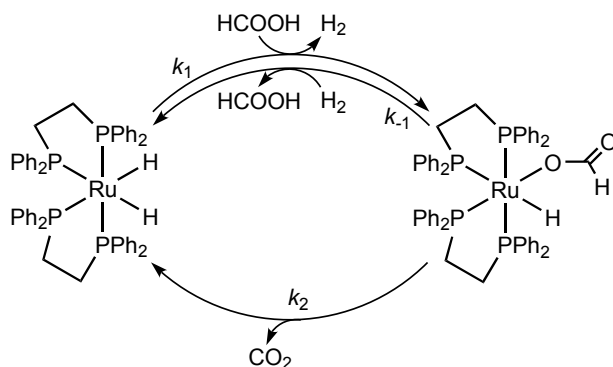


Abbildung 5.34: Reaktionsschema der Ruthenium-katalysierten Dehydrierung von Ameisensäure. Die durchgeführten Stopped-Flow Untersuchungen weisen auf einen inhibierenden Einfluss von Wasserstoff bei der Bildung eines Rutheniumformiats hin. Die starke Substratabhängigkeit der Dehydrierungsaktivität deutet auf die Reaktion  $k_1$  als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion.

## 6. Die photokatalytische Wasserspaltung

### 6.1 Die Aufteilung in Halbreaktionen und das untersuchte homogene Katalysatorsystem zur Wasserreduktion

Neben der Speicherung und Distribution von Wasserstoff ist die Frage seiner nachhaltigen Erzeugung die zweite entscheidende Herausforderung bei der Etablierung einer Wasserstoff-ökonomie. Die photokatalytische Wasserspaltung versucht die Energie der Sonnenstrahlung zur Produktion des sauberen Energieträgers Wasserstoff zu nutzen. Dies kann mit geeigneten Photosensitizern und Co-Katalysatoren realisiert werden. Beispielsweise katalysieren viele Oxonitride der Übergangsmetalle unter Bestrahlung die endergonische Spaltung von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff ( $\Delta G^\theta = 238 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).<sup>174</sup> Signifikante Quantenausbeuten dieser sogenannten vollständigen Wasserspaltung werden insbesondere bei der Nutzung von UV-Strahlung oder energiereichem blauen Licht bis zu einer Wellenlänge von 400 nm erzielt.<sup>175</sup> Ein Großteil der Energie der Sonne erreicht die Erdoberfläche jedoch in einem energieärmeren Spektralbereich. Thermodynamisch betrachtet ist die vollständige Wasserspaltung mit sichtbarem Licht zwischen 600 und 700 nm möglich und geeignete Photokatalysatoren wären von großem Interesse. Einige kürzlich publizierte Systeme kommen bereits in die Nähe dieser Zielstellung, die Quantenausbeuten und damit die Energieeffizienz bleiben jedoch gering.<sup>176</sup>

Effizient nutzbar wird der Spektralbereich des sichtbaren Lichtes voraussichtlich erst durch einen, von der natürlichen Photosynthese inspirierten, Ansatz.<sup>177</sup> Die Aufteilung der vollständigen Wasserspaltung in die beiden Halbreaktionen, Wasseroxidation und Protonenreduktion (Abbildung 6.1), bietet zwei wesentliche Vorteile. Erstens kann durch die Verwendung von zwei unterschiedlichen Photokatalysatoren für Oxidation und Reduktion ein breiterer Spektralbereich bei kleineren Energien genutzt werden und zweitens ermöglicht die Aufteilung in Halbreaktionen die räumliche Separierung von Sauerstoff und Wasserstoff direkt bei der Entstehung.<sup>178</sup>

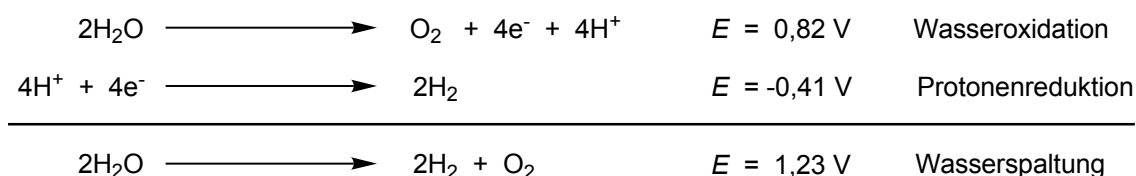


Abbildung 6.1: Die beiden Halbreaktionen der Wasserspaltung und die entsprechenden Reduktionspotentiale bei pH 7 gegen die Standardwasserstoffelektrode.

Die Trennung von Wasseroxidation und Protonenreduktion ermöglicht zudem die Kombination photokatalytischer Systeme mit photoelektrochemischen Ansätzen zur Wasserstofferzeugung und vergrößert somit die Vielfalt denkbarer technischer Lösungen.<sup>179</sup> Die Kopplung beider Reaktionen erfolgt jeweils durch die Verwendung geeigneter zusätzlicher Opfereagenzien als Reduktions- bzw. Oxidationsmittel. Die prinzipielle Funktionsweise eines katalytischen Systems aus zwei Komponenten ist für das Beispiel der Wasserreduktion in Abbildung 6.2 schematisch dargestellt.



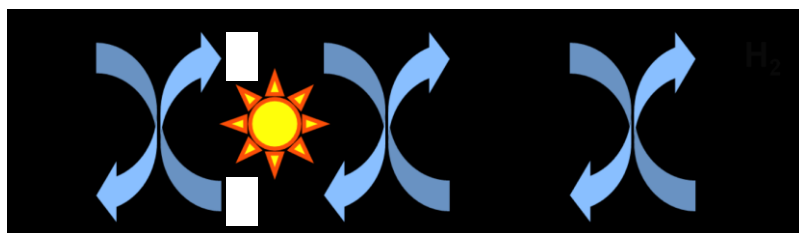


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung eines Katalysatorsystems zur Wasserreduktion.

Ein Photosensitizer (PS) wird durch Bestrahlung angeregt und es wird ein Elektronenübergang vom zusätzlichen Reduktionsmittel (SR – Sacrificial Reductant) auf den PS initiiert. Das aufgenommene Elektron wird in einer Folgereaktion an den Wasserreduktionskatalysator weitergeleitet (WRC), an dem die eigentliche Reduktion der Protonen zu Wasserstoff stattfindet.

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  ist der klassische Repräsentant eines Photosensitizers und es finden sich Anwendungen sowohl für die Wasseroxidation<sup>180</sup> als auch für die Protonenreduktion.<sup>181</sup> Moderne PS erreichen in Kombination mit geeigneten Katalysatoren heute deutlich höhere Aktivitäten in der Protonenreduktion. So erreichen PS auf Basis von Iridium im Vergleich mit  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  die bis zu 37-fache Quantenausbeute.<sup>182</sup> Insbesondere Bernhard et al. hat eine Reihe von Iridium-Photosensitizern entwickelt, die zum Teil herausragende TONs aufweisen.<sup>183</sup> Im Allgemeinen basieren die meisten der aktuell eingesetzten PS auf Ruthenium oder Iridium. Die Bandbreite der angewendeten WCR ist im Vergleich etwas größer. In rein wässriger Lösung erreichen auf Platin und Rhodium basierende WCR eine TON von größer als 100.<sup>184</sup> Für eine verbreitete Anwendung der photokatalytischen Wasserspaltung zur Gewinnung von Wasserstoff ist jedoch die Substitution dieser kostenintensiven Edelmetalle durch günstige Alternativen wünschenswert.<sup>185</sup> In diesem Zusammenhang wurden in den letzten Jahren zahlreiche Beispiele von WRC auf Basis von Nickel, Kobalt und Eisen publiziert.<sup>184</sup> Edelmetallfreie PS sind weniger verbreitet. Einen ersten Erfolg beim Ersatz von Iridium durch einen Kupfer basierten PS konnte beispielsweise Beller et al. im Jahr 2013 erzielen.<sup>186</sup> Die mechanistischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls an einem System von Beller et al. durchgeführt. Dabei wird ein PS auf Basis von Iridium verwendet, während einfache Eisencarbonyle in Kombination mit einem monodentaten Phosphanliganden als WRC dienen (Abbildung 6.3).<sup>187,188</sup>

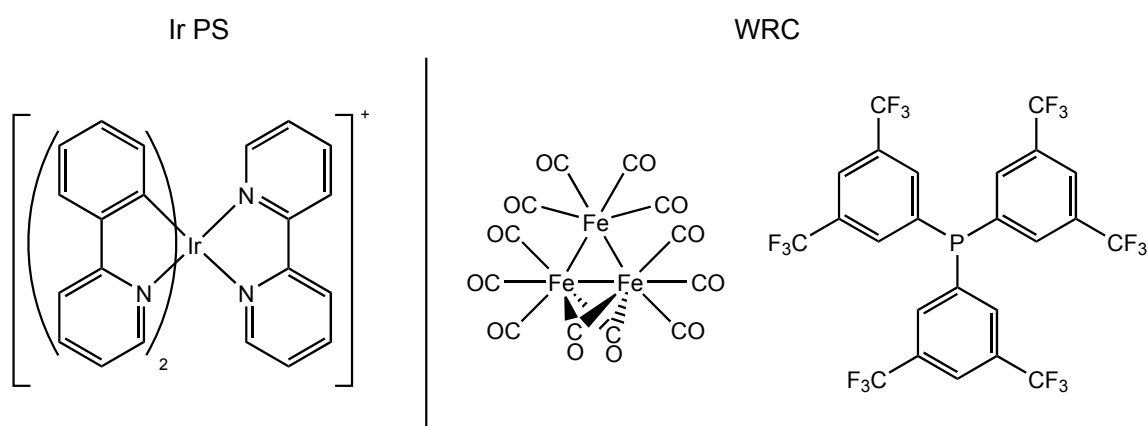


Abbildung 6.3: Verwendeter Photosensitizer (Ir PS) und Wasserreduktionskatalysator (WRC).

## 6.2 Ergebnisse der photokatalytischen Wasserreduktion mit $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{PF}_6]$ und Eisencarbonylen

### 6.2.1 Katalytische Aktivität in Abhängigkeit des verwendeten Wasserreduktionskatalysators

In einer Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Beller wurde der von Bernhard et al.<sup>183</sup> entwickelte Photosensitizer  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{PF}_6]$  (Ir PS) in Kombination mit verschiedenen WRC hinsichtlich der katalytischen Eigenschaften in der Wasserreduktion getestet. Die Screening-Experimente wurden jeweils in einem ternären Lösungsmittelgemisch aus THF, dem SR Triethylamin (TEA) und Wasser im Volumenverhältnis 4:1:1 durchgeführt. Tabelle 6.1 zeigt eine Liste der WRC mit den höchsten Aktivitäten.<sup>i</sup>

In der Reihe der untersuchten Metallpräkursoren weisen nach einer Reaktionszeit von 3 h einfache Eisencarbonyle die höchsten TON auf. Dabei zeigen das Monomer  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , das Dimer  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und das Trimer  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  Aktivitäten in ähnlicher Größenordnung. Etwas geringere TON wurden für die übrigen getesteten monomeren Eisenpräkursoren bestimmt. Ein deutlicher Aktivitätseinbruch wurde für das zweifach mit Triphenylphosphan substituierte Monomer  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  festgestellt. Interessanterweise ist bei der Verwendung von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  oder  $\text{Fe}^{\text{III}}$  keine Wasserstoffentwicklung zu beobachten. Die Aktivität des Systems blieb auf Eisencarbonyle beschränkt. Metallcarbonyle auf Basis von Mn, Ru, Co, Cr, W und Mo wurden ebenfalls untersucht, erwiesen sich jedoch als ungeeignete WRC.<sup>187</sup>

Tabelle 6.1: Übersicht der aktiven Eisenpräkursoren in der photokatalytischen Wasserreduktion, 18,3  $\mu\text{mol}$   $[\text{Fe}]$  und 7,5  $\mu\text{mol}$   $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{PF}_6]$  in 10 ml Lösungsmittelgemisch (THF:TEA:H<sub>2</sub>O, 4:1:1), T = 25 °C.<sup>187</sup>

Nummer	Präkursor	TON Ir PS [3 h]	TON WRC [3 h]	Wasserstoff- entwicklung [ml]	Referenz
1	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	280	170	26	[188]
2	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	350	210	32	[188]
3	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	330	200	30	[188]
4	$[\text{HNEt}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$	310	190	29	[187]
5	$[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{cot})]$	330	200	30	[188]
6	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4] \cdot 1,5 \text{ Dioxan}$	210	130	19	[187]
7	$[\text{NEt}_4][\text{HFe}(\text{CO})_4]$	180	110	17	[187]
8	$[\text{NEt}_4][\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$	170	110	16	[187]
9	$[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$	160	100	15	[187]
10	$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{cp})]_2$	30	20	3	[188]
11	$[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$	20	10	2	[187]

<sup>i</sup> Ein Verweis auf Metallpräkursoren ohne nennenswerte Aktivität, Untersuchungen zur Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittelgemisches sowie die experimentellen Details der standardisierten Wasserreduktionsversuche sind in Anhang A.9 zu finden.

## 6.2.2 Einfluss monodentater Phosphorliganden auf die Aktivität

Die Arbeitsgruppe Beller hat den Einfluss verschiedener Phosphane und Phosphite auf die Aktivität des WRC  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  untersucht (Abbildung 6.4). Dazu wurden jeweils 1,5 Äquivalente Phosphorligand zum Metallpräkursor addiert ( $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}:\text{PR}_3 = 1:1,5$ ) und die Wasserstoffentwicklung über einen Zeitraum von 3 h verfolgt. Mit der Intention, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auftretenden reduzierten Intermediate zu stabilisieren, wurden insbesondere die Phosphane mit elektronenziehenden Substituenten (-I Effekt durch  $\text{CF}_3$ ) ausgewählt.<sup>187</sup>

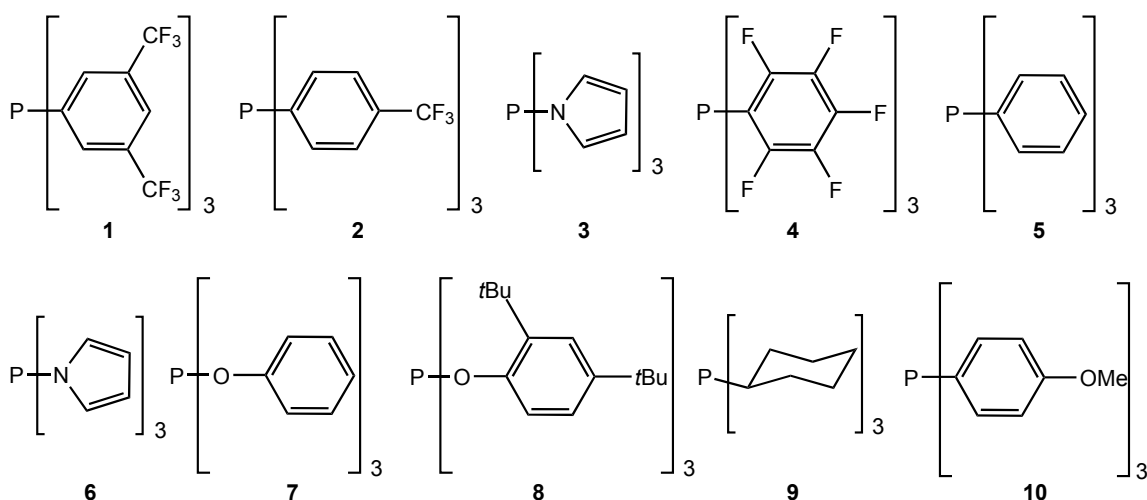


Abbildung 6.4: Untersuchte monodentate Phosphan- und Phosphitliganden.

Für zwei Trifluormethyl-substituierte Phosphane (1 und 2) und Tris(1H-Pyrrol-1-yl)-Phosphan (3) wurden positive Effekte auf die Aktivität beobachtet (Anhang A.10, oben). Der Einsatz der übrigen Liganden führte zu einer insgesamt geringeren Wasserstoffentwicklung nach 3 h. Ligand 2 wurde daraufhin ausgewählt, um die Abhängigkeit der Aktivität vom WRC/Ligand-Verhältnis zu studieren (Anhang A.10 unten). Im untersuchten Konzentrationsbereich konnten die besten Ergebnisse bei einem Verhältnis von 1:1 erzielt werden ( $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}:\text{PR}_3 = 1:1$ ). Überschüsse des Liganden 2 führten zu einer Verschlechterung der TON nach 3 h. Bei einem Verhältnis von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}:\text{PR}_3 = 1:3$  war ein deutlich negativer Effekt auf die Aktivität des WRC zu beobachten, der wahrscheinlich auf die Bildung inaktiver Phosphan-substituierter Eisenmonomere zurückzuführen ist. Diese Ergebnisse haben erste Hinweise darauf gegeben, dass polynukleare Eisenkomplexe die entscheidenden Intermediate im Reaktionszyklus darstellen und diese aktive Spezies durch einen hohen Überschuss von Phosphorliganden zerstört werden kann. Die durchgeführten *in situ* IR-Experimente sollten einen Einblick in das Reaktionsverhalten des WRC unter Bedingungen der photokatalytischen Wasserreduktion geben.

## 6.3 Mechanistische Untersuchungen zur Wasserreduktion

Im Anschluss an die beschriebenen Wasserreduktionsexperimente wurden mechanistische Untersuchungen am vorgestellten Katalysatorsystem durchgeführt. Das Redoxverhalten des Ir PS<sup>183e</sup> sowie verschiedener WRC<sup>189</sup> wurde durch andere Arbeitsgruppen mit Hilfe der Cyclovoltametrie bestimmt. Die ablaufenden Elektronentransferprozesse nach erfolgter Anregung des Ir PS durch ein Photon wurden durch die Gruppen um Lochbrunner und Kühn sowohl experimentell als auch theoretisch eingehend studiert.<sup>190,191</sup> Dabei wurde das reduktive Quenching des Ir PS, genauer der Elektronentransfer vom Hilfsreagenz TEA auf den photonisch angeregten Zustand des Ir PS, als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der photokatalytischen Wasserreduktion beschrieben. Kinetische Untersuchungen konnten diese Vorhersage durch die Kopplung von *in situ* Infrarotspektroskopie und einer Online-Messung der Gasentwicklung auch für die standardisierten Reaktionsbedingungen bestätigen.<sup>192</sup> Die Mechanismusforschung im Rahmen dieser Arbeit konzentriert sich auf das Reaktionsverhalten und Deaktivierungsprozesse des WRCs.

### 6.3.1 Untersuchung zum Reaktionsverhalten des Präkursors $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ im Lösungsmittelgemisch mittels Stopped-Flow Infrarotspektroskopie

In einem ersten Schritt wurde die Reaktion des, in der Arbeitsgruppe Beller als Standard-WRC eingesetzten,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  im Lösungsmittelgemisch THF:TEA:H<sub>2</sub>O = 8:2:1 untersucht. Wird der dunkelgrüne Metallpräkursor im benannten Lösungsmittel gelöst, färbt sich die Mischung innerhalb weniger Sekunden kräftig violett. Offensichtlich finden bereits ohne Bestrahlung der Lösung Umwandlungen des Metallpräkursors statt. Belousov et al. hat die Reaktion von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  mit Lewis-Basen mit Hilfe der EPR-Spektroskopie untersucht.<sup>193</sup> Hollmann et al. konnte die Produkte dieser ersten „Dunkelreaktion“ im Lösungsmittelgemisch identifizieren,<sup>194</sup> aber mit Hilfe der Stopped-Flow Infrarotspektroskopie konnte diese Umwandlung von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  erstmals kinetisch verfolgt werden (Abbildung 6.5).

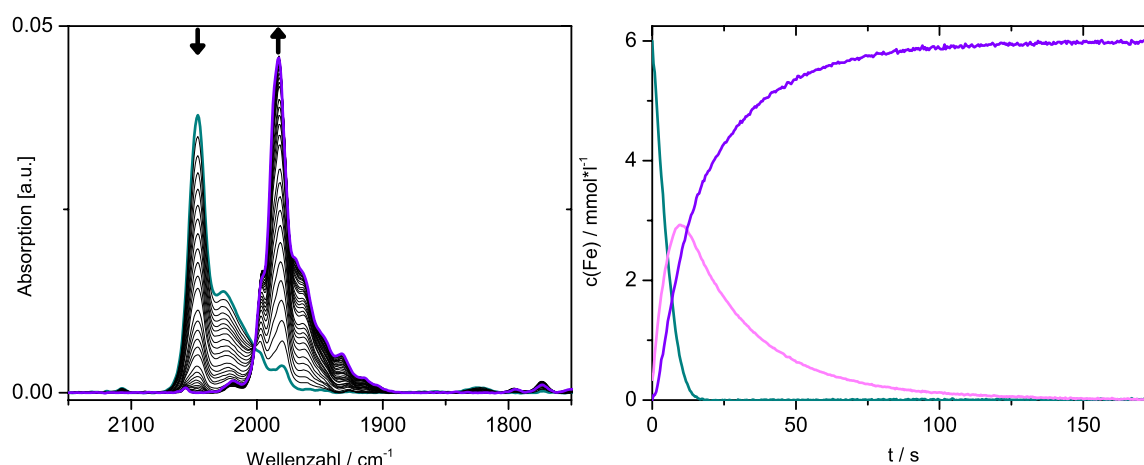


Abbildung 6.5: IR-Spektren (links) und Konzentrationsverläufe (rechts) der Umwandlung von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (türkis) zu  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^-$  (magenta) und in einer Folgereaktion zum Produktgemisch aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^-$  und  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  (violett) im Lösungsmittelgemisch THF:TEA:H<sub>2</sub>O = 8:2:1, T = 25 °C, Spektren im Zeitintervall von  $\Delta t = 0,45$  s.

Im dargestellten Stopped-Flow IR-Experiment wurde eine 2 mM Lösung von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  in THF mit der in der Wasserreduktion verwendeten Lösungsmittelmischung bei Raumtemperatur zusammengebracht. Im Abstand von 450 ms wurden Infrarotspektren aufgenommen und die Umwandlung des Standard-WRC verfolgt. Die dargestellten Konzentrationsverläufe wurden durch eine Faktoranalyse mit Hilfe des Programmpakets PCD gewonnen. Die durchgeführte Singulärwertzerlegung zeigt für alle Experimente jeweils drei linear unabhängige Hauptkomponenten und ihre rekonstruierten Reinspektren sind in Abbildung 6.6 (links) dargestellt. Im ersten Schritt der Umwandlung kommt es zu einem Elektronentransfer vom Opferreagenz TEA auf das Eisentrimmer. Die Beiträge des  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (türkises Spektrum) bei 2106 (vw), 2047 (s), 2025 (m) 1860 (vw) und 1825 (w)  $\text{cm}^{-1}$  verschwinden und es wird das Radikalanion  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^-$  (magenta) mit Beiträgen bei 2057 (vw), 1995 (m), 1980 (s), 1964 (m) gebildet. In einer Folgereaktion fragmentiert dieses Radikalanion in  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^-$  und  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ . Durch ihre simultane Bildung erscheinen diese drei Spezies im Ergebnis der Faktorzerlegung vorerst als das Summenspektrum einer einzigen Komponente (violett). Die Zuordnung der Spezies  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit den Beiträgen bei 2019 und 1995  $\text{cm}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^-$  mit 1970 (s), 1945 (m) 1933 (m) 1787 (w) und 1748  $\text{cm}^{-1}$  (w) sowie  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  mit 2057 (w), 1985 (s), 1964 (m), 1931 (w) und 1917  $\text{cm}^{-1}$  (w) konnte mit Hilfe von Referenzspektren vorgenommen werden (Abbildung 6.6, rechts). Das Referenzspektrum von  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^-$  wurde aus einem Spektrum von  $[\text{NEt}_4][\text{HFe}(\text{CO})_4]$  gewonnen, dass im Lösungsmittelgemisch aus THF, TEA und  $\text{H}_2\text{O}$  teilweise dimerisiert.<sup>195</sup> Die beobachteten Wellenzahlen sind zusätzlich in guter Übereinstimmung mit den für die Gasphase publizierten Werten.<sup>196</sup> Die Zuordnung von  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  erfolgte über bekanntes Spektrum von  $[\text{PPN}][\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$ .<sup>197</sup> Die Zersetzung von  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^-$  zum benannten Gemisch aus Radikalanionen und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  folgt einem Konzentrations-Zeit-Gesetz erster Ordnung und für Raumtemperatur wurde die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion mit  $k_{25^\circ\text{C}} = 0,038 \text{ s}^{-1}$  bestimmt (Anhang A.11).

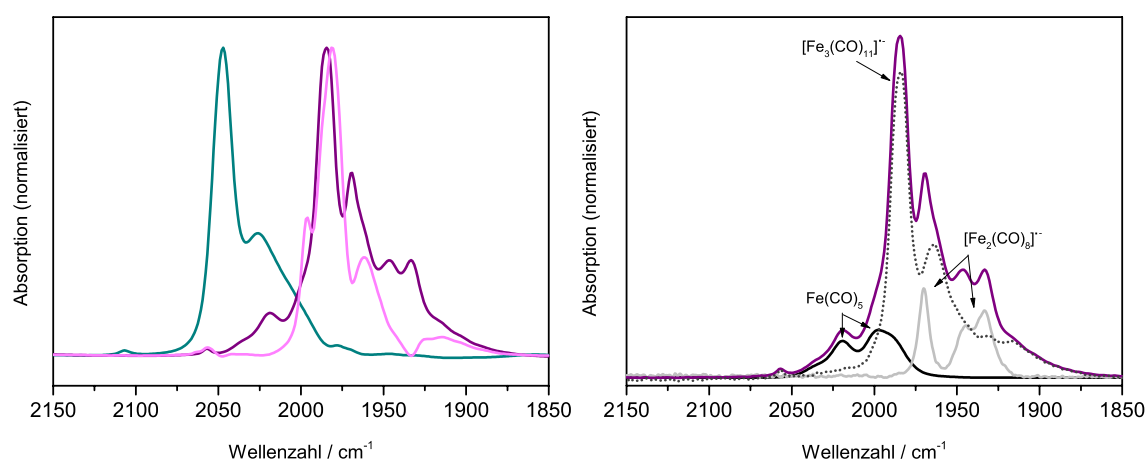


Abbildung 6.6: Links: Rekonstruierte Spektren der linear unabhängigen Reinkomponenten der Reaktion aus Abbildung 6.5,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (türkis),  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^-$  (magenta) sowie der Produktmischung aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^-$  und  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  (violett). Rechts: Zuordnung der Beiträge von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (schwarz),  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^-$  (grau) und  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  (gepunktet) durch Referenzspektren.

Die Geschwindigkeit der Umwandlung des Präkursors wurde ebenfalls in Abhängigkeit der Lösungsmittelzusammensetzung untersucht. Abbildung 6.7 zeigt die resultierenden Konzentrationsverläufe von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  als Funktion der Zeit. Die Reaktion wird durch einen zunehmenden Wasseranteil stark beschleunigt. Während man ohne den Zusatz von Wasser auf der betrachteten Zeitskala keine signifikante Reaktion beobachtet (schwarz), ist sie bei einer Lösungsmittelmischung aus THF:TEA:H<sub>2</sub>O von 8:2:1 nach 15 Sekunden vollständig beendet (türkis). Insbesondere die im Zwischenbereich untersuchten Wasserkonzentrationen (gepunktete und gestrichelte Verläufe) zeigen, dass der Elektronentransfer nicht einem Konzentrations-Zeit-Gesetz pseudo-erster Ordnung folgt. Stattdessen erscheint die Umwandlung von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  im Anfangsbereich langsamer und wird bis zum Wendepunkt der Kurve schneller. Das Konzentrationsprofil nimmt einen Verlauf an, der auf eine positive Rückkopplung der Reaktionsgeschwindigkeit an ein Reaktionsprodukt hindeutet. Vergleichbare Verläufe sind beispielsweise bei autokatalytisch verlaufenden Reaktionen zu finden.

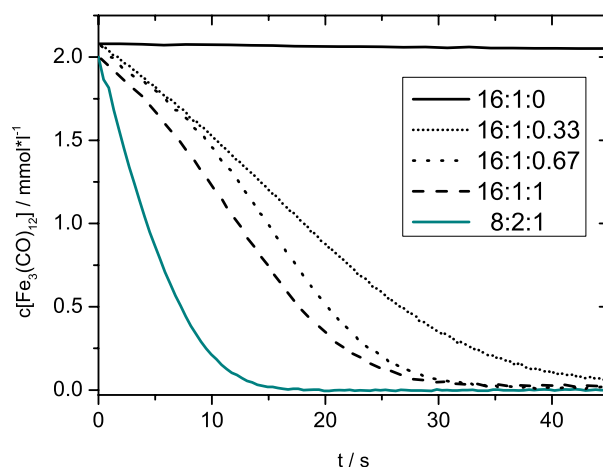


Abbildung 6.7: Geschwindigkeit der Umwandlung von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  in Abhängigkeit der Wasserkonzentration einer Mischung von THF, TEA und H<sub>2</sub>O bei 25 °C.

Das Verhalten des Standard-WRC Präkursors im Lösungsmittelgemisch ohne Bestrahlung lässt sich wie folgt zusammenfassen (Abbildung 6.8). Die Reduktion von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  zu  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^-$  durch TEA kann durch den Zusatz von Wasser stark beschleunigt werden. Eine Reduktion von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  ohne die Anwesenheit von TEA in einer Mischung von THF und H<sub>2</sub>O ist nicht zu beobachten. In einer Folgereaktion pseudo-erster Ordnung wird  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^-$  simultan in ein Gemisch von  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^-$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  umgewandelt. Mechanistisch kann diese Beobachtung teilweise mit einer simplen CO-Dissoziation von  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^-$  zu  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  erklärt werden. Das freigesetzte Kohlenstoffmonoxid könnte in einem folgenden schnellen Schritt die Fragmentierung eines weiteren Radikalanions  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^-$  zu  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^-$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  initiieren.

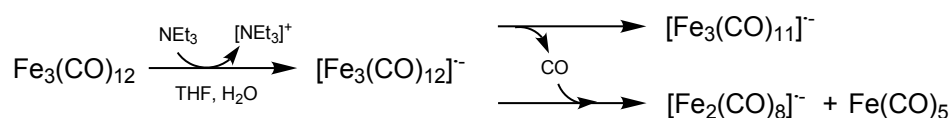


Abbildung 6.8: Reaktionsschema des WRC-Präkursors  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  in THF:TEA:H<sub>2</sub>O.

### 6.3.2 Identifizierung der aktiven Spezies unter den Bedingungen der photokatalytischen Wasserreduktion

Im Falle einer photokatalytischen Wasserreduktion wird das mittels Stopped-Flow Infrarotspektroskopie untersuchte Gemisch von  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^-$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in Anwesenheit des Ir PS mit sichtbarem Licht bestrahlt (380 – 700 nm) und dadurch die Wasserstoffentwicklung gestartet. Der Ir PS absorbiert ein Photon und der angeregte Zustand wird durch die Übertragung eines Elektrons des TEAs reaktiv gequenchet. Der reduzierte Ir PS transferiert das Elektron auf den WRC. Dabei wird am Beginn der Wasserreduktion der aktive Katalysator gebildet. Das Gemisch aus Radikalanionen und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  wird innerhalb von zwei Minuten vollständig in  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  und  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  umgewandelt. Abbildung 6.9 zeigt diese Bildung von  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  in einem Wasserreduktionsexperiment.

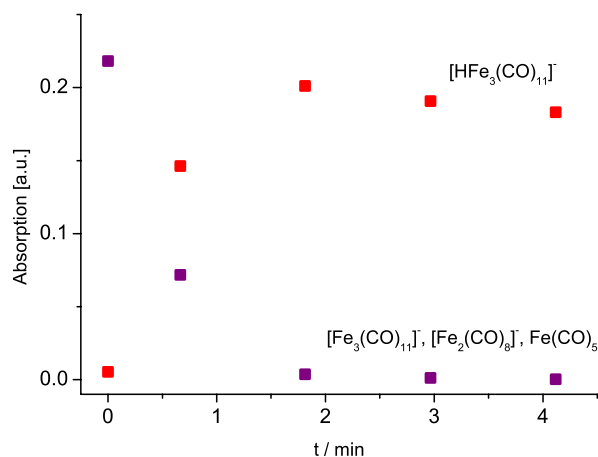


Abbildung 6.9: Bildung von  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  in den ersten Minuten einer photokatalytischen Wasserreduktion bei der Verwendung von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  als Metallpräkursor. Der Präkursor reagiert im Lösungsmittelgemisch zu  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^-$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Beobachtet wurde die IR-Absorption der Radikalmischung bei  $1985\text{ cm}^{-1}$  und  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  mit seinem intensiven Beitrag bei  $1999\text{ cm}^{-1}$ . Reaktionsbedingungen:  $10\text{ }\mu\text{mol}$  Ir PS,  $6,1\text{ }\mu\text{mol}$   $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $20\text{ ml}$  THF:TEA:H<sub>2</sub>O = 16:4:1, T = 25 °C, Bestrahlung mit 300 W Xe-Lichtquelle.<sup>187</sup>

Eine Wasserreduktion wurde im Lösungsmittelgemisch THF:TEA:H<sub>2</sub>O = 16:4:1 bei 25 °C *in situ* spektroskopisch verfolgt und gleichzeitig die Wasserstoffentwicklung mit Hilfe einer manuellen Gasbürette gemessen (Abbildung 6.10). Das Eisenhydridotrimer  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  (rot) mit Beiträgen bei 2064 (vw), 1999 (s), 1993 (s), 1975 (m), 1953 (w), 1941 (w) und 1748 (w)  $\text{cm}^{-1}$  wurde direkt als synthetisierter Komplex  $[\text{HNEt}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$  eingesetzt und stellt unter diesen Bedingungen das dominante Katalysatorintermediat dar. In den ersten 45 min der Reaktion wird dieses Hydridotrimer zu geringen Anteilen in das Monomer  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  (blau) mit Beiträgen bei 1998 (w), 1908 (m) und 1878 (s)  $\text{cm}^{-1}$  umgewandelt. Beide Spezies werden über die Reaktionszeit von 5 h vollständig abgebaut. Mit dem Verschwinden dieser Komplexe stoppt auch die Wasserstoffentwicklung. Nach dem Ende der Gasentwicklung verbleiben Eisencarbonyle als inaktive Katalysatorspezies in der Reaktionslösung (grün), ihre Struktur konnte jedoch nicht aufgeklärt werden.

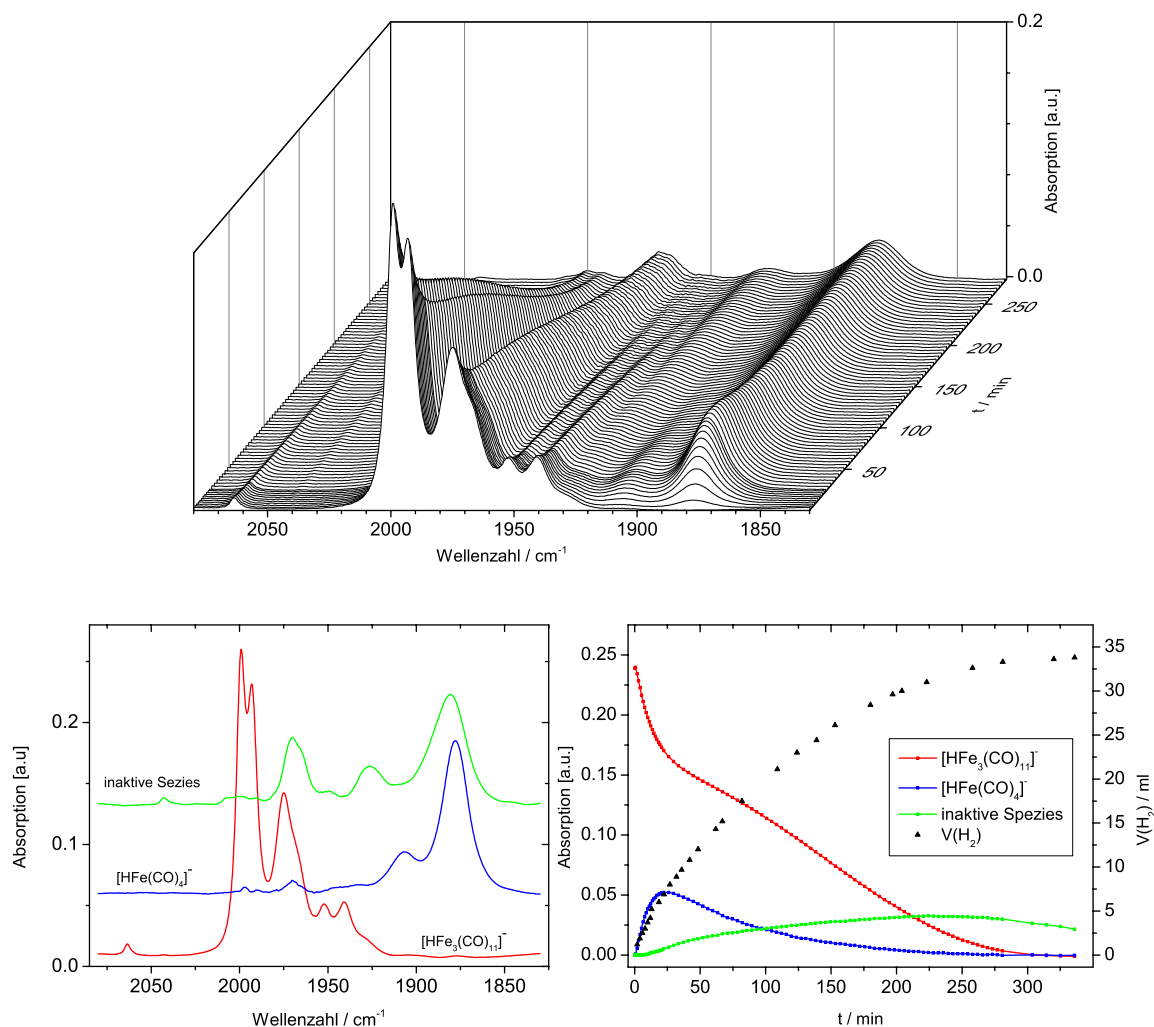


Abbildung 6.10: IR-Absorptionsmatrix einer photokatalytischen Wasserreduktion (oben), Reinspektren (links) und Absorptionssverläufe (rechts) der Hauptintermediate des WRC  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ ,  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  und einer unbekannten inaktiven Spezies. Reaktionsbedingungen: 10  $\mu\text{mol}$  Ir PS, 6,1  $\mu\text{mol}$   $[\text{HNEt}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ , 20 ml THF:TEA:H<sub>2</sub>O = 16:4:1, T = 25 °C, Bestrahlung mit 300 W Xe-Lichtquelle.

Der Wechsel von Bestrahlung und Dunkelphase konnte in einem weiteren Experiment zeigen, dass  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  und  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  sich in einem photochemisch beeinflussten Gleichgewicht miteinander befinden (Abbildung 6.11). Ein Vergleich der Reduktionspotentiale dieser beiden Komplexe offenbart, dass ein Elektronenübergang vom reduzierten Ir PS auf den WRC nur für das Trimer zu erwarten ist (Tabelle 6.2). Von diesen beobachteten WRC-Intermediaten kommt als katalytisch aktive Spezies somit nur  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  in Frage.

Tabelle 6.2: Reduktionspotentiale der beobachteten Eisenhydridokomplexe und des Ir PS.

Komplex	Reduktionspotential	Referenz
$[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$	-1,98	[189]
$[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$	-1,21	[189]
$[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2][\text{PF}_6]$	-1,38	[183e]



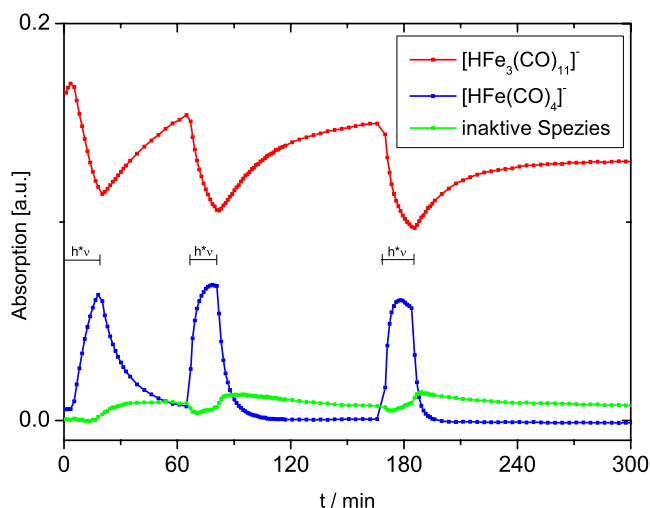


Abbildung 6.11: Untersuchung des photochemisch induzierten Gleichgewichtes von  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  und  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  durch den Wechsel von Bestrahlung und Dunkelphase in einer Reaktionslösung der photokatalytischen Wasserspaltung. Bei Bestrahlung ( $h\nu$ ) wird  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  in  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  umgewandelt, in der Dunkelheit wird das Trimer vollständig zurückgebildet. Reaktionsbedingungen: 10  $\mu\text{mol}$  Ir PS, 5,8  $\mu\text{mol}$   $[\text{HNET}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ , 20 ml THF:TEA:H<sub>2</sub>O = 16:4:1, T = 25 °C, Bestrahlung mit 300 W Xe-Lichtquelle.

Nachdem der Komplex als katalytisch aktive Spezies der Wasserreduktion identifiziert werden konnte, wurde das Abbauverhalten von  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  im Lösungsmittelgemisch mit und ohne Bestrahlung sowie in Anwesenheit des Ir PS untersucht (Abbildung 6.12). Dazu wurde, nach bekannter Literaturvorschrift synthetisiertes,  $[\text{HNET}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ <sup>198</sup> in einem Lösungsmittelgemisch THF:TEA:H<sub>2</sub>O von 16:4:1 gelöst und unter den verschiedenen Bedingungen über einen Zeitraum von 24 h infrarotspektroskopisch verfolgt. In der Dunkelheit ist nur ein sehr langsamer Abbau des Hydridotrimers zu beobachten (schwarze Kurve). Durch Bestrahlung mit einer 300 W Xe-Lichtquelle wird die Zersetzung von  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  beschleunigt, verläuft aber bis zu einer Reaktionszeit von 10 h noch vergleichsweise langsam (blaue Kurve). In Anwesenheit des Ir PS, also unter den Bedingungen der photokatalytischen Wasserreduktion, ist die Abbaugeschwindigkeit deutlich gesteigert (rote Kurve).

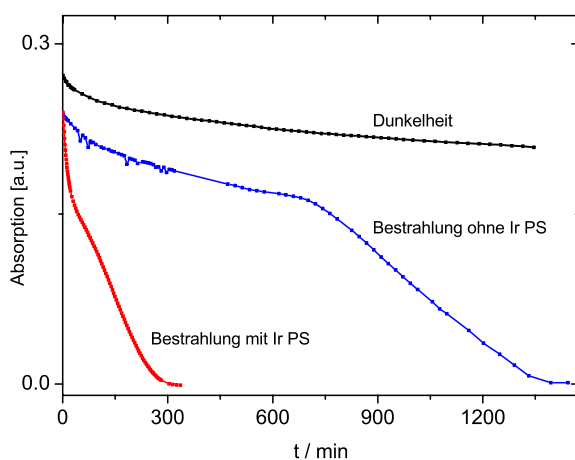


Abbildung 6.12: Abbaugeschwindigkeit von 6,1  $\mu\text{mol}$   $[\text{HNET}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$  in Abhängigkeit von Bestrahlung und Anwesenheit von 10,0  $\mu\text{mol}$  Ir PS. THF:TEA:H<sub>2</sub>O = 16:4:1, T = 25 °C.

Die Zersetzung des aktiven Katalysators  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  ist eine direkte Folge des Elektronentransfers des Photosensitizers auf den WRC und der katalysierten Wasserreduktion. Dabei stellt die Fragmentierung des Trimers eine wahrscheinliche Nebenreaktion des reduzierten WRCs dar und die intermediäre Bildung von  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$  wird teilweise zur Eliminierung eines monomeren Fragments führen. Eine solche Annahme würde das Auftreten von  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  erklären.

Um mehr über die Beziehung von Wasserreduktion und Fragmentierung des Trimers zu erfahren, wurde die Wasserstoffentwicklung und das Verhältnis von  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  und  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  als Funktion des Wassergehaltes im Lösungsmittelgemisch untersucht. Abbildung 6.13 stellt photokatalytische Wasserreduktionsversuche mit jeweils verdoppeltem Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch THF:TEA:H<sub>2</sub>O gegenüber. In 20 ml Lösungsmittelgemisch wurden 10,0  $\mu\text{mol}$   $[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2][\text{PF}_6]$  und 7,5  $\mu\text{mol}$   $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  als WRC eingesetzt. Bei einem geringen Wasseranteil in der Mischung THF:TEA:H<sub>2</sub>O = 4:1:0,25 sind  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  und  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  über den betrachteten Reaktionszeitraum präsent. Steigert man den Wasseranteil auf 4:1:0,5, wird das Verhältnis beider Spezies deutlich zugunsten des Monomers verschoben. Gleichzeitig steigt die Wasserstoffentwicklung nach 5 h von 26 ml auf 34 ml. Bei einem Verhältnis THF:TEA:H<sub>2</sub>O von 4:1:1 ist das Eisentrimer nach 2 h nahezu vollständig ins Hydridomonomer umgewandelt. Die zu beobachtende Wasserstoffentwicklung stoppt mit dem Verschwinden von  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ . Mit 38 ml nach 5 h war bei diesem Experiment die höchste Aktivität innerhalb der Versuchsreihe zu beobachten.

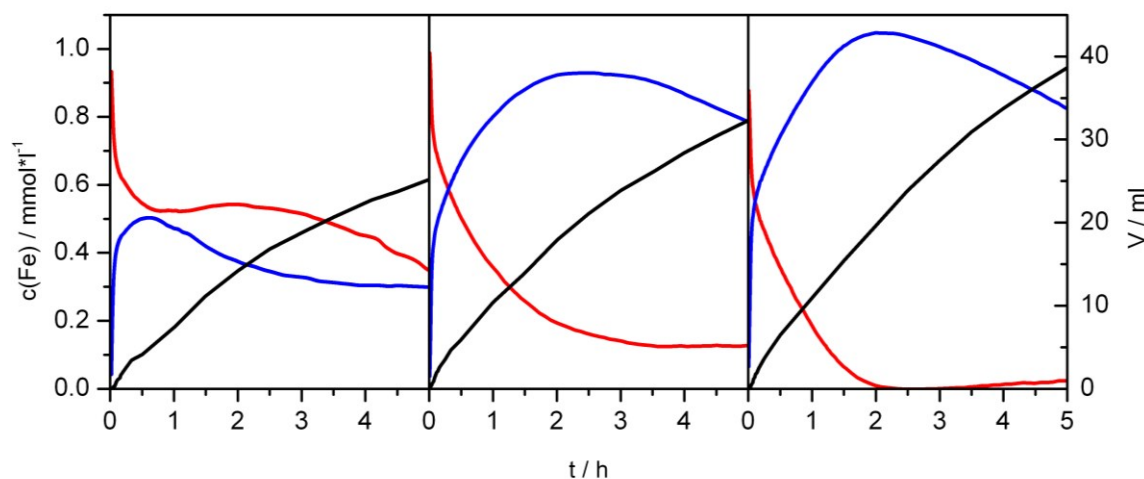


Abbildung 6.13: Konzentrationsverläufe (bezogen auf die Anzahl der Eisenatome) der dominanten WRC-Intermediate  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  und  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  als Funktion der Wasserkonzentration in ternären Mischungen von THF, TEA und H<sub>2</sub>O: 4:1:0,25 (links), 4:1:0,5 (mittig), 4:1:1 (rechts). Reaktionsbedingungen: 10,0  $\mu\text{mol}$  Ir PS, 7,5  $\mu\text{mol}$   $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , 20 ml THF:TEA:H<sub>2</sub>O, sichtbares Licht (1,5 W), 25 °C.

### 6.3.3 Katalysatorintermediate bei Verwendung anderer Metallpräkursoren

Bei Verwendung des Standardpräkursors  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  konnten während der Wasserreduktion nur die Hydridoanionen  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  und  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  beobachtet werden. Wie bereits in Tabelle 6.1 gezeigt wurde, führen auch eine Reihe anderer Eisencarbonyle zu einer vergleichbaren Wasserstoffentwicklung. Versuche, bei denen  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$  als WRC eingesetzt wurden, sollten Aufschluss darüber geben, ob die ähnlichen Aktivitäten auf das Auftreten der gleichen Katalysatorintermediate zurückzuführen sind (Abbildung 6.14). Im ternären Lösungsmittelgemisch  $\text{THF}:\text{TEA}:\text{H}_2\text{O} = 4:1:1$  wird  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  innerhalb weniger Minuten vollständig zu  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  umgewandelt. Das Hydridomonomer bleibt, abgesehen vom bereits diskutierten katalytisch inaktiven Intermediat, die einzig detektierbare WRC-Spezies (Abbildung 6.14, links). Damit ähnelt das Reaktionsverhalten von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  stark dem Standardpräkursors  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . Auch für das Trimer  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  ist  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  in einem Lösungsmittelgemisch 4:1:1 das dominante Katalysatorintermediat. Das Eisencarbonyldimer  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  löst sich nur schlecht in einer Mischung von THF, TEA und  $\text{H}_2\text{O}$  und zu Beginn des Experimentes wird dadurch ein heterogenes System untersucht. Das Dimer löst sich in geringen Konzentrationen, was an den schwachen Beiträgen um  $1970\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen ist. Diese gelösten Spezies werden unter den Bedingungen der photokatalytischen Wasserreduktion zügig in  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  umgewandelt.  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  hat von allen getesteten WRCs die höchste Aktivität erreicht ( $\text{TON}_{3\text{h}} = 350$ ). Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist dies mit einer leicht verbesserten Stabilität des Katalysatorsystems zu erklären.  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  geht im Verlauf eines Wasserreduktionsversuches erst sukzessive in Lösung über und katalysiert dort die Wasserstoffentwicklung, was sich positiv auf das Abbauverhalten des Katalysators auswirken sollte. Das Verhalten der gelösten Teilchen ist jedoch nahezu identisch mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . Die Umwandlung von  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  verläuft vergleichsweise langsam, aber auch bei Verwendung dieses Präkursors ist das Hydridomonomer  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  als Reservoir der katalytisch aktiven Spezies zu beobachten.

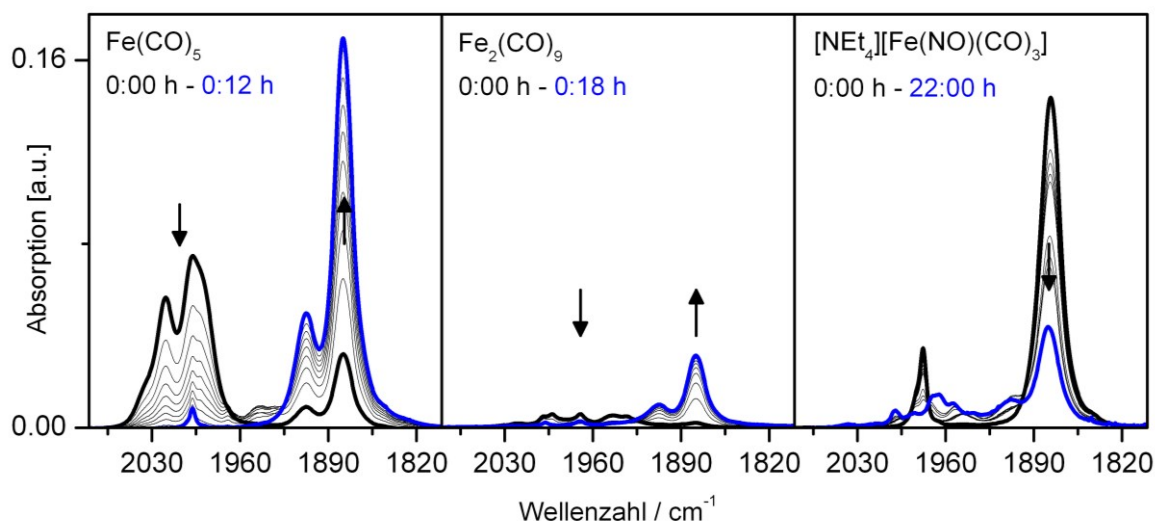


Abbildung 6.14: Umsatz der verschiedenen WRC-Präkursoren (schwarzes Spektrum) zu  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  unter Wasserreduktionsbedingungen. Links:  $15\text{ }\mu\text{mol}$  Ir PS mit  $36,6\text{ }\mu\text{mol}$   $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , Mitte:  $5\text{ }\mu\text{mol}$  Ir PS und  $6,6\text{ }\mu\text{mol}$   $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , Rechts:  $15\text{ }\mu\text{mol}$  Ir PS mit  $36,6\text{ }\mu\text{mol}$   $[\text{NEt}_4][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ ,  $20\text{ ml}$   $\text{THF}:\text{TEA}:\text{H}_2\text{O} = 4:1:1$ , sichtbares Licht ( $1,5\text{ W}$ ),  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>192</sup>

### 6.3.4 Das Reaktionsverhalten des Wasserreduktionskatalysators in Anwesenheit eines monodentaten Phosphanliganden

Die Wasserstoffentwicklung der photokatalytischen Wasserreduktion lässt sich durch den Einsatz geeigneter Phosphanliganden signifikant steigern. *In situ* IR-Experimente sollten die mechanistischen Ursachen für diesen positiven Effekt auf die Aktivität des Katalysatorsystems aufklären. Dazu wurde in einem ersten Schritt das Eisentrimer  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  und eine äquimolare Menge des mit zwei Trifluormethylgruppen in *meta*-Position substituierten Phosphanliganden  $\text{P}[\text{Ph}(\text{CF}_3)_2]_3$  (Abbildung 6.15, links) untersucht. Ohne Bestrahlung ist im Lösungsmittelgemisch  $\text{THF}:\text{TEA}:\text{H}_2\text{O} = 16:4:1$  keine Koordination des Phosphanliganden am WRC zu beobachten. Die vorkommenden Eisencarbonylspezies sind, wie in den Experimenten ohne Phosphanliganden,  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^-$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (Abbildung 6.15). Auch nach Beginn der Bestrahlung ist im Anfangszeitraum der photokatalytischen Wasserreduktion kein Einfluss des Phosphanliganden auf das Reaktionsverhalten des WRC zu beobachten. Die Mischung aus Radikalanionen und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  wird bei Bestrahlung in Anwesenheit des Ir PS innerhalb von 2 min vollständig in die Eisenhydridokomplexe  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  und  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  umgewandelt. Auch die Wasserstoffentwicklung ist im Anfangsbereich ähnlich groß wie bei einem Versuch ohne Liganden. Verfolgt man die photokatalytische Wasserreduktion jedoch über mehrere Stunden *in situ* spektroskopisch, wird der Einfluss des Phosphanliganden auf den WRC deutlich (Abbildung 6.16). In Anwesenheit des Liganden verschwindet das Monomer  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  vergleichsweise schnell zugunsten eines Phosphan substituierten Eisenkomplexes mit Beiträgen bei 2025 (m), 1976 (vs), 1946 (m) und 1925 (s)  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 6.16, grünes Spektrum und Absorptionsverlauf). Diese Spezies wird langsamer abgebaut als das zeitgleich präsente Hydridotrimer  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  und stellt nach einer Reaktionszeit von 5 h das dominante WRC-Intermediat dar.

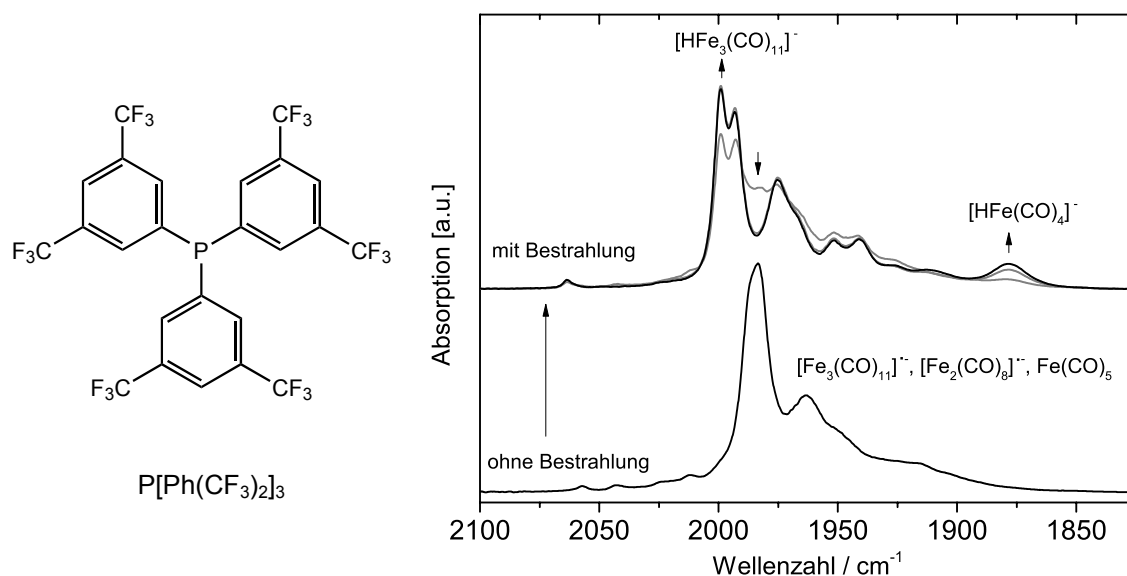


Abbildung 6.15: Infrarotspektren des WRC in Anwesenheit des Phosphanliganden  $\text{P}[\text{Ph}(\text{CF}_3)_2]_3$  vor Bestrahlung und in der Anfangsphase der photokatalytischen Wasserreduktion. Reaktionsbedingungen: 10  $\mu\text{mol}$  IrPS, 6,1  $\mu\text{mol}$   $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , 6,1  $\mu\text{mol}$   $\text{P}[\text{Ph}(\text{CF}_3)_2]_3$  in 20 ml  $\text{THF}:\text{TEA}:\text{H}_2\text{O} = 16:4:1$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , Bestrahlung mit 300 W Xe-Lichtquelle.

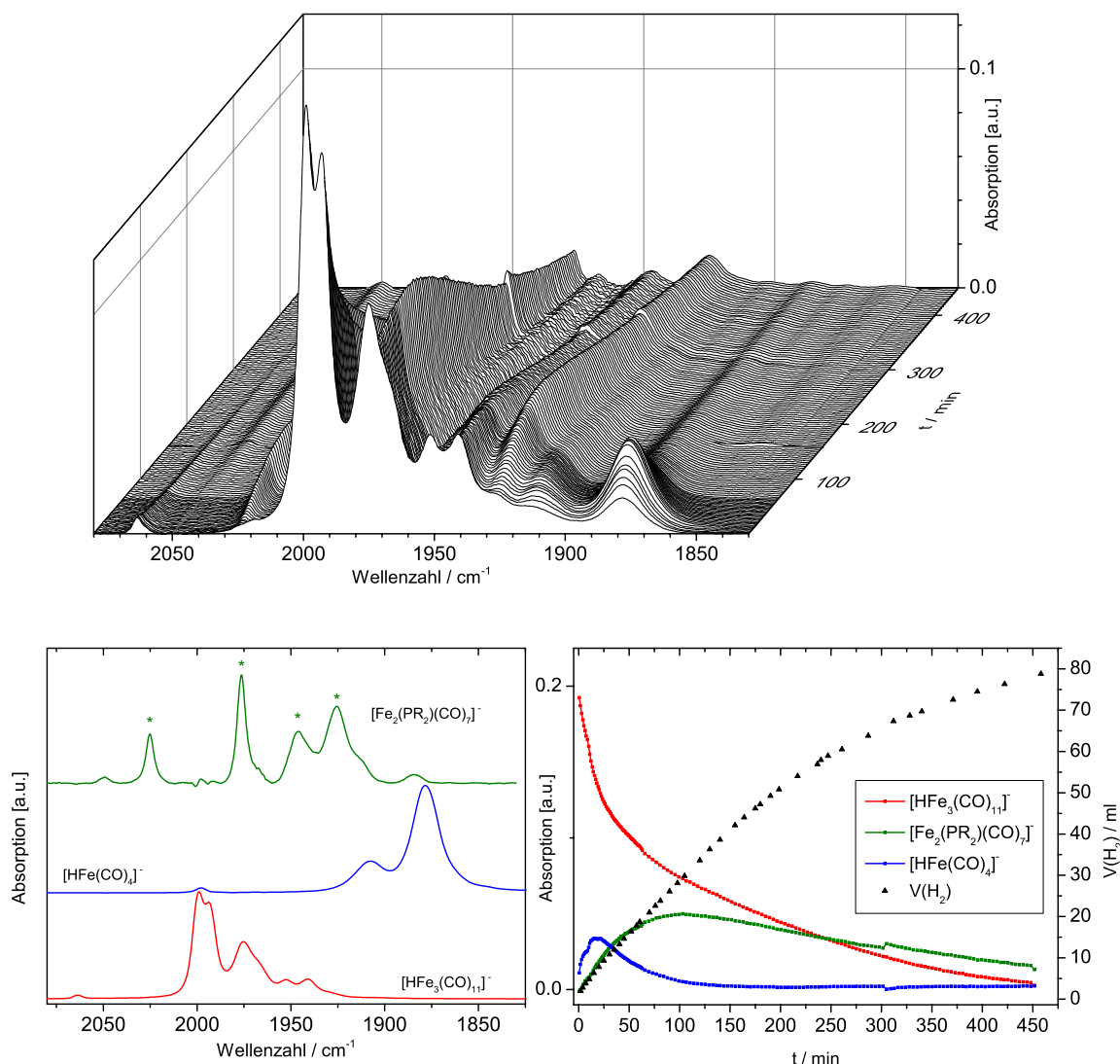


Abbildung 6.16: IR-Absorptionsmatrix einer photokatalytischen Wasserreduktion (oben) sowie die Reinspektren (links) und die Absorptionsverläufe (rechts) der Hauptintermediate des WRC: Reaktionsbedingungen: 10  $\mu\text{mol}$  Ir PS, 6,1  $\mu\text{mol}$   $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , 6,1  $\mu\text{mol}$   $\text{P}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_3$  in 20 ml THF:TEA:H<sub>2</sub>O 16:4:1, T = 25 °C, Bestrahlung mit 300 W Xe-Lichtquelle.

Insbesondere die Absorptionsverläufe der einzelnen WRC-Intermediate und die Wasserstoffentwicklung offenbaren die Wirkungsweise des Phosphanliganden. Die Gasentwicklung in den ersten 45 Minuten zeigt kaum Unterschiede zu den Experimenten ohne Ligand. Jedoch sinkt die Aktivität in der folgenden Zeit in Anwesenheit des Phosphans deutlich langsamer. Nach 5 h beträgt das gemessene Wasserstoffvolumen ca. 65 ml, ohne den Einsatz des Phosphans sind es bei sonst identischen Bedingungen nur 34 ml. Während ohne Ligand der WRC zu diesem Zeitpunkt vollständig in eine inaktive Spezies umgewandelt ist und die Wasserstoffentwicklung zum Erliegen gekommen ist, sind bei Einsatz des Phosphans sowohl das Hydridotrimer als auch die beobachtete Eisen-Phosphan-Spezies zu detektieren. Eine Wasserstoffentwicklung ist bei diesem Versuch bis zu einer Reaktionszeit von 10 h zu beobachten. Das Monomer  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ , das wahrscheinlich aus einer Fragmentierungsreaktion von  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  resultiert, ist während der Wasserreduktion nur in sehr geringen

Konzentrationen zu detektieren. Die experimentellen Befunde deuten darauf hin, dass das gebildete Eisen-Phosphan eine zusätzliche aktive Spezies darstellt, deren Stabilität unter Wasserreduktionsbedingungen offensichtlich größer ist als die des ebenfalls katalytisch aktiven Hydridotrimers  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ . Mit Hilfe von DFT-Rechnungen und Referenzspektren analoger Verbindungen konnte die Struktur der neu beobachteten Spezies als Phosphan-verbrücktes Eisendimer identifiziert werden (Abbildung 6.17). Die Spektren für ein analoges Phosphan ohne Trifluormethylgruppen sind aus der Literatur bekannt.<sup>186c,d,199</sup> Die relativen Intensitäten stimmen ausgezeichnet überein. Die Verschiebung der Carbonylbeiträge um etwa  $10\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen lässt sich durch die  $\text{CF}_3$ -Substitution am Liganden erklären. Sie führt zu einer leichten Verringerung der Elektronendichte am Eisen und zur Schwächung der Fe-C sowie zur Stärkung der C=O-Bindung der Carbonylliganden. Das beobachtete Dimer entspricht der reduzierten Spezies eines einfachen Hydrogenasemodells. Analoge Verbindungen mit sechs terminalen Carbonylliganden besitzen ein sehr ähnliches Infrarotspektrum<sup>200</sup> und viele verwandte Modelle wurden hinsichtlich ihrer Aktivität in der Protonenreduktion untersucht.<sup>201</sup> Die Spaltung des Liganden  $\text{P}[\text{Ph}(\text{CF}_3)_2]_3$  und die Bildung des verbrückenden Fragmentes verläuft unter den reduktiven Bedingungen der Photokatalyse. Der Mechanismus der Fragmentierung des Liganden wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht eingehend studiert. Am wahrscheinlichsten erscheint die Eliminierung von 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol. Für Triphenylphosphan sind beispielsweise vergleichbare thermisch induzierte Zersetzungsreaktionen in Anwesenheit von Wasserstoff bekannt.<sup>186c,202</sup> Experimente mit weiteren monodentaten Phosphorliganden konnten bestätigen, dass ein positiver Effekt auf die Aktivität in der photokatalytischen Wasserreduktion in der Regel auf die Bildung solcher außerordentlich stabiler Ligand-verbrückter Dimere zurückzuführen ist.

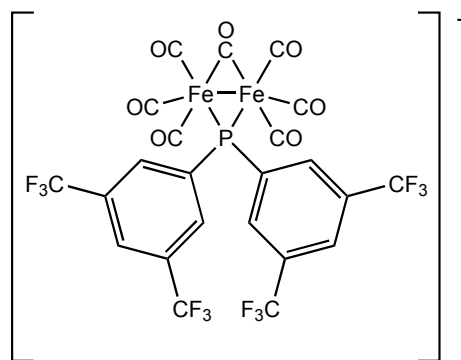


Abbildung 6.17: Während der photokatalytischen Wasserreduktion gebildetes aktive Eisendimer.

## 6.4 Zusammenfassung der mechanistischen Erkenntnisse der photokatalytischen Wasserreduktion

Die *in situ* infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden mit dem klaren Fokus durchgeführt, das Reaktionsverhalten und die Wirkungsweise des WRC aufzuklären (Abbildung 6.18). Dabei konnte die erste, im ternären Lösungsmittelgemisch von THF, TEA und H<sub>2</sub>O auftretende, Reduktion des Standardpräkursors Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> mit Hilfe der Stopped-Flow Rapid-Scan IR-Spektroskopie kinetisch studiert werden. Die Geschwindigkeitskonstante der Fragmentierung des Zwischenproduktes [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>•-</sup> konnte bestimmt werden. Das Endprodukt dieser Zersetzung wurde als Gemisch von [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>]<sup>•-</sup>, [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>]<sup>•+</sup> und Fe(CO)<sub>5</sub> identifiziert. Mit Beginn der Bestrahlung werden diese Eisencarbonyle unter den reduktiven Bedingungen der photokatalytischen Wasserspaltung zur aktiven Spezies [HFe<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>]<sup>-</sup> umgewandelt. Das Reduktionspotential dieses Hydridotrimers erlaubt eine weitere Elektronenübertragung und die Bildung eines trimeren Dianions. Dieses kann entweder in einer Nebenreaktion fragmentieren und zum, unter Katalysebedingungen beobachteten, Intermediat [HFe(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> führen oder unter Protonierung mit anschließender Wasserstoffeliminierung zum bereits diskutierten Radikalanion [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>]<sup>•-</sup> reagieren. Eine weitere Elektronenübertragung des reduzierten Ir PS schließt den Katalysezyklus. Die Aktivitätssteigerung des Katalysatorsystems durch den Einsatz monodentater Phosphanliganden konnte mit der Bildung besonders stabiler Phosphan-verbrückter Eisendimere erklärt werden. Die Struktur dieser Dimere ähnelt zahlreichen bekannten Hydrogenasemodellen, deren Fähigkeit zur Protonenreduktion vielfach gut untersucht ist.

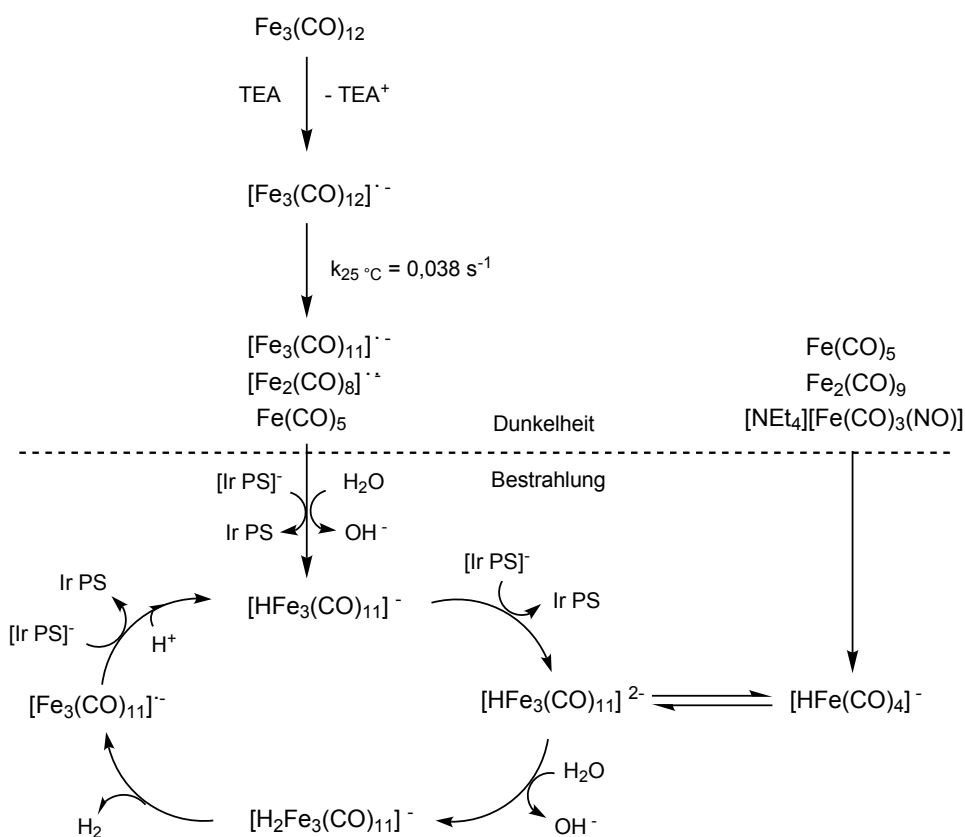


Abbildung 6.18: Schema des Reaktionsverhaltens des Standard-WRCs Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> im Lösungsmittelgemisch und des Mechanismus der photokatalytischen Wasserreduktion.

## 7. Die photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub>

### 7.1 Homogene Katalysatorsysteme zur Reduktion von CO<sub>2</sub>

Die in Pflanzen ablaufende natürliche Photosynthese nutzt Wasser und Kohlenstoffdioxid zum Aufbau organischer Materie. Die photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> mit Hilfe artifizierender Katalysatorsysteme simuliert diese für das Leben notwendige photochemische Reaktion. Während die in Kapitel 6 vorgestellte photokatalytische Wasserspaltung vorrangig die Energiekrise adressiert, zielt die Erforschung der photokatalytischen CO<sub>2</sub>-Reduktion auf zwei weitere bedeutende Aspekte einer nachhaltig wirtschaftenden Gesellschaft ab. Der Verbrauch fossiler Ressourcen hat langfristig nicht nur die Knappheit der Energie sondern auch die Knappheit von Kohlenstoffquellen zur Folge, die zur Produktion von Kunststoffen oder anderen organischen Verbindungen notwendig sind.<sup>203</sup> Die photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> bietet eine vielversprechende Möglichkeit Kohlenstoffdioxid der Atmosphäre in die Wertstoffkette der chemischen Industrie zu integrieren. Gleichzeitig könnte eine Konzentrationsreduktion dieses Treibhausgases einen Beitrag zur Minderung der globalen Erwärmung liefern. Im Vergleich zur Protonenreduktion stellt die photokatalytische CO<sub>2</sub>-Reduktion die komplexere Herausforderung dar. Die Reaktion besitzt ein breites Produktspektrum und ihre mangelnde Selektivität ist ein oft beschriebenes Problem.<sup>204</sup>

Einfache Beispiele verschiedener photokatalytischer 2-Elektronen-Reduktionen sind in Abbildung 7.1 gezeigt. CO<sub>2</sub> kann dabei zu Ameisensäure (HCOOH) oder CO reduziert werden. In Kapitel 5 wurden die Möglichkeiten von Ameisensäure als Wasserstoffträger eingehend diskutiert. Kohlenmonoxid (CO) kann ein weiteres Reduktionsprodukt darstellen. Es kann als Substrat in Hydroformylierung und Carbonylierung eingesetzt werden, vor allem bietet jedoch die Fischer-Tropsch-Synthese die Möglichkeit, eine Mischung von CO/H<sub>2</sub> zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umzusetzen.<sup>205</sup>

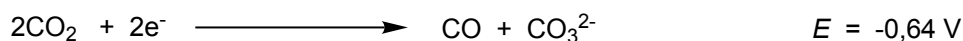


Abbildung 7.1: Elektrochemische Potentiale verschiedener 2-Elektronen-Reduktionen von CO<sub>2</sub> gegen eine Standard-Wasserstoff-Elektrode bei 25 °C.<sup>203</sup>

Die zur photokatalytischen CO<sub>2</sub>-Reduktion zur Verfügung stehenden Katalysatorsysteme lassen sich grob in drei Gruppen unterteilen. Die bekannten heterogenen Katalysatoren, sind üblicherweise Halbleitersysteme und basieren häufig auf dotiertem oder nanostrukturiertem TiO<sub>2</sub>.<sup>206</sup> Im Bereich der Biokatalyse weisen einige Enzyme Aktivitäten bei der Reduktion von CO<sub>2</sub> auf.<sup>207</sup> Homogene Katalysatorsysteme auf Basis von Übergangsmetallen bestehen in der



Regel, wie bei der photokatalytischen Wasserspaltung, aus den drei Komponenten: dem Photosensitizer (PS), dem Reduktionskatalysator (RC) und einem Opferreagenz als Elektronendonator.

Das Opferreagenz hat die Aufgabe, den optisch angeregten Zustand des PS durch eine Elektronenübertragung reaktiv zu quenchen. Dieser Elektronentransfer soll dabei möglichst selektiv in Richtung des PS verlaufen. Der oxidierte Zustand des Opferreagenz wird im Idealfall durch Folgereaktionen seine Oxidationskraft verlieren und unerwünschte Rekombinationsreaktionen verhindern. Insbesondere aliphatische Amine, wie Triethylamin (TEA) oder Triethanolamin (TEOA), können als Elektronendonoren eingesetzt werden.

Die verwendeten PS basieren üblicherweise auf Ru,<sup>208</sup> Ir<sup>209</sup> und Re.<sup>210</sup> Rutheniumdiimin-Komplexe, allen voran  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , sind dabei die am häufigsten eingesetzten Photosensitizer. Diese Komplexe absorbieren in der Regel sichtbares Licht und sind photochemisch stabil. Für  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  und ähnliche Verbindungen ist jedoch bekannt, dass die optische Anregung der einfach reduzierten Spezies eine Dissoziation des Bipyridinliganden induzieren kann (Abbildung 7.2).<sup>203</sup> Die resultierende Spezies  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}_2]^{n+}$  vermag in einigen Fällen zusätzlich die  $\text{CO}_2$ -Reduktion zu katalysieren (wobei L = Lösungsmittel, CO oder  $\text{Cl}^-$ ), so dass beispielsweise CO oder Ameisensäure bei Verwendung solcher PS teilweise auch ohne Anwesenheit eines separaten Reduktionskatalysators (RC) detektiert werden können.

Üblicherweise ist zur Reaktionsführung jedoch der Zusatz eines RC notwendig. Neben den diskutierten Rutheniumkomplexen<sup>211</sup> wie beispielsweise  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  können Iridium-<sup>212</sup> und Rhenium-basierte<sup>213</sup> Katalysatoren eingesetzt werden. In den letzten Jahren wurden die Bestrebungen intensiviert, diese Edelmetalle durch weniger seltene Elemente wie Co,<sup>214</sup> Ni,<sup>209a,215</sup> Mn<sup>216</sup> oder Fe<sup>217</sup> zu ersetzen. Für zwei, von der Arbeitsgruppe Beller entwickelte, Eisen-basierte Katalysatorsysteme wurden im Rahmen dieser Arbeit *in situ* infrarotspektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

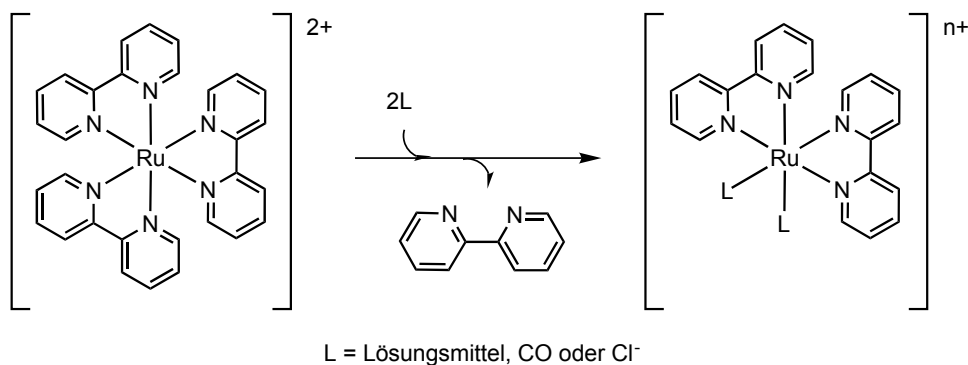


Abbildung 7.2: Schema der Zersetzung des Photosensitizers  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  durch Dissoziation eines Bipyridinliganden. Das Produkt  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})_2]^{n+}$  kann als Reduktionskatalysator (RC) fungieren und  $\text{CO}_2$  reduzieren.<sup>203</sup>

## 7.2 Die photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> mit [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> und Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>

Wie bereits dargestellt hat die Arbeitsgruppe um Beller in den vergangenen Jahren eine hohe Expertise auf dem Gebiet der photokatalytischen Wasserreduktion entwickelt und konsequenter Weise versucht, die gewonnenen Erkenntnisse auch auf die Reduktion von CO<sub>2</sub> anzuwenden. Dabei wurde in einem ersten Schritt das, durch die *in situ* infrarotspektroskopischen Untersuchungen bereits gut bekannte, System aus [Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)][PF<sub>6</sub>] als Ir PS und Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> als Reduktionskatalysator (RC) in der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub> eingesetzt. Auch der klassische Photosensitizer [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> (Ru PS) wurde in diesem Zusammenhang getestet und konnte höhere TONs als der Ir PS erzielen. Das Katalysatorscreening sowie die Optimierung der Reaktionsparameter wurden in der Arbeitsgruppe Beller durchgeführt und sind zur besseren Verständlichkeit kurz zusammengefasst. Die in dieser Arbeit dargestellten *in situ* infrarotspektroskopischen Untersuchungen sollten helfen, insbesondere den Mechanismus des RC besser zu verstehen.<sup>218</sup>

### 7.2.1 Das Katalysatorscreening und die Identifizierung der optimalen Reaktionsparameter

Bei der untersuchten photokatalytischen CO<sub>2</sub>-Reduktion werden Kohlenmonoxid und Wasserstoff freigesetzt (Abbildung 7.3) und ihre Konzentration nach einer Reaktionszeit von 5 h gaschromatographisch bestimmt.

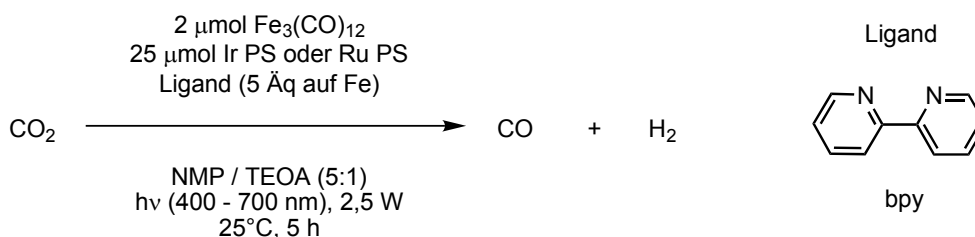


Abbildung 7.3: Die Bedingungen und Hauptprodukte der photokatalytischen CO<sub>2</sub>-Reduktion, (NMP = N-Methyl-2-pyrrolidon, TEOA = Triethanolamin).

Die katalytische Aktivität von [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> (Ru PS) oder [Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)][PF<sub>6</sub>] (Ir PS) wurden zusammen mit Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> als RC in einer Mischung aus N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und dem Opferreagenz Triethanolamin (TEOA) als Elektronendonator gemessen (Tabelle 7.1). Bei Verwendung des Ru PS wurden H<sub>2</sub> und CO in der Gasphase in einem Verhältnis von etwa 1:1 beobachtet. Die Selektivität zu Gunsten der Reduktion zu CO ist bei Verwendung des Ir PS höher, jedoch bei insgesamt niedrigerer Aktivität. Zusätzlich wurde der Einfluss verschiedener Diiminliganden untersucht (Anhang A.12).

Tabelle 7.1: Einfluss des PS, des RC und des Liganden auf die photokatalytische CO<sub>2</sub>-Reduktion. Reaktionsbedingungen: 1 bar CO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> bzw., wenn gekennzeichnet, FeBr<sub>2</sub> als RC, 25 µmol [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ru PS) oder [Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)][PF<sub>6</sub>] (Ir PS) und 5 Äquivalente Bipyridin (bpy), basierend auf der Stoffmenge von Fe-Atomen. 15 ml CO<sub>2</sub>-gesättigte Lösung von NMP:TEOA im Volumenverhältnis 5:1. 2,5 W sichtbares Licht (400 – 700 nm), 5 h Reaktionszeit, 25 °C, Turnover numbers per GC bestimmt (TON = µmol product / µmol Fe). In Abwesenheit eines PS kann bei Verwendung von Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> als RC eine TON CO von 2 beobachtet werden, die auf die lichtinduzierte Dissoziation der Carbonylliganden zurückzuführen ist.<sup>218</sup>

Versuch	RC in µmol Fe	PS	Ligand	TON H <sub>2</sub>	TON CO
1	6	Ru PS	–	32	36
2	6	Ru PS	bpy	47	42
3	3	Ru PS	bpy	29	39
4	6	Ir PS	–	7	3
5	6	Ir PS	bpy	9	23
6	6 µmol FeBr <sub>2</sub>	Ru PS	bpy	42	35
7	3 µmol FeBr <sub>2</sub>	Ru PS	bpy	43	49

Bei Einsatz des Ir PS ist ohne Zusatz von Bipyridin (bpy) keine Aktivität festzustellen. Der Ru PS zeigt auch in Abwesenheit von Bipyridin (bpy) katalytische Aktivität, die sich durch die Zugabe des Liganden nur leicht steigern lässt. Dieser eher geringe Effekt lässt sich mit der bereits diskutierten Zersetzung des Ru PS durch Dissoziation des bpy-Liganden erklären. Zum einen sind die Produkte dieser Zersetzung als CO<sub>2</sub>-Reduktionskatalysatoren bekannt. Zum anderen liegt der Ru PS bei den gewählten Reaktionsbedingungen in Überschuss gegenüber dem Reduktionskatalysator Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> vor und der teilweise Abbau des Ru PS führt, auch ohne den separaten Zusatz, zu signifikanten Mengen an freiem Bipyridin (bpy) in der Reaktionslösung. Diese beiden Gründe erklären die Aktivität des Systems auch ohne die Zugabe eines Liganden.

In der Arbeitsgruppe Beller wurden zahlreiche Reaktionsparameter auf der Suche nach optimierten Bedingungen variiert. Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss von RC, Opferreagenz, Lösungsmittel, Wassergehalt, Konzentration des Liganden und Bestrahlung können in Anhang A.13 nachvollzogen werden. Im Vergleich zu den Standardbedingungen konnte keine der vorgenommenen Änderungen die Leistungsfähigkeit des Katalysatorsystems signifikant verbessern. Die Quantenausbeute des Systems ist unter anderem Funktion der Bestrahlungsintensität und liegt zwischen 5 % bei 0,5 W und 15 % bei 0,07 W.

## 7.2.2 *In situ* infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Wirkungsweise des eisenbasierten Reduktionskatalysators

Zuerst sollte das Reaktionsverhalten des Präkursors im Lösungsmittelgemisch NMP:TEOA = 5:1 besser verstanden werden. Dazu wurden jeweils Lösungen mit gleicher Eisenkonzentration [ $c(\text{Fe}) = 0,4 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ] unter anaeroben Bedingungen bei Raumtemperatur infrarotspektroskopisch vermessen (Abbildung 7.4). Der Vergleich eines Referenzspektrums von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  in THF (grün) mit einem Infrarotspektrum dieses Präkursors im Lösungsmittel NMP:TEOA (schwarz) zeigt, dass  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  bereits in der Dunkelheit vollständig umgewandelt wird. Die zahlreichen breiten Beiträge sind einem komplexen Gemisch verschiedener Eisencarbonyle zuzuordnen. Die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen deutet darauf hin, dass es sich dabei vorwiegend um anionische Eisenkomplexe handelt. Im Lösungsmittelgemisch aus NMP und TEOA findet bereits in der Dunkelheit eine erste Reduktion von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  durch das Opferreagenz TEOA statt. Wird diese Lösung in Abwesenheit eines PS bestrahlt, vereinfacht sich das Spektrum der präsenten Katalysatorspezies. Dimere und trimere anionische Eisencarbonyle fragmentieren innerhalb weniger Sekunden und das nun dominante Intermediat ist das monomere Eisenhydridocarbonyl  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ , mit Beiträgen bei 1998 (w), 1908 (m) und 1878 (s)  $\text{cm}^{-1}$  (rot). Die Zuordnung konnte durch die Messung eines Referenzspektrums von  $[\text{NEt}_4][\text{HFe}(\text{CO})_4]$  eindeutig vorgenommen werden (blau). Die Bildung dieses monomeren Anions unter Bestrahlung entspricht also dem zu erwartenden Reaktionsverhalten des Präkursors  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  im verwendeten Lösungsmittelgemisch und ist nicht auf die Reduktion von  $\text{CO}_2$  zurückzuführen.

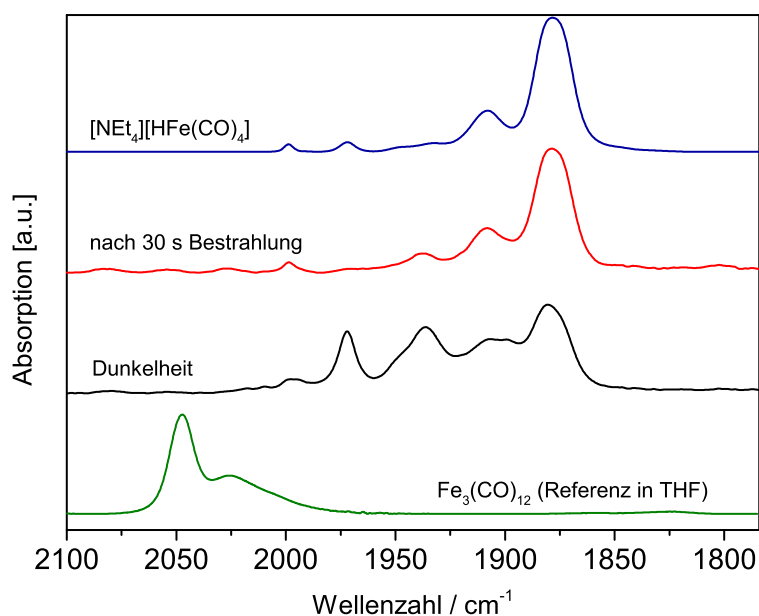


Abbildung 7.4: Infrarotspektren des Standardpräkursors  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  in THF (grün), die resultierenden Katalysatorspezies im Lösungsmittelgemisch in Dunkelheit (schwarz) und nach 30 s Bestrahlung (rot) sowie ein Referenzspektrum von  $[\text{NEt}_4][\text{HFe}(\text{CO})_4]$ , 6  $\mu\text{mol}$  Fe in 15 ml NMP:TEOA = 5:1,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

In Anwesenheit von Kohlenstoffdioxid und eines Photosensitzers, also unter den Bedingungen der photokatalytischen  $\text{CO}_2$ -Reduktion, lässt sich die Bildung eines weiteren Katalysatorintermediates detektieren. Abbildung 7.5 zeigt die Infrarotspektren und Konzentrationsverläufe der beobachteten Eisenintermediate einer Photoreduktion über einen Zeitraum von 21 Stunden. Innerhalb weniger Minuten nach Start der Reaktion bildet sich, neben  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ , das mit Bipyridin (bpy) substituierte Eisencarbonyl  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$  mit Beiträgen bei 1980 (s) und 1890 (m)  $\text{cm}^{-1}$  (grünes Spektrum). Die Reinspektren (links) und die Konzentrationsprofile beider Spezies (rechts) konnten mit Hilfe von PCD rekonstruiert werden. Innerhalb der ersten 30 Minuten wird  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$  zügig gebildet und im weiteren Verlauf der Reaktion langsam abgebaut.

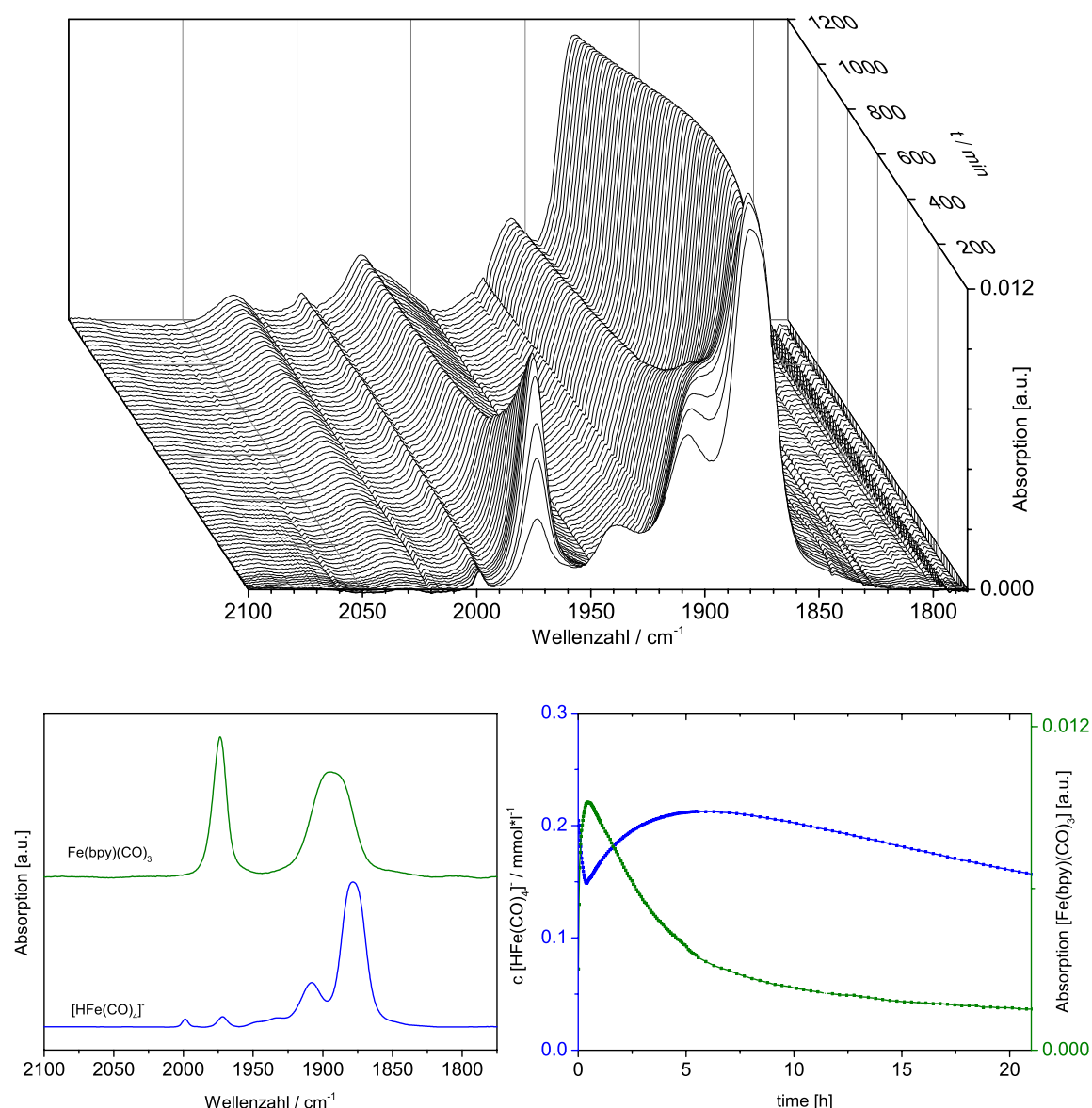


Abbildung 7.5: IR-Absorptionsmatrix einer photokatalytischen  $\text{CO}_2$ -Reduktion (oben) sowie die Reinspektren (links) und die Konzentrationsverläufe (rechts) von  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  (blau) und  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$  (grün). Reaktionsbedingungen: 25  $\mu\text{mol}$  Ru PS, 2  $\mu\text{mol}$   $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , 30  $\mu\text{mol}$  bpy in 15 ml NMP:TEOA = 5:1, 1 bar  $\text{CO}_2$  T = 25 °C, Bestrahlung mit 2,5 W (400 – 700 nm).

Das Screening verschiedener Katalysatoren (Tabelle 7.1) hat gezeigt, dass statt  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  auch  $\text{FeBr}_2$  eingesetzt werden kann und vergleichbare TONs erreicht werden. Bei sonst gleichen Bedingungen wurde in einem weiteren *in situ* IR-Experiment  $\text{FeBr}_2$  als Präkursor verwendet. Die Infrarotspektren als Funktion der Zeit zeigen die am Beginn der Reaktion selektive Bildung von  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$ . In dieser Phase ist es das einzige zu detektierende Eisencarbonyl. Durch den Abfall des Schwingungsbeitrages des gelösten  $\text{CO}_2$  bei  $2337\text{ cm}^{-1}$  kann simultan eine hohe Aktivität der Photoreduktion festgestellt werden. Gelöstes CO ist anhand einer relativ breiten Bande bei  $2123\text{ cm}^{-1}$  zu detektieren. Nach einer Reaktionszeit von etwa 20 Minuten erreicht die Konzentration von  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$  ein Maximum und sinkt im Verlauf der Reaktion langsam ab. Gleichzeitig kann die Bildung von  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  beobachtet werden, dessen Konzentration innerhalb von 21 h auf  $0,04\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  ansteigt.

Unabhängig von dem verwendeten Präkursor wird unter den Reaktionsbedingungen der Eisenkatalysierten Photoreduktion von  $\text{CO}_2$  das Intermediat  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$  gebildet. Bei Verwendung des Präkursors  $\text{FeBr}_2$  erfolgt diese Bildung selektiv, bei einer gleichzeitig hohen photokatalytischen Aktivität. Diese Befunde deuten darauf hin, dass  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$  die katalytische aktive Eisenspezies darstellt. Um diese These phänomenologisch weiter zu prüfen, wurden auch *in situ* IR-Experimente mit dem alternativen, auf Iridium basierenden, Photosensitizer durchgeführt. Beim Versuch einer  $\text{CO}_2$ -Reduktion mit Ir PS und  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  als RC, ohne den Zusatz von bpy, ist keine signifikante Aktivität zu beobachten (Tabelle 7.1, 4). Die *in situ* IR-Spektren zeigen die Anwesenheit von  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  und ein weiteres Eisencarbonyl.  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$  war jedoch nicht zu detektieren (Anhang A.14, oben). Führt man das gleiche Experiment mit Zusatz von Bipyridin (bpy) durch, ist eine katalytische Aktivität in der  $\text{CO}_2$ -Photoreduktion zu beobachten und gleichzeitig kann die Bildung der aktiven Spezies  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$  infrarotspektroskopisch bestätigt werden (Anhang A.14, unten). Eine katalytische Aktivität in der  $\text{CO}_2$ -Reduktion konnte bei allen durchgeführten *in situ* spektroskopischen Versuchen nur in Anwesenheit von  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$  beobachtet werden.

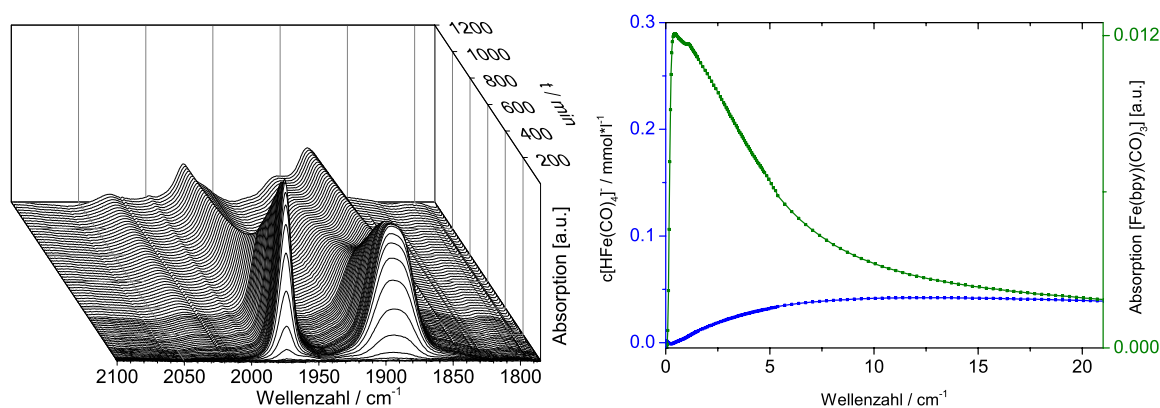


Abbildung 7.6: IR-Absorptionsmatrix einer photokatalytischen  $\text{CO}_2$ -Reduktion (links) sowie die Konzentrationsverläufe (rechts) von  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  (blau) und  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$  (grün). Reaktionsbedingungen:  $25\text{ }\mu\text{mol}$  Ru PS,  $6\text{ }\mu\text{mol}$   $\text{FeBr}_2$ ,  $30\text{ }\mu\text{mol}$  bpy in  $15\text{ ml}$  NMP:TEOA = 5:1,  $1\text{ bar}$   $\text{CO}_2$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , Bestrahlung mit  $2,5\text{ W}$  ( $400 - 700\text{ nm}$ ).

Im nächsten Schritt wurde  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$  nach bekannter Literaturvorschrift synthetisiert<sup>219</sup> und als Reduktionskatalysator eingesetzt. Die gemessenen Aktivitäten waren vergleichbar mit denen, die bei Verwendung von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  oder  $\text{FeBr}_2$  erzielt wurden. Allerdings war bei Verwendung von  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$  kein Effekt durch die Zugabe von Bipyridin (bpy) zu beobachten (Tabelle 7.2). Die photokatalytische  $\text{CO}_2$ -Reduktion war nach 5 h vollständig abgeschlossen und die bestimmten TON nach 5 und 16 h nahezu identisch. Das dazu durchgeführte *in situ* infrarotspektroskopische Experiment zeigt, dass  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$  innerhalb der ersten 5 h die einzige präsente Eisencarbonylspezies darstellt (Abbildung 7.7). Erst nach mehreren Stunden sind in geringen Konzentrationen einige Zersetzungsprodukte detektierbar, deren Struktur jedoch nicht bestimmt werden konnte. Beim Betrachten der Absorptions-Zeit-Kurve fällt der leichte Konzentrationsabfall von  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$  und der folgende Anstieg in den ersten 30 min der Reaktion auf. Dies ist im Wesentlichen auf das verzögerte Einstellen einer stationären  $\text{CO}$ -Konzentration in Lösung zurückzuführen.<sup>i</sup> Nach dieser Anfangsphase wird der aktive Katalysator stetig abgebaut.

Tabelle 7.2: Ergebnisse der photokatalytischen  $\text{CO}_2$ -Reduktion mit  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$ . Reaktionsbedingungen: 25  $\mu\text{mol}$  PS, 3  $\mu\text{mol}$   $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$  und 5 Äquivalente Bipyridin (bpy) in den Versuchen 1 und 3, 1 bar  $\text{CO}_2$ , 15 ml NMP:TEOA = 5:1, 5 h Reaktionszeit,  $T = 25^\circ\text{C}$ .<sup>218</sup>

Versuch	Fe in $\mu\text{mol}$	PS	Ligand	$\text{TON}_{\text{CO}}$	$\text{TON}_{\text{H}_2}$
1	3	Ru PS	bpy	36	21
2	3	Ru PS	–	39	26
3	3	Ir PS	bpy	35	20
4	3	Ir PS	–	36	16

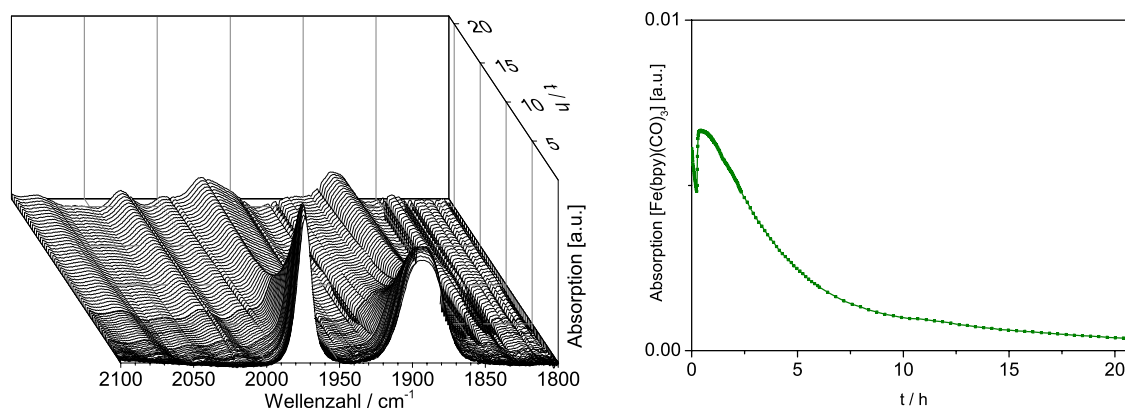


Abbildung 7.7: IR-Absorptionsmatrix einer photokatalytischen  $\text{CO}_2$ -Reduktion (links) sowie der Konzentrationsverlauf (rechts)  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$  (grün). Reaktionsbedingungen: 1 bar  $\text{CO}_2$ , 25  $\mu\text{mol}$  Ru PS, 6  $\mu\text{mol}$   $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$ , 30  $\mu\text{mol}$  bpy in 15 ml NMP:TEOA = 5:1,  $T = 25^\circ\text{C}$ , Bestrahlung mit 2,5 W (400 – 700 nm).

<sup>i</sup> Zu Beginn befindet sich  $\text{CO}_2$  in Lösung, jedoch kein  $\text{CO}$ . Durch Start der Bestrahlung beginnt die Photoreduktion und  $\text{CO}$  wird langsam gebildet. Gleichzeitig wird auch die Dissoziation der  $\text{CO}$ -Liganden durch Bestrahlung beschleunigt und verursacht den anfänglichen Konzentrationsabfall. Durch die parallel ablaufende  $\text{CO}_2$ -Reduktion steigt in der Anfangsphase die Konzentration von  $\text{CO}$  in Lösung sukzessive an und verursacht bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes den erneuten Anstieg der Konzentration von  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$ .

### 7.2.3 Zusammenfassung der Erkenntnisse der mechanistischen Untersuchungen

Mit Hilfe der *in situ* Infrarotspektroskopie konnte das Reaktionsverhalten des Standard-RCs  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  im Lösungsmittelgemisch von NMP und TEOA genauer untersucht werden. Bereits in der Dunkelheit kommt es zu einer ersten Elektronenübertragung des TEOA an das Trimer und in der Folge wird ein breites Produktspektrum anionischer Eisencarbonyle gebildet. Wird diese Lösung mit sichtbarem Licht bestrahlt, werden diese Komplexe nahezu vollständig in  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  umgewandelt. Unter den Bedingungen der photokatalytischen  $\text{CO}_2$ -Reduktion entsteht in Anwesenheit von bpy die eigentlich aktive Spezies  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$ . Dieser aktive Komplex, der mittels *in situ* IR-Spektroskopie identifiziert werden konnte, wird mit deutlich gesteigerter Selektivität auch bei Verwendung von  $\text{FeBr}_2$  als Präkursor gebildet. Dieser Befund hat den verstärkten Einsatz von  $\text{FeBr}_2$  angeregt und bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen erzielte das Bromidsalz höhere Aktivitäten als  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ .<sup>218</sup> Die Identifizierung der aktiven Spezies ermöglichte ihre Synthese und ihren direkten Einsatz in Photoreduktionsversuchen.

Ausgehend von  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$  beginnt der Katalysezyklus mit der Dissoziation eines CO-Liganden zu  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_2$ . Die Bildung des Katalysator-Substrat-Komplexes  $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO}_2\text{H})(\text{CO})_2]^-$  ist mit einer ersten Elektronenübertragung des PS an den RC und anschließender Protonierung verbunden. Die Koordinierung des  $\text{CO}_2$  am Eisen erfolgt aufgrund der CO-Selektivität der Reaktion wahrscheinlich über den Kohlenstoff.<sup>220</sup> Eine weitere Elektronenübertragung mit Protonierung führt zur Eliminierung von  $\text{H}_2\text{O}$  unter Rückbildung des Ausgangskomplexes.

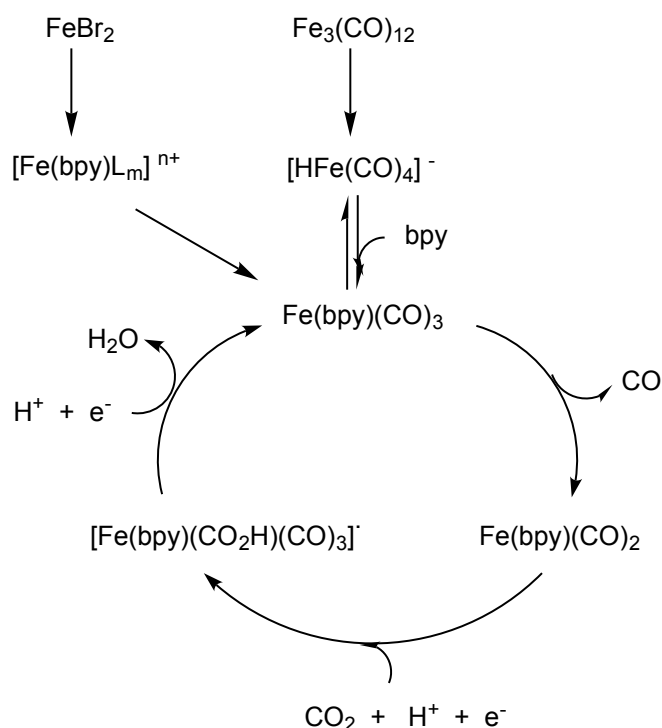


Abbildung 7.8: Vorgeschlagener Mechanismus der photokatalysierten  $\text{CO}_2$ -Reduktion unter Verwendung der Eisenpräkursoren  $\text{FeBr}_2$  oder  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  oder des direkten Einsatzes der aktiven Spezies  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CO})_3$ . Protonen und Elektronen werden unter Bestrahlung durch TEOA und PS gebildet.<sup>218</sup>



## 7.3 Die photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> mit einem Eisen-Cyclopentadienon-Komplex

Die Selektivität einer Photoreduktion von CO<sub>2</sub> zu verbessern gehört zu den wichtigsten Herausforderungen dieses Forschungsfeldes.<sup>221</sup> Es können verschiedene C<sub>1</sub>-Bausteine als Reduktionsprodukte auftreten und die Freisetzung von Wasserstoff stellt in protischen Medien eine konkurrierende Reaktion dar. Das in Kapitel 7.2 studierte System aus [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> und Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> reduziert sowohl CO<sub>2</sub> zu CO als auch Protonen zu Wasserstoff. Eine generelle Strategie zur Optimierung der Selektivität besteht in der Verwendung stabiler und molekular definierter Katalysatoren. Gute Ergebnisse einer selektiven Reduktion von CO<sub>2</sub> konnte dabei kürzlich die Arbeitsgruppe Beller mit einem Eisen-Cyclopentadienon-Komplex erzielen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die katalytisch aktive Spezies mit Hilfe *in situ* IR-Spektroskopie identifiziert.<sup>222</sup>

### 7.3.1 Das Katalysatorsystem und die Aktivität der CO<sub>2</sub>-Photoreduktion in Abhängigkeit der eingesetzten Liganden

Die Einsatzmöglichkeiten von Eisen-Cyclopentadienon-Komplexen in der Hydrierung von Carbonaten, CO<sub>2</sub> sowie C=O und C=N-Bindungen sind aus der Literatur gut bekannt.<sup>223</sup> Beller et al. haben versucht, das Potenzial dieser Komplexe in der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub> zu evaluieren. Der in Abbildung 7.9 dargestellte Eisen-Tricarbonyl-Komplex (1) wurde dabei als Reduktionskatalysator (RC) zusammen mit einem Iridium-basierten Photosensitizer (PS) in einer Mischung aus NMP und TEOA (5:1) eingesetzt. (1) bildet unter Wasserstoff den Fe<sup>II</sup>-Hydridocarbonylkomplex (2). Diese Umwandlung von (1) zu (2) wurde auch unter den reduktiven Bedingungen der Photokatalyse erwartet. Das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe am Liganden in 2 ermöglicht intramolekulare Protonentransferreaktionen und kann entsprechende Elementarschritte in einem Katalysezyklus beschleunigen.<sup>222, 224</sup> Durch dieses Strukturmotiv erschienen (1) und insbesondere (2) als vielversprechende RC, die mit Hilfe der *in situ* IR-Spektroskopie untersucht werden sollten. Tatsächlich wurde mit (1) die bisher höchste Aktivität eines Eisenkatalysators in der CO<sub>2</sub>-Photoreduktion beobachtet (TON = 600). Die Ergebnisse des von Beller et al. durchgeführten Katalysatorscreenings sind in Anhang A.15 zusammengefasst.

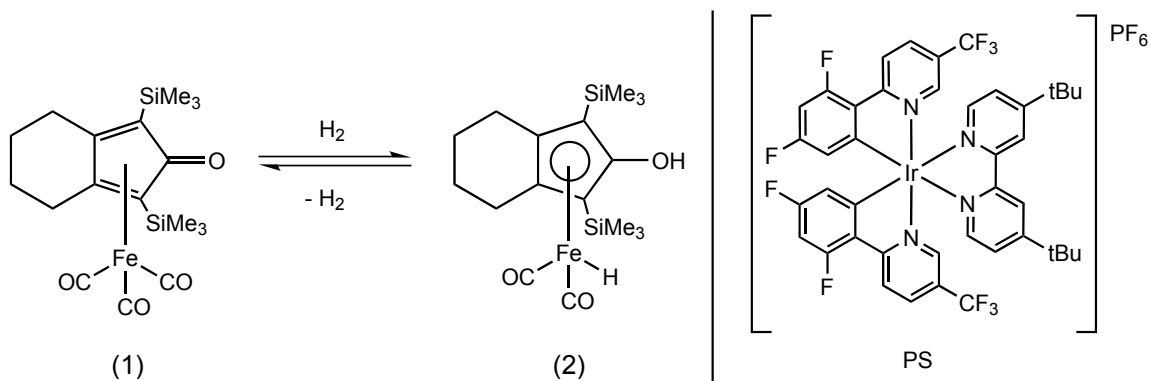


Abbildung 7.9: Der als RC eingesetzte Eisen-Cyclopentadienon-Komplex und der PS.<sup>222</sup>

### 7.3.2 Spektroskopische Untersuchungen zur Wirkungsweise des Reduktionskatalysators

Um das Reaktionsverhalten vom Eisen-Tricarbonyl-Komplex (1) ohne den Einfluss eines PS zu untersuchen, wurde eine 0,1 mM Lösung in einer Mischung NMP:TEOA = 5:1 unter Argon-Atmosphäre infrarotspektroskopisch untersucht. In den ersten 30 min wurde die Lösung von (1) nicht bestrahlt (Abbildung 7.10, rechts). (1) ist auch als solvatisierter Komplex unter diesen Bedingungen stabil und seine Konzentration sinkt innerhalb dieses Zeitraums nur sehr gering. Mit Beginn der Bestrahlung (2,5 W bei 400 – 700 nm) wird die CO-Dissoziation angeregt und die Beiträge der drei Carbonylliganden von (1) bei 2052 (s), 1999 (s) und 1980 (m)  $\text{cm}^{-1}$  verschwinden innerhalb von 15 Minuten (Abbildung 7.10, links). Im IR-Spektrum erscheinen der Streckschwingungsbeitrag von solvatisiertem Kohlenstoffmonoxid  $\nu(\text{CO})$  und es bleibt ein Beitrag von sehr geringer Intensität bei 1995  $\text{cm}^{-1}$  zurück. Die photoinduzierte Decarbonylierung von (1) folgt einem Konzentrations-Zeit-Gesetz erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante wurde bei 25 °C mit  $k_{25\text{ }^\circ\text{C}} = 0,23\text{ min}^{-1}$  bestimmt (Anhang A.16).

In einem zweiten Experiment wurde eine Lösung von (1) unter Argon-Atmosphäre in Anwesenheit des PS untersucht. Es sollte gezeigt werden, dass die Kombination von PS und TEOA als Elektronendonator unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht die Reduktion von (1) zur Hydridspezies (2) katalysiert. Diese Reaktion beinhaltet zwei Elektronentransfers des PS auf den RC. Um Intermediate besser zu detektieren, wurde die Konzentration von (1) auf 0,6  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  erhöht. Abbildung 7.11 fasst das Reaktionsverhalten des RC unter den reduktiven Bedingungen der Photokatalyse ohne Anwesenheit des Substrates  $\text{CO}_2$  zusammen. Durch Bestrahlung wird (1) (Abbildung 7.11 oben, schwarzes Spektrum) innerhalb von 1 min nahezu vollständig in die Hydridspezies (2) mit Beiträgen bei 1995 (s) und 1933 (s)  $\text{cm}^{-1}$  umgewandelt. Die Zuordnung konnte zweifelsfrei über, aus der Literatur bekannte, Referenzspektren vorgenommen werden.<sup>225</sup>

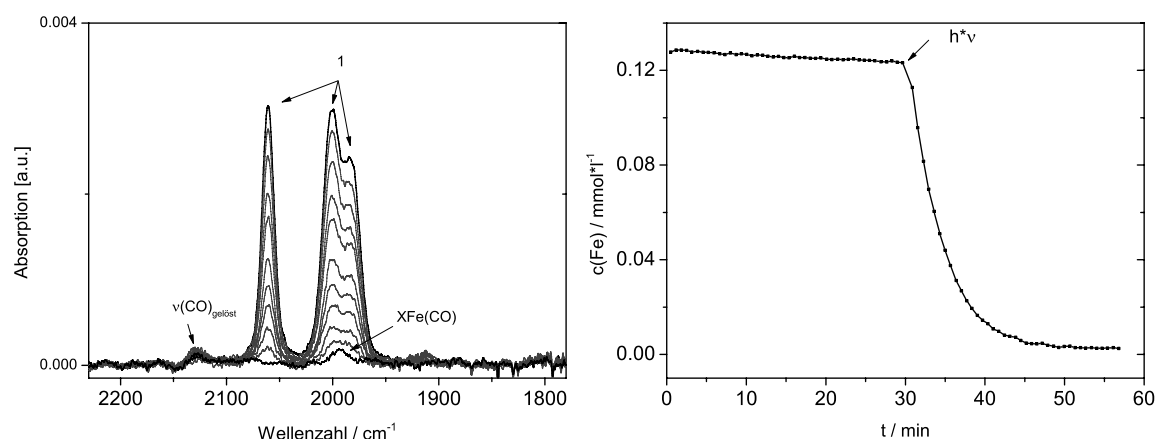


Abbildung 7.10: IR-Spektren der photoinduzierten Decarbonylierung von (1) (links) und der resultierende Konzentrationsverlauf (rechts) ohne und mit Beginn der Bestrahlung nach 30 min. Reaktionsbedingungen:  $c(1) = 0,1\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , 15 ml NMP:TEOA = 5:1, 1 bar Ar, 25 °C, Bestrahlung mit sichtbarem Licht (2,5 W, 400 – 700 nm).

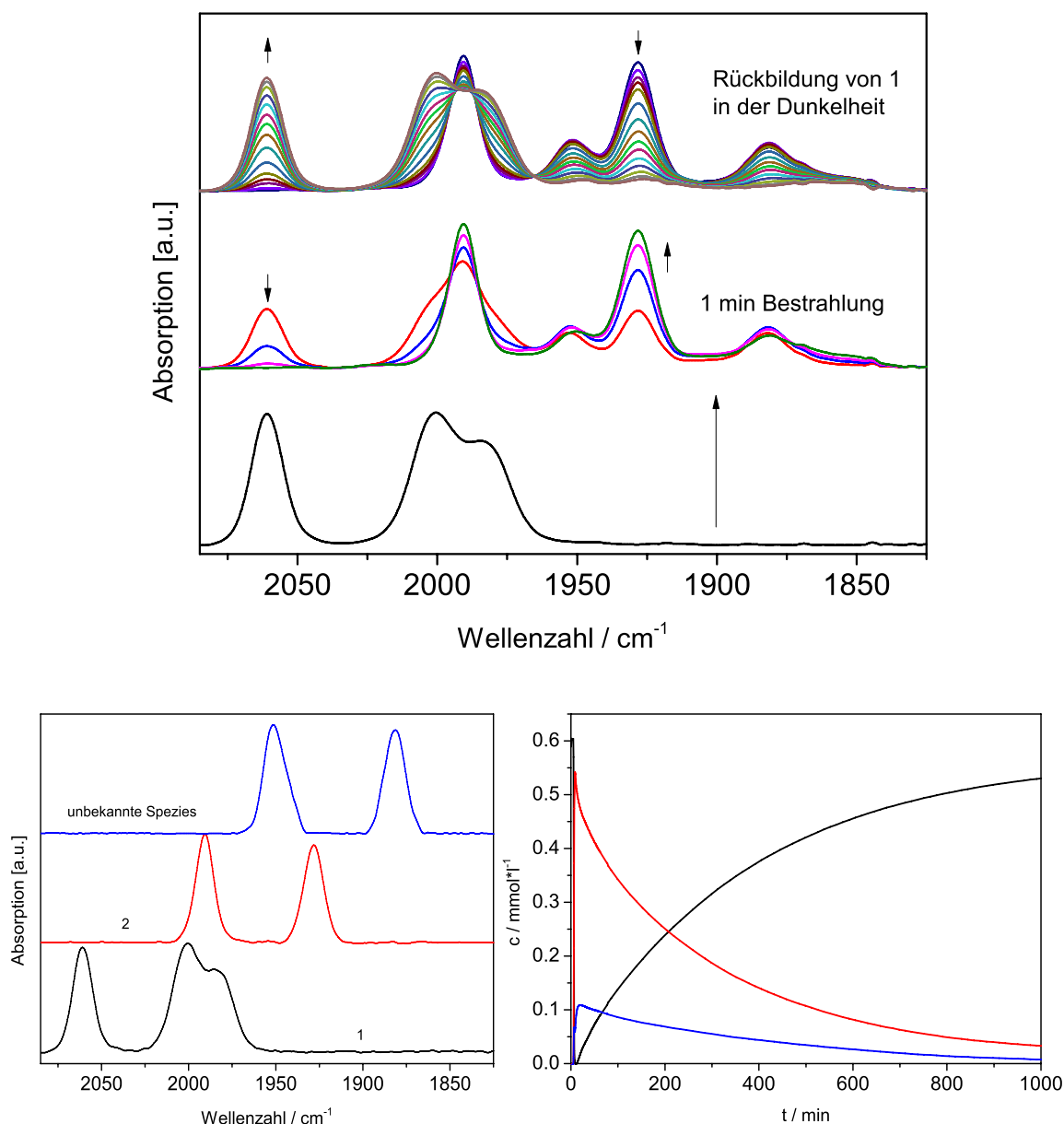


Abbildung 7.11: IR-Spektren der photoinduzierten Reduktion von (1) zu (2) in Anwesenheit des PS und die langsame Rückbildung von (1) in der Dunkelheit (oben), rekonstruierte Reinspektren der drei beobachteten Eisencarbonyle (links) und ihre Konzentrationsverläufe (rechts), Reaktionsbedingungen:  $c(1) = 0,1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{PS}) = 1,67 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 15 ml NMP:TEOA = 5:1, 1 bar Ar, 25 °C, Bestrahlung mit sichtbarem Licht (2,5 W, 400 – 700 nm).

Neben diesem auch als Knölker-Komplex bekannten Eisenhydrid (2) ist noch eine weitere Spezies mit Beiträgen bei 1950 (s) und 1880 (s) cm<sup>-1</sup> zu beobachten. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Intermediat der Reaktion von (1) zu (2). Die Struktur des Infrarotspektrums deutet auf einen anionischen Dicarbonylkomplex. Die exakte Zuordnung ist jedoch Gegenstand laufender Arbeiten und erfolgt mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen und spektro-elektrochemischer Versuche. In der Dunkelheit eliminiert (2) in einer langsameren

Rückreaktion Wasserstoff. Der Umsatz zu (1) erfolgt innerhalb von 24 h nahezu quantitativ. Durch erneute Bestrahlung kann (1) wieder reduziert werden. Das Gleichgewicht von (1) und (2) ist vollständig reversibel.

Mit der Anwesenheit des Substrates  $\text{CO}_2$  ist ein anderes Reaktionsverhalten zu beobachten. Abbildung 7.12 zeigt die Konzentrationsverläufe von (1) und (2) während einer photokatalytischen  $\text{CO}_2$ -Reduktion. Wie erwartet erfolgt mit Beginn der Bestrahlung die Bildung von (2) in einem ersten schnellen Schritt. Im Gegensatz zum Experiment in Abbildung 7.11 erfolgt sie durch die Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  jedoch nicht quantitativ. Nach zwei Minuten Bestrahlung liegen etwa 60 % des RC als (2) und 40 % als (1) vor. Im weiteren Reaktionsverlauf verschiebt sich dieses Verhältnis zu Gunsten von (1). 60 min nach Start der  $\text{CO}_2$ -Photoreduktion ist (2) in der Reaktionslösung nur noch in sehr geringen Konzentrationen zu detektieren. Der Tricarbonylkomplex (1) stellt zu diesem Zeitpunkt das dominante Intermediat dar. Innerhalb von drei Stunden wird der RC vollständig abgebaut und es ist keine Photoreduktion von  $\text{CO}_2$  mehr festzustellen. Im IR-Spektrum der Reaktionslösung verbleiben die Signale einiger katalytisch inaktiver Spezies, deren genaue Struktur nicht geklärt werden konnte.

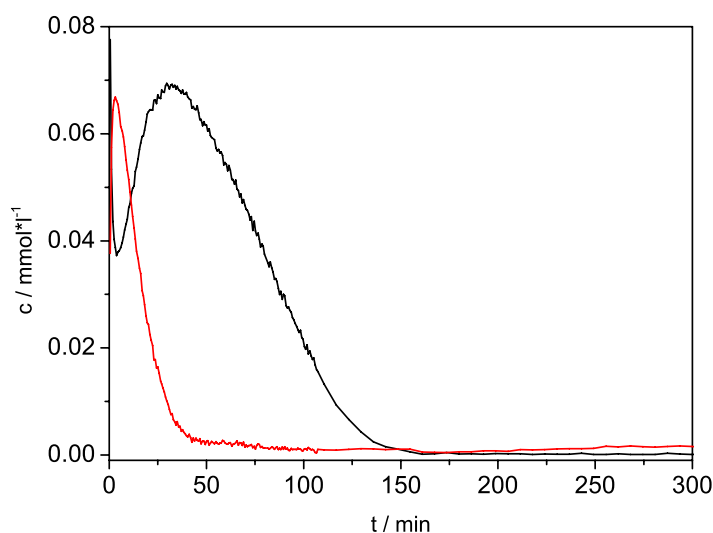


Abbildung 7.12: Konzentrationsverläufe von (1) und (2) während einer Photoreduktion von  $\text{CO}_2$ -Reduktionsbedingungen:  $c(1) = 0,1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{PS}) = 1,67 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 15 ml NMP:TEOA = 5:1, 1 bar  $\text{CO}_2$ , 25 °C, Bestrahlung mit sichtbarem Licht (2,5 W, 400 – 700 nm).<sup>i</sup>

<sup>i</sup> Die Absorptionsspektren des Versuchs sind in Anhang A.17 dargestellt.

### 7.3.3 Zusammenfassung des Mechanismus der photokatalysierten Reduktion von CO<sub>2</sub> mit einem Eisen-Cyclopentadienon-Komplex

Auf Basis der Ergebnisse der *in situ* infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurde ein Mechanismus der CO<sub>2</sub>-Photoreduktion vorgeschlagen. Es konnte gezeigt werden, dass ein reversibles Gleichgewicht zwischen (1) und der um zwei Elektronen reduzierten Spezies (2) existiert. Beide Spezies wurden unter Katalysebedingungen während der Reaktion beobachtet. Die photoinduzierte Dissoziation eines CO-Liganden wurde im verwendeten Lösungsmittelgemisch untersucht (Abbildung 7.10) und stellt den ersten Elementarschritt des diskutierten Katalysezyklus dar. Durch einen zweifachen Elektronentransfer des PS und anschließender Protonierung wird Spezies (2) gebildet. Bei der IR-spektroskopischen Verfolgung dieser Katalysatoremwandlung wurde ein weiteres Intermediat beobachtet. Die Identifikation dieser Spezies ist noch Teil laufender Arbeiten und wird deshalb im dargestellten Mechanismus nicht eingehend diskutiert. (2) kann unter Insertion von CO<sub>2</sub> in die Fe-H Bindung einen Katalysator-Substrat-Komplex bilden. Das Hauptprodukt der Photoreduktion ist CO, weshalb die Ausbildung einer Fe-C Bindung bei der CO<sub>2</sub>-Koordination am Metall sehr wahrscheinlich scheint.<sup>220</sup> Die Eliminierung von H<sub>2</sub>O bildet das Ausgangsintermediat (1) zurück und schließt den Katalysezyklus. Ein Katalysator-Substrat-Komplex konnte bisher IR-spektroskopisch jedoch nicht detektiert werden, was darauf hin deutet, dass die Bildung dieses Komplexes langsamer verläuft als seine Folgereaktion.

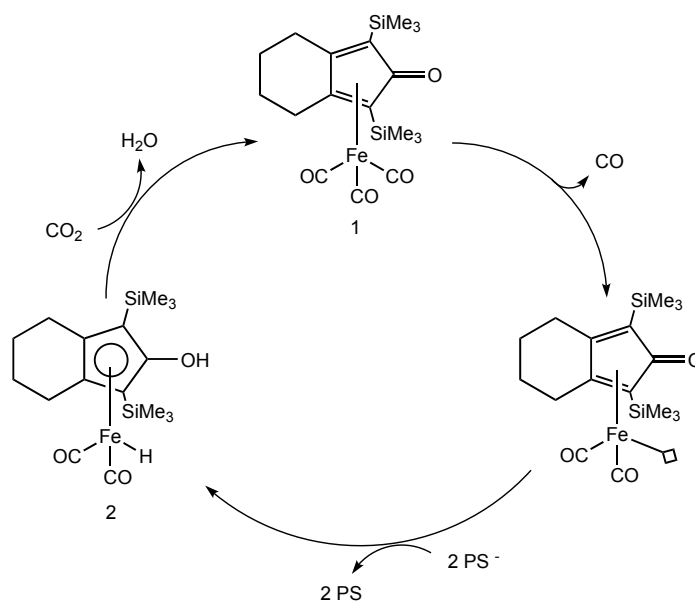


Abbildung 7.13: Vorgeschlagener Mechanismus der photokatalytischen CO<sub>2</sub>-Reduktion.<sup>222</sup>

---

## 8. Zusammenfassung

Die *in situ* Infrarotspektroskopie hat sich zu einer vielseitig einsetzbaren Methode zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen in der homogenen Katalyse entwickelt. Die vorliegende Arbeit hat dabei einen Überblick über die notwendigen experimentellen Voraussetzungen gegeben und gleichzeitig demonstriert, wie unverzichtbar eine auf Algorithmen basierte Auswertung der schwingungsspektroskopischen Daten ist. Dazu wurden drei unterschiedliche experimentelle Setups installiert: eine *in situ* HP IR-Spektroskopie, eine *in situ* IR-Spektroskopie mit simultaner Messung der Gasentwicklung und eine Kopplung von Rapid-Scan Stopped-Flow IR-Spektroskopie. Die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden wurden diskutiert und ihre Leistungsfähigkeit sowie die Vielseitigkeit möglicher Fragestellungen anhand verschiedener Beispielreaktionen demonstriert.

Im Bereich der Hydroformylierung wurde die *in situ* HP IR-Spektroskopie genutzt, um die Präformierungsreaktionen verschiedener Rhodiumkatalysatoren mit mono- und bidentaten Phosphitliganden zu untersuchen. In diesem Zusammenhang wurde auch auf den Abbau der hydroformylierungsaktiven Rhodiumhydridocarbonyle durch die Bildung von Metallcluster eingegangen. Zu gering gewählte Ligandkonzentrationen oder auch die Zersetzung von Liganden können zur Deaktivierung eines Katalysatorsystems führen. Die Kenntnis ähnlicher Abbaureaktionen, die zu einer erheblichen Kostensteigerung führen können, ist für die optimale Reaktionsführung industrieller Prozesse unerlässlich.

In Kapitel 4 wurde der Lösungsmiteleinfluss auf die Aktivität und die Enantioselektivität einer asymmetrischen Hydrierung studiert. Die stereodiskriminierenden Eigenschaften des verwendeten Katalysators sind Folge einer Selbstausrichtung der Phosphanliganden über intramolekulare Wasserstoffbrücken. Diese für die Enantioselektivität verantwortliche intramolekulare Wechselwirkung steht in Konkurrenz zu den intermolekularen Wechselwirkungen mit den peripheren Lösungsmittelmolekülen. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnten die beiden Tautomere, die zur Ausbildung der intramolekularen Wasserstoffbrücken im Katalysatorkomplex notwendig sind, eindeutig voneinander unterschieden werden. Die Untersuchung der Solvation des entscheidenden Ligandfragments in verschiedenen Lösungsmitteln hat offenbart, dass eine starke Wasserstoffbrücken-Akzeptorfunktion, wie sie zum Beispiel Methanol besitzt, die Selbstausrichtung des Katalysators stört und zum Verlust der stereodiskriminierenden Eigenschaften führt.

---

Detaillierte mechanistische Untersuchungen wurden insbesondere für die Forschungsthemen mit Anknüpfung an die Entwicklung nachhaltiger Wege zur Wasserstoffherzeugung und Speicherung durchgeführt. Für die eisenkatalysierte Ameisensäurespaltung in CO<sub>2</sub> und Wasserstoff konnte die Struktur der katalytisch aktiven Spezies geklärt werden. Dabei handelt es sich um ein Eisenformiat mit dem tripodalen Phosphanliganden (PP<sub>3</sub>). Mit Hilfe der durchgeführten quantenchemischen Rechnungen konnte die  $\eta^2$ -Koordination des Formiats am Metallzentrum nachgewiesen werden. Die Stopped-Flow Infrarotspektroskopie hat es ermöglicht, die Formierung dieser aktiven Spezies kinetisch zu verfolgen. Zusätzlich konnte die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung von Wasserstoff aus diesem Komplex als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Gesamtreaktion identifiziert und ihre Geschwindigkeitskonstante bei Raumtemperatur bestimmt werden. Die Anwendung der Infrarotspektroskopie hat in Kombination mit verschiedenen anderen spektroskopischen Methoden zum tiefen Verständnis des aktivsten Katalysatorsystems auf Eisenbasis beigetragen. Die Kombination von Rapid-Scan Infrarotspektroskopie mit der Stopped-Flow-Technik hat sich in diesem Zusammenhang als nützliche Methode erwiesen und es wurden Messungen zur Ruthenium-katalysierten Dehydrierung von Ameisensäure angeschlossen. Dabei wurde ein Rutheniumdihydrid als dominantes Intermediat unter Katalysebedingungen beobachtet. Die Bildung eines Rutheniumformiats als Katalysator-Substrat-Komplex konnte in der Startphase der Reaktion verfolgt werden. Im Unterschied zur Eisen-katalysierten Ameisensäurespaltung zeigt die Ruthenium-katalysierte Reaktion eine Abhängigkeit der Dehydrierungsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration, weshalb der geschwindigkeitsbestimmende Elementarschritt wahrscheinlich bei der Koordination des Substrates am Metallzentrum zu verorten ist.

Das Potenzial der photokatalytischen Wasserspaltung bei der nachhaltigen Erzeugung von Wasserstoff wurde in Kapitel 6 herausgestellt und die *in situ* Infrarotspektroskopie hat einen detaillierten Einblick in den Zyklus des Wasserreduktionskatalysators ermöglicht. Die Reaktionen des Wasserreduktionskatalysators Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> im verwendeten Lösungsmittelgemisch wurde kinetisch aufgelöst. Unter den Bedingungen der Photokatalyse stellen [HFe<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>]<sup>-</sup> und [HFe(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> die dominanten Intermediate dar. Ein Vergleich der Reduktionspotenziale sowie die quantenchemischen Rechnungen haben die Zuordnung des Trimers [HFe<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>]<sup>-</sup> als aktive Spezies erlaubt. Als entscheidende Barriere auf dem Weg zur Anwendung hat sich insbesondere die eingeschränkte Langzeitstabilität des Systems herausgestellt. Der Einsatz der *in situ* Infrarotspektroskopie hat belegt, dass die Stabilität des Gesamtsystems im Wesentlichen durch den Wasserreduktionskatalysator begrenzt ist und sich an dieser Stelle Optimierungsmöglichkeiten ergeben. Beispielsweise kann die Addition geeigneter Phosphanliganden den Abbau des Wasserreduktionskatalysators deutlich verlangsamen. Unter den reduktiven photokatalytischen Bedingungen ist diese Verbesserung auf die *in situ* Bildung Phosphan-verbrückter dimerer Eisenkomplexe zurückzuführen, die selbst als geeignete WRC fungieren können. Die Identifizierung dieses Strukturmotivs mittels Infrarot-spektroskopie hat Anstrengungen zur Synthese optimierter Wasserreduktionskatalysatoren angeregt. Die Synthese beispielhafter Eisendimere und ihre spektroelektrochemische Charakterisierung sind Teil laufender Arbeiten. Durch die Variation der Ligande können Löslichkeitseigenschaften gezielt beeinflusst werden oder Möglichkeiten zur Immobilisierung in Angriff genommen werden. Die Ergebnisse zur photokatalysierten Wasserreduktionen stellen ein gelungenes Beispiel dar, wie das mechanistische Verständnis einer Reaktion entscheidende Impulse zum Design verbesserter Katalysatoren geben kann.

---

Bei der Untersuchung der photokatalytischen CO<sub>2</sub>-Reduktion war die gewonnene experimentelle und theoretische Expertise der vorherigen Arbeiten zur Wasserreduktion hilfreich. Für ein erstes Katalysatorsystem, bestehend aus dem Photosensitizer [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> und den Reduktionskatalysator Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> wurde eine gesteigerte Aktivität bei Zusatz von Bipyridin registriert. *In situ* spektroskopische Experimente haben, den für die Photoreduktion von CO<sub>2</sub> verantwortlichen Komplex, Fe(bpy)(CO)<sub>3</sub> identifiziert. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von FeBr<sub>2</sub> als Metallpräkursor zur selektiven Formierung dieser aktiven Spezies führt. Dies hat den verstärkten Einsatz von FeBr<sub>2</sub> motiviert und die signifikante Erhöhung der TON bei kleinen Katalysatorkonzentrationen erlaubt. Die Synthese von Fe(bpy)(CO)<sub>3</sub> hat den direkten Einsatz eines molekular definierten Reduktionskatalysators ermöglicht. Die infrarotspektroskopischen Ergebnisse dienen als Basis des vorgeschlagenen Mechanismus der CO<sub>2</sub>-Reduktion. Das zweite untersuchte Photosystem besteht aus einem Photosensitizer auf Iridiumbasis und einem Eisen-Cyclopentadienon-Komplex als Reduktionskatalysator. Der eingesetzte Eisenkomplex kann unter den reduktiven Bedingungen der Photokatalyse in zwei Reduktionsschritten effizient zu einem Eisenhydrid-Komplex umgewandelt werden. Die *in situ* Infrarotspektroskopie offenbarte dabei einen intermediären Dicarbonylkomplex, dessen genaue Struktur derzeit mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen und spektroelektrochemischer Untersuchungen geklärt wird. Dieses diskutierte System zur CO<sub>2</sub>-Photoreduktion weist die höchsten bekannten TON eines Eisen-basierten Katalysators auf. Der vorgeschlagene Mechanismus hat zum Verständnis der Wirkungsweise des Katalysatorsystems beigetragen und stellt einen Ausgangspunkt für mögliche Optimierungen dar.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Anwendungen der *in situ* Infrarotspektroskopie konnten einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der jeweiligen Katalysatorsysteme leisten. Dabei stellten sich insbesondere die mechanistischen Untersuchungen im Bereich der Erforschung alternativer Wasserstofftechnologien häufig als Inspiration zur signifikanten Verbesserung der bekannten Katalysatoren heraus. Die Optimierung der experimentellen Methoden und der zur Verfügung stehenden Auswertungsalgorithmen haben zur weiteren Entwicklung der Infrarotspektroskopie in der Mechanismusforschung homogen katalysierter Reaktionen beigetragen.



---

---

## 9. Anhang

### A.1 Elementarreaktionen am Beispiel des Wilkinson-Mechanismus

Der dissoziative Wilkinson-Mechanismus (Abbildung 9.1) geht von dem gut untersuchten gesättigten Rh-Carbonyl-Hydrid (1) mit trigonal-bipyramidaler Konfiguration aus. In einem Ligandenaustausch nach dissoziativem Mechanismus wird ein Carbonyl-Ligand durch ein  $\pi$ -koordiniertes Alken substituiert (3). Das Alken kann in einem folgenden Schritt in die in *cis*-Position befindliche Rhodium-Wasserstoff-Bindung inserieren und einen Rh-Alkyl-Komplex bilden (4). Dieser Elementarschritt bestimmt die Regioselektivität der Hydroformylierung, denn in Abhängigkeit der neuen Rh-C-Verknüpfung wird als Produkt iso- oder n-Aldehyd entstehen. Der ungesättigte Rh-Alkyl-Komplex wird unter üblichen Reaktionsbedingungen schnell einen weiteren Carbonylliganden assoziieren (5). Eine anschließende migratorische Insertion führt zum ungesättigten Rh-Acyl-Komplex (6), der neben der CO-Assoziation, welche zur entsprechenden 18-Elektronen-Spezies führt (7), auch einer oxidativen Addition von Wasserstoff unterliegen kann. Der in diesem Fall resultierende oktaedrische  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Komplex kann durch eine reduktive Eliminierung das Produkt freisetzen und dabei durch Rückbildung von des Rh-Carbonyl-Hydrids (2) den Katalysezyklus schließen. Alternativ zur oxidativen Addition werden auch andere Reaktionspfade von der Acyl- (6) zur Hydrid-Spezies (2) diskutiert, deswegen wird dieser Reaktionsteil häufig etwas allgemeiner als Hydrogenolyse beschrieben.

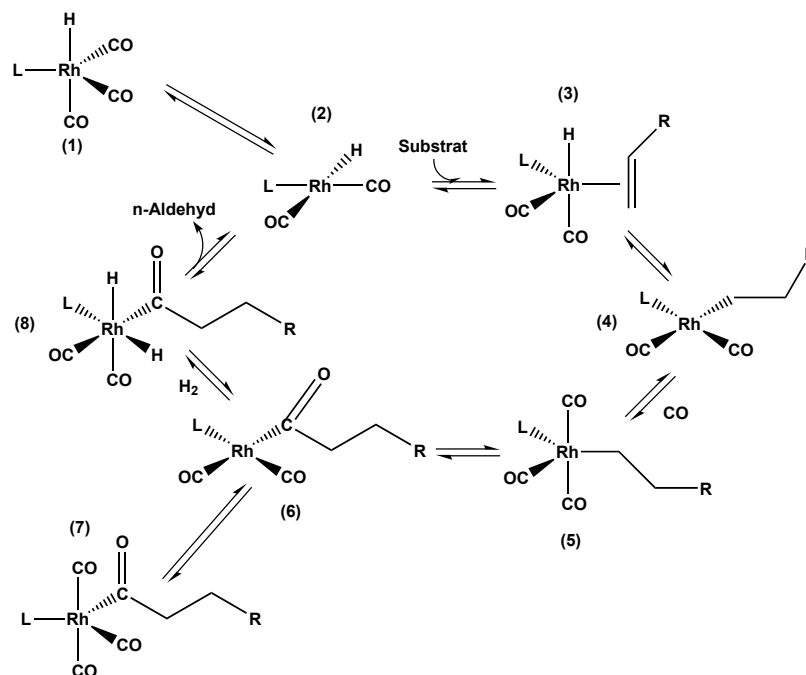


Abbildung 9.1: Reaktionsmechanismus der Rh-katalysierten Hydroformylierung.

## A.2 Die Präformierung von $\text{HRh(1)(CO)}_3$ als Funktion der Temperatur, des Drucks und der Ligandenkonzentration

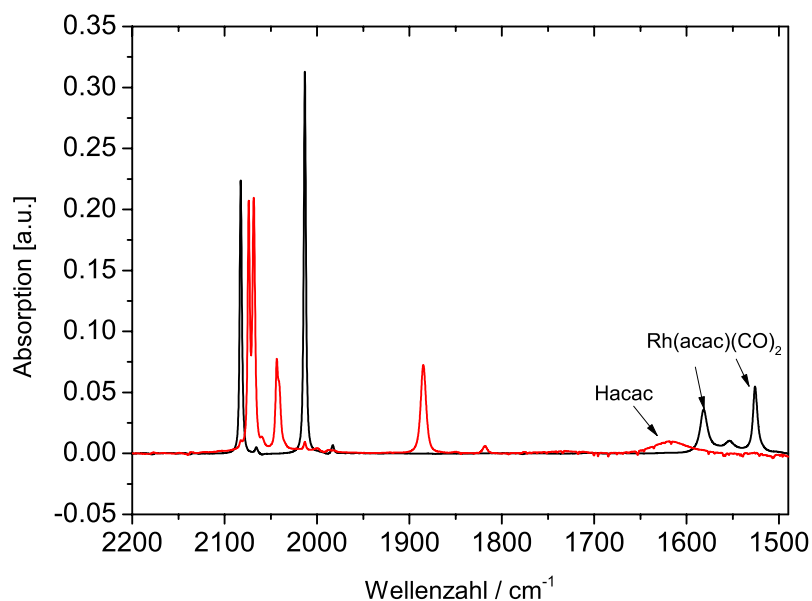


Abbildung 9.2: Infrarotspektroskopische Detektion der Freisetzung von Acetylaceton (Hacac, breites Signal bei  $1616\text{ cm}^{-1}$ ) bei der Bildung von  $\text{HRh(1)(CO)}_3$  aus  $\text{Rh(acac)(CO)}_2$ , Reaktionsbedingungen:  $c[\text{Rh(acac)(CO)}_2] = 0,1\text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(1) = 2\text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ , LM = Cyclohexan,  $p = 20\text{ bar CO/H}_2$ ,  $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ .

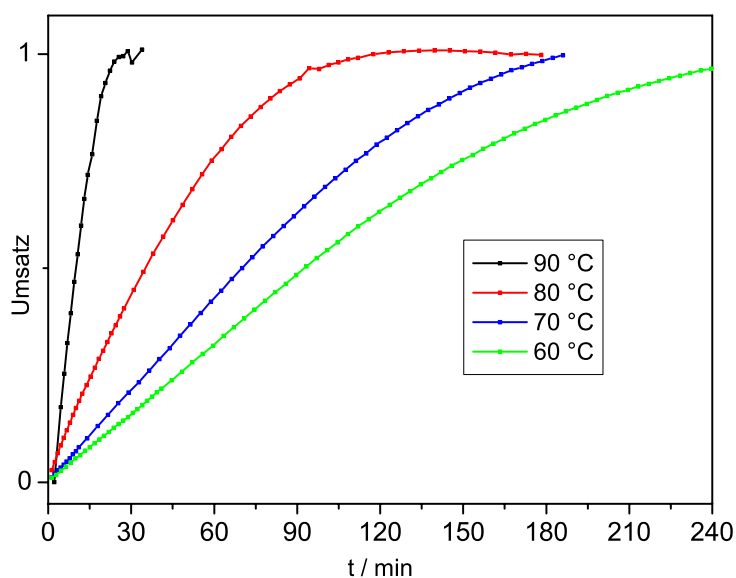


Abbildung 9.3: Die Bildung von  $\text{HRh(1)(CO)}_3$  aus  $\text{Rh(acac)(CO)}_2$  als Funktion der Temperatur, Reaktionsbedingungen:  $c[\text{Rh(acac)(CO)}_2] = 0,1\text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(1) = 2\text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ , LM = Cyclohexan,  $p = 20\text{ bar CO/H}_2$ ,  $T$  variiert.

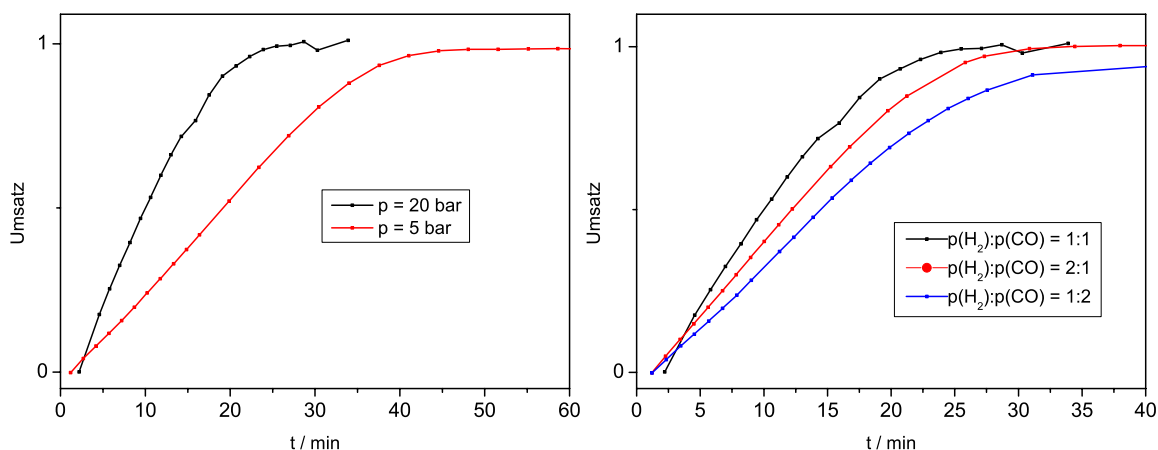


Abbildung 9.4: Geschwindigkeit der Bildung von  $\text{HRh(1)(CO)}_3$  aus  $\text{Rh(acac)(CO)}_2$  als Funktion des Gesamtdrucks (links, Zusammensetzung  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ ) und der Zusammensetzung der Gasphase (rechts,  $p = 20 \text{ bar}$ ), Reaktionsbedingungen:  $c[\text{Rh(acac)(CO)}_2] = 0,1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(1) = 2 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ , LM = Cyclohexan,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Vor der eigentlichen Katalysatorpräformierung zu  $\text{HRh(1)(CO)}_3$  findet bei Zugabe des Liganden die schnelle Substitution eines Carbonylliganden statt. Dieses schnelle vorgelagerte Gleichgewicht zwischen  $\text{Rh(acac)(CO)}_2$  und  $\text{Rh(acac)(1)(CO)}$  wurde als Funktion der Konzentration von 1 untersucht.

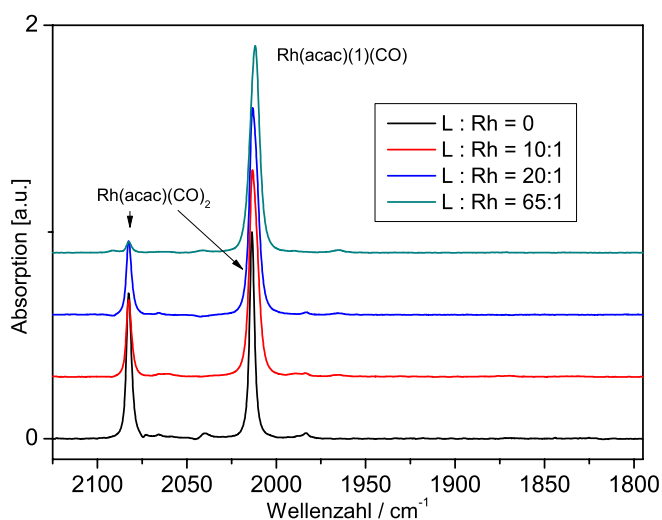


Abbildung 9.5: Vorgelagertes Gleichgewicht von  $\text{Rh(acac)(CO)}_2$  und  $\text{Rh(acac)(1)(CO)}$  bei verschiedenen Ligandkonzentrationen, Reaktionsbedingungen:  $c[\text{Rh(acac)(CO)}_2] = 0,1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(1)$  variiert, LM = Cyclohexan,  $p = 20 \text{ bar CO/H}_2$ ,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

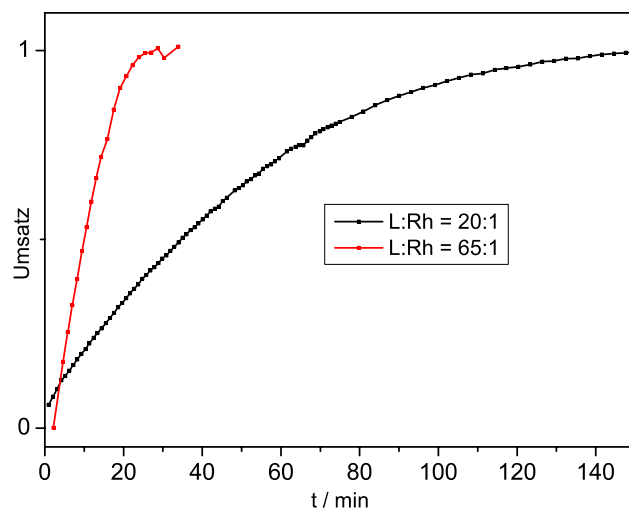
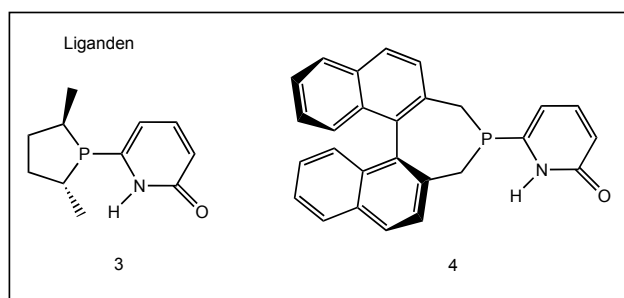
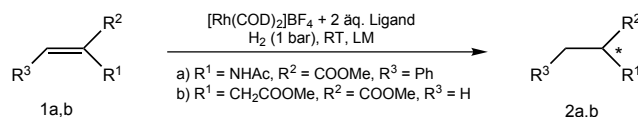


Abbildung 9.6: Geschwindigkeit der Präformierung als Funktion der Konzentration des Liganden (1), Reaktionsbedingungen:  $c[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2] = 0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$   $c(1) = 2 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  (schwarz) und  $6,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  (rot), LM = Cyclohexan,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## A.3 Vollständige Liste der Ergebnisse der asymmetrischen Hydrierung

Tabelle 9.1: Ergebnisse der asymmetrischen Hydrierung.<sup>95a,96</sup>



Versuch	Ligand	Substrat	Lösungsmittel	Umsatz (%)	t / min	ee (%)
1	3	1a	CH <sub>3</sub> OH	20	1300	13 (R)
2	3	1a	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	100	1200	68 (R)
3	3	1a	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	100	1200	69 (R)
4	3	1a	CH <sub>3</sub> OH–CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (3:1)	100	1300	49 (R)
5	3	1a	CH <sub>3</sub> OH–CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (1:1)	100	1300	57 (R)
6	3	1a	CH <sub>3</sub> OH–CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (1:3)	100	1300	63 (R)
7	4	1a	CH <sub>3</sub> OH	100	60	64 (R)
8	4	1a	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	100	10	95 (R)
9	4	1a	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	100	10	94 (R)
10	4	1a	CH <sub>3</sub> OH–CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (3:1)	100	10	87 (R)
11	4	1a	CH <sub>3</sub> OH–CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (1:1)	100	10	94 (R)
12	4	1a	CH <sub>3</sub> OH–CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (1:3)	100	10	95 (R)
13	3	1b	CH <sub>3</sub> OH	100	1300	rac
14	3	1b	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	100	1300	68 (S)
15	3	1b	CH <sub>3</sub> OH–CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (3:1)	100	1300	31 (S)
16	4	1b	CH <sub>3</sub> OH	100	60	64 (S)
17	4	1b	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	100	10	97 (S)
18	4	1b	CH <sub>3</sub> OH–CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (3:1)	100	60	78 (S)
19	4	1b	CH <sub>3</sub> OH–CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (1:1)	100	15	94 (S)
20	4	1b	CH <sub>3</sub> OH–CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (1:3)	100	10	96 (S)
21	4	1b	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	100	20	99 (S)
22	4	1b	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> – CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (1:1)	100	12	98 (S)

## A.4 Erläuterung der Annahme der vollständigen Umwandlung des Eisenpräkursors $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in das katalytisch aktive Eisen- $\text{PP}_3$ -Formiat

Die Konzentration der Ameisensäure kann mit Hilfe einer entsprechenden Kalibrierung direkt aus der Absorption bestimmt werden. Für Experimente in verdünnter Lösung lässt sich der Verbrauch der Ameisensäure mit dem Anstieg des Beitrages bei  $1543\text{ cm}^{-1}$  korrelieren. Damit kann auch die Konzentration des katalytisch aktiven Eisen- $\text{PP}_3$ -Formiats spektroskopisch bestimmt werden.

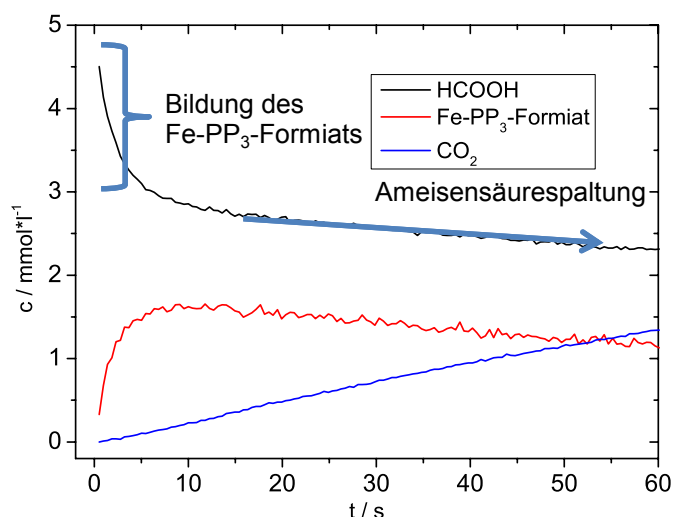


Abbildung 9.7: Die Dehydrierung von Ameisensäure in einem Stopped-Flow Experiment.  $c(\text{Fe}) = 2\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{PP}_3) = 4\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 5\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Wählt man, bei gleichbleibender Katalysatorkonzentration von  $2\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , die Konzentration der Ameisensäure größer als  $0,2\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  erreicht die Absorption bei  $1543\text{ cm}^{-1}$  einen konstanten Wert. Dieser Absorptionswert entspricht genau der Konzentration des eingesetzten Eisens, das nahezu vollständig als  $\text{Fe-PP}_3$ -Formiat vorliegt. Als Konsequenz lässt sich auch die Dehydrierungsgeschwindigkeit durch eine Erhöhung der Substratkonzentration nicht steigern und man beobachtet für diese Experimente eine von der Ameisensäurekonzentration unabhängige  $\text{CO}_2$ -Entwicklung (Abbildung 9.8).

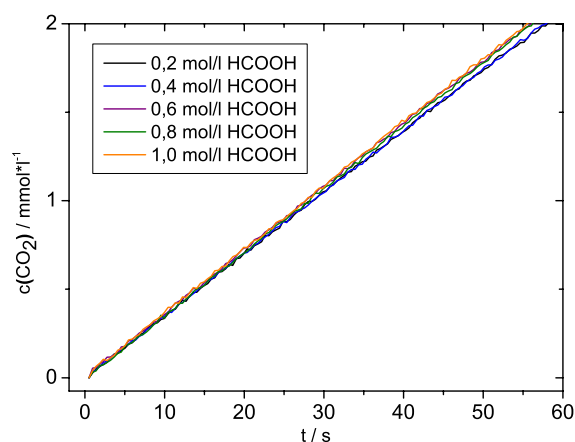


Abbildung 9.8:  $\text{CO}_2$ -Entwicklung in Abhängigkeit der Ameisensäurekonzentration.  $c(\text{Fe}) = 2\text{ mmol/l}$ ,  $c(\text{PP}_3) = 4\text{ mmol/l}$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .



## A.5 Detaillierte Diskussion der $\beta$ -Hydrid Eliminierung der aktiven Katalysatorspezies.

Die unter Reaktionsbedingungen zu beobachtende aktive Katalysatorspezies ist das Eisen-PP<sub>3</sub>-Formiat (2). Beide Sauerstoffe des Formiats koordinieren am Metallzentrum. Die Freisetzung von CO<sub>2</sub> über eine  $\beta$ -Hydrid Eliminierung konnte als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion identifiziert werden. Für die Möglichkeit einer  $\beta$ -Hydrid Eliminierung müssen jedoch einige stereochemische Voraussetzungen sein: es wird eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum benötigt, die Atome Fe-O-C-H müssen in einer näherungsweise planaren Konfiguration zueinander stehen und das  $\beta$ -Hydrid sollte sich in der Nähe des Eisens befinden.<sup>12</sup> Der Komplex (2) erfüllt diese Voraussetzungen nicht und mit der vereinfachten Darstellung in Abbildung 5.20 sind einige Umlagerungen verbunden. Was in Abschnitt 5.4.3. vereinfacht als  $\beta$ -Hydrid Eliminierung bezeichnet wurde, lässt sich in drei Elementarschritte unterteilen:

1. eine Umlagerung des Formiatliganden,
2. die eigentliche  $\beta$ -Hydrid Eliminierung,
3. die schnelle Dissoziation des „side on“ gebundenen CO<sub>2</sub>.

Im ersten Schritt bildet sich ein  $\eta^1$ -Formiat (4). Dadurch wird die notwendige Koordinationsstelle am Metallzentrum frei und gleichzeitig eine Konfiguration mit den richtigen stereochemischen Voraussetzungen möglich. Die eigentliche  $\beta$ -Hydrid Eliminierung schließt sich an diese Umlagerung an. Das Reaktionsprodukt ist formal ein Eisen-Hydrid mit „side on“ koordiniertem CO<sub>2</sub> (5). In einem schnellen nachgelagerten Schritt wird das nachgewiesene Eisen-PP<sub>3</sub>-Hydrid gebildet (3). (Abbildung 9.9)

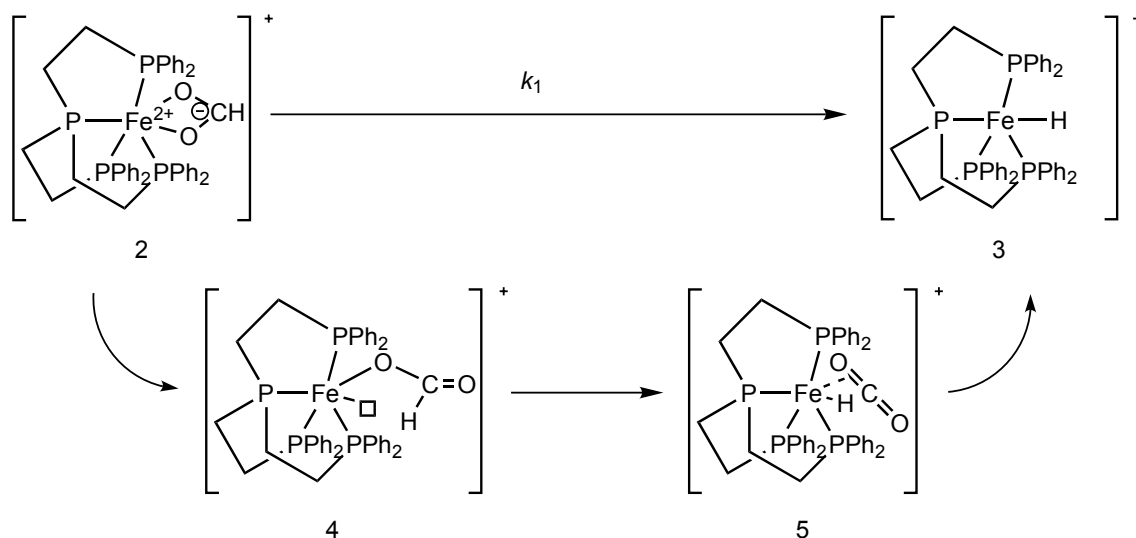


Abbildung 9.9: Elementarschritte der in Abschnitt 5.4.3 diskutierten Reaktion.

---

Die Aussage, dass der langsamste dieser Elementarschritte die  $\beta$ -Hydrid Eliminierung ist, lässt sich wie folgt begründen. Der dritte der hier diskutierten Elementarschritte muss vergleichsweise schnell erfolgen, weil unter Reaktionsbedingungen Spezies (5) nicht detektiert werden konnte. Sowohl die Umlagerung des Formiatliganden als auch die  $\beta$ -Hydrid Eliminierung könnte somit der geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Dehydrierungsreaktion sein. Boddien et al.<sup>164</sup> haben jedoch bei Verwendung von voll deuterierter Ameisensäure (DCOOD) für dieses System einen primären kinetischen Isotopeneffekt beobachtet ( $KIE = 3,00 \pm 0,49$  bei 40 °C). Dieser Effekt deutet darauf hin, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt mit einem C-H bzw. C-D Bindungsbruch verbunden ist, was nur auf die  $\beta$ -Hydrid Eliminierung zutrifft. Kombiniert mit der Tatsache, dass unter Katalysebedingungen ausschließlich das  $\eta^2$ -Formiat (2) zu beobachten ist, kann geschlossen werden, dass es sich bei der Umlagerung des Formiatliganden um ein schnelles vorgelagertes Gleichgewicht handelt. Dabei ist Komplex (2) thermodynamisch deutlich favorisiert gegenüber Komplex (4).

---

## A.6 Ergebnisse der NMR-Untersuchungen zur Ruthenium katalysierten Ameisensäurespaltung

Die in der Arbeitsgruppe Beller durchgeführten NMR-Untersuchungen haben den Verlauf Präformierung untersucht. Unter Katalysebedingungen stellt  $[\text{RuH}_2(\text{dppe})_2]$  das dominante Intermediat dar und liegt in einem *cis/trans*-Isomerenverhältnis von 20:1 vor.

$[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{dppe})]$	$^{31}\text{P}$ NMR $\delta$ 46 ppm (Singulett).
$[\text{RuHCl}(\text{dppe})_2]$	$^{31}\text{P}$ NMR $\delta$ 63,1 ppm (Singulett), $^1\text{H}$ NMR d -18,7 ppm (Quintett).
$[\text{cis-RuH}_2(\text{dppe})_2]$	$^{31}\text{P}$ NMR $\delta$ 65,5 ppm (Triplet) und $\delta$ 79,3 ppm (Triplet), $^1\text{H}$ NMR $\delta$ -8,7 ppm (Multiplett).
$[\text{trans-RuH}_2(\text{dppe})_2]$	$^{31}\text{P}$ NMR $\delta$ 83,9 ppm (Singulett), $^1\text{H}$ NMR d -18,7 ppm (Singulett).
$[\text{trans-RuH}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2]$	$^{31}\text{P}$ NMR $\delta$ 68,3 ppm (Singulett), $^1\text{H}$ NMR d -4,6 ppm (Singulett für Ru- $\eta$ -H <sub>2</sub> ) und $\delta$ -10,1 ppm (Quintett für Ru-H). <sup>226</sup>

## A.7 Stopped-Flow Experiment zur Ru-katalysierten Ameisensäurespaltung ohne Amin

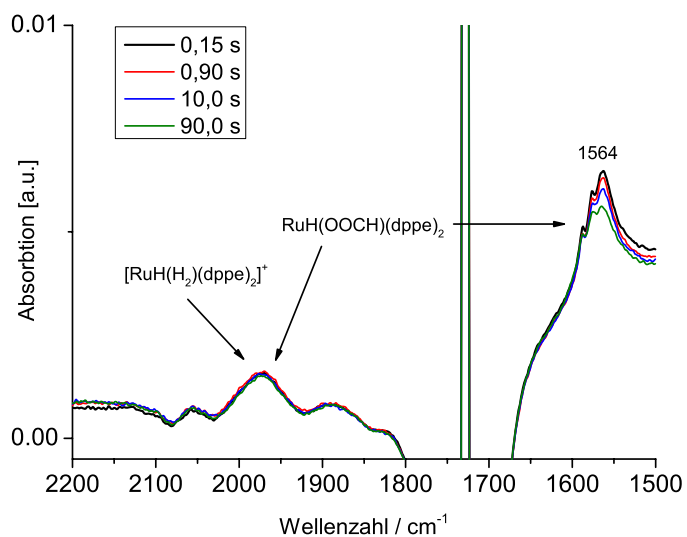


Abbildung 9.10: IR-Spektren eines Stopped-Flow Experimentes zur Ru-katalysierten Ameisensäurespaltung. Reaktionsbedingungen:  $c(\text{HCOOH}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{Ru}) = 3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## A.8 Stopped-Flow IR-Untersuchung der Ruthenium katalysierten Ameisensäurespaltung in Anwesenheit von Dimethyloctylamin

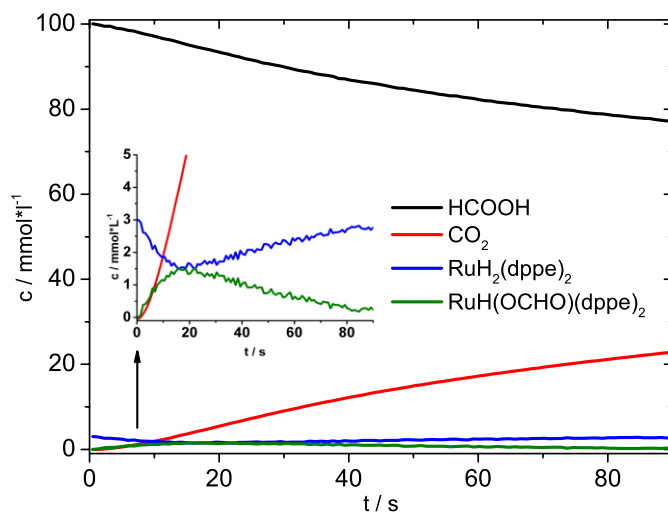


Abbildung 9.11: Konzentrations-Zeit-Profil der beobachtbaren Spezies während einer Dehydrierungsreaktion von Ameisensäure mit  $\text{RuH}_2(\text{DPPE})_2$  in Anwesenheit von Dimethyloctylamin. Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Ru}) = 3 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{DMOA}) = 0,11 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

---

## A.9 Katalysatorscreening, experimentelle Details der photokatalytischen Wasserreduktion und Untersuchungen zur Abhängigkeit der Aktivität von der Lösungsmittelzusammensetzung

Neben den in **Tabelle 6.1** aufgeführten Katalysatoren wurde die Aktivität weiterer Metallpräkursoren als WRC in der photokatalytischen Wasserreduktion untersucht. Für metallisches Eisen und eine Reihe von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexen wurde keine Wasserstoffentwicklung beobachtet.<sup>187</sup>  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_2$ ,  $\text{NaAuCl}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{TiS}_2$  und  $\text{MoS}_2$  sind unter den gewählten Reaktionsbedingungen ebenfalls nicht katalytisch aktiv. Eine besonders hohe Aktivität wurde für Eisencarbonyle gefunden, weshalb weitere Metallcarbonyle untersucht wurden. Der Einsatz von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Co}(\text{CO})_8$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$  führte zu keiner signifikanten Wasserstoffentwicklung, lediglich für  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  wurden 5 ml detektiert (TON = 20).

In einem Standardexperiment wurden jeweils 6,1  $\mu\text{mol}$  Metallpräkursor und 7,5  $\mu\text{mol}$  IrPS in 10 ml Lösungsmittelgemisch (THF:TEA:H<sub>2</sub>O, 4:1:1) bei 25 °C gelöst. Im thermostatisierten Reaktionsgefäß wurde dann 8 min bis zur Einstellung des thermischen Gleichgewichtes gewartet. Danach wurde die Lösung mit Hilfe einer Xe-Lichtquelle (300 W) bestrahlt.<sup>i</sup> Die Gasentwicklung wurde mit einer automatischen Gasbürette gemessen und per GC analysiert. Bei der Verwendung von Metallcarbonylen als WRC wurden Spuren von CO nachgewiesen. In allen anderen Fällen wurde ausschließlich Wasserstoff als Reaktionsprodukt detektiert.<sup>187</sup>

Die Arbeitsgruppe Beller hat auch den Einfluss der Zusammensetzung des ternären Lösungsmittelgemisches untersucht. Bei einer konstanten Wasserkonzentration wurde der Anteil von TEA variiert. Bei einer Zusammensetzung von THF:TEA:H<sub>2</sub>O = 3:2:1 wurde die höchste Aktivität beobachtet. Der Einfluss des pH-Wertes auf Wasserstoffentwicklung wurde für eine Mischung THF:TEA:H<sub>2</sub>O = 4:1:1 untersucht. Bei einem pH-Wert von 10 (eingestellt durch Zugabe von Propionsäure) war eine schnellere Wasserreduktion zu Beginn der Reaktion zu beobachten, allerdings stoppte die Gasentwicklung nach 2 Stunden. Ein pH-Wert von 14 führt zu einer insgesamt deutlich langsameren Wasserstoffentwicklung. Über die betrachtete Reaktionszeit von 3 Stunden bleibt der pH-Wert einer Mischung THF:TEA:H<sub>2</sub> = 4:1:1 konstant.<sup>187</sup>

---

<sup>i</sup> Die Spezifikation der Xe-Lichtquelle (Lot-Oriel-300-W-Xe-Lampe, LSB530) und der verwendeten optischen Filter (ITOS, GG420, GG385) kann der Homepage des Herstellers entnommen werden. <http://www.lot-oriel.com>

## A.10 TON des WRC in Abhängigkeit verschiedener monodentater Phosphorliganden und der Einfluss des Eisen-zu-Ligand Verhältnisses für Ligand 2

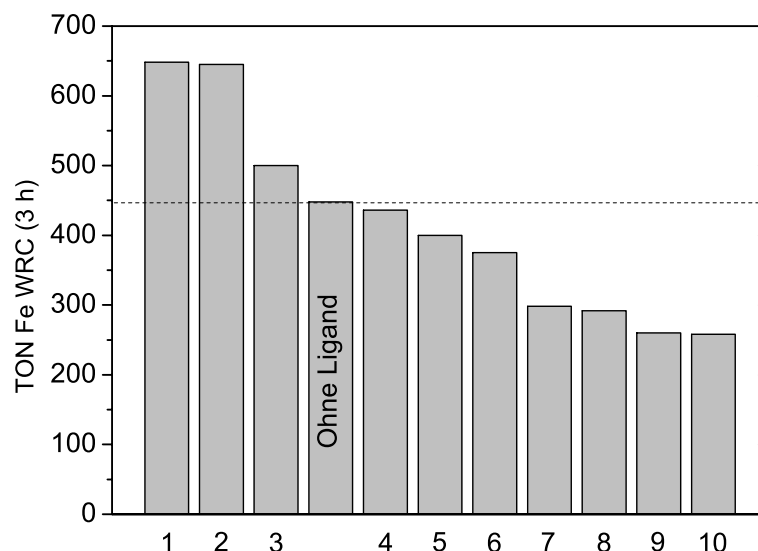


Abbildung 9.12: TON in Abhängigkeit des eingesetzten Liganden. Reaktionsbedingungen: 3,3  $\mu\text{mol}$   $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , 15,0  $\mu\text{mol}$   $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{PF}_6]$ , 10 ml THF:TEA:H<sub>2</sub>O (4:1:1), T = 25 °C, 3 h, 300 W Xe-Lichtquelle, kein optischer Filter, 5  $\mu\text{mol}$  Ligand ( $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  :  $\text{PR}_3$  = 1:1,5, TON Fe WRC =  $n(\text{H}_2)/n[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ .<sup>187</sup>

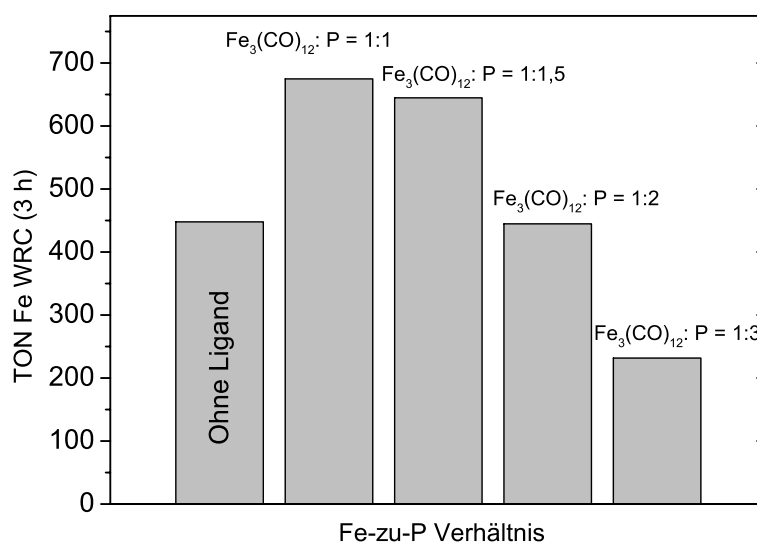


Abbildung 9.13: TON in Abhängigkeit der Konzentration von  $\text{P}(\text{Ph-CF}_3)_3$  (Ligand 2). Reaktionsbedingungen: 3,3  $\mu\text{mol}$   $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , 15,0  $\mu\text{mol}$   $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})][\text{PF}_6]$ , 10 ml THF:TEA:H<sub>2</sub>O (4:1:1), T = 25 °C, 3 h, 300 W Xe-Lichtquelle, kein optischer Filter,  $c[\text{P}(\text{Ph-CF}_3)_3]$  wurde variiert, ( $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  :  $\text{PR}_3$  = 1:1 bis 1:3), TON Fe WRC =  $n(\text{H}_2)/n[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ .<sup>187</sup>

## A.11 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Abbaureaktion von $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^-$

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k_{25\text{ °C}} = 0,038\text{ s}^{-1}$  wird in Abbildung 9.14 erläutert.

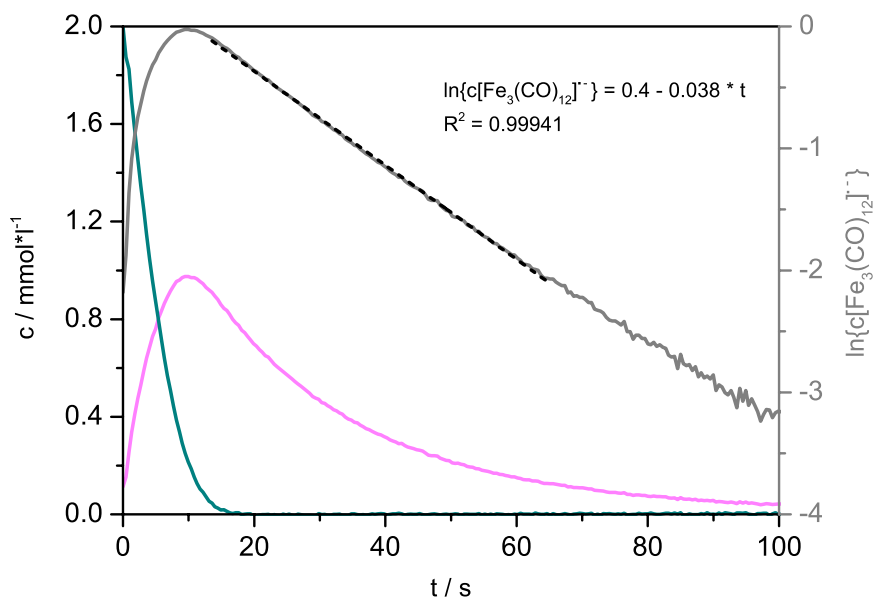
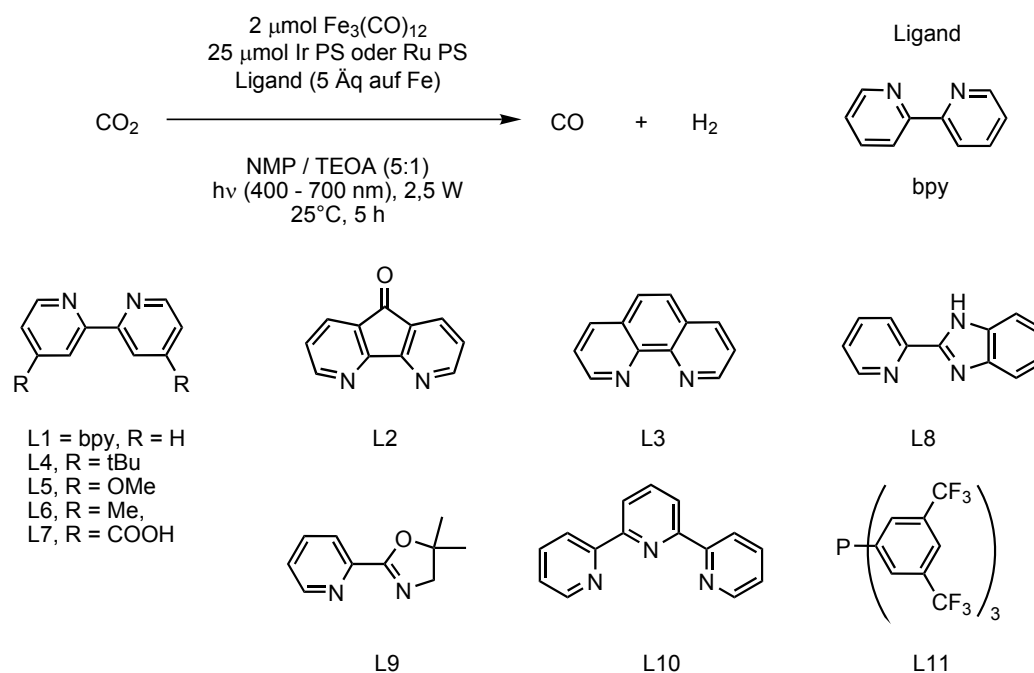


Abbildung 9.14: Nach 17 s ist das Edukt  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (türkiser Konzentrationsverlauf) vollständig in das Radikalanion  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^-$  (magenta) umgewandelt. Die logarithmische Auftragung des Konzentrationsverlaufs des Radikalanions nach zeigt 17 s einen linearen Verlauf. Die Zersetzung von  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^-$  folgt somit einem Konzentrations-Zeit-Gesetz erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{25\text{ °C}} = 0,038\text{ s}^{-1}$ .



## A.12 Einfluss verschiedener Liganden auf die Eisen katalysierte Photoreduktion von CO<sub>2</sub>

Tabelle 9.2: Einfluss des PS, des RC und des Liganden auf die photokatalytische CO<sub>2</sub>-Reduktion. Reaktionsbedingungen: 1 bar CO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> bzw., wenn gekennzeichnet, FeBr<sub>2</sub> als RC, 25 µmol [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ru PS) oder [Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)][PF<sub>6</sub>] (Ir PS) und 5 Äquivalente Bipyridin (bpy), basierend auf der Stoffmenge von Fe-Atomen. 15 ml CO<sub>2</sub>-gesättigte Lösung von NMP:TEOA im Volumenverhältnis 5:1. 2,5 W sichtbares Licht (400 – 700 nm), 5 h Reaktionszeit, 25 °C, Turnover numbers per GC bestimmt (TON = µmol product / µmol Fe).<sup>218</sup>



Versuch	RC in µmol Fe	PS	Ligand	TON H <sub>2</sub>	TON CO
1	6	Ru PS	–	32	36
2	6	Ru PS	L1	47	42
3	3	Ru PS	L1	29	39
4	3	Ru PS	L2	33	46
5	3	Ru PS	L3	25	32
6	3	Ru PS	L4	24	25
7	3	Ru PS	L5	16	18
8	3	Ru PS	L6	29	33
9	3	Ru PS	L7	19	19
10	3	Ru PS	L8	16	18
11	3	Ru PS	L9	12	8
12	6	Ir PS	L1	9	23
13	6	Ir PS	–	7	3
14	6	Ir PS	L10	7	18
15	6	Ir PS	L11	78	2

## A.13 Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Eisen katalysierte Photoreduktion von CO<sub>2</sub>

Tabelle 9.3: Standard-Reaktionsbedingungen: 1 bar CO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> bzw., wenn gekennzeichnet, FeBr<sub>2</sub> als RC, 25 µmol [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ru PS) und 5 Äquivalente Bipyridin (bpy), basierend auf der Stoffmenge von Fe-Atomen. 15 ml CO<sub>2</sub>-gesättigte Lösung von NMP:TEOA im Volumenverhältnis 5:1. 2,5 W sichtbares Licht (400 – 700 nm), 5 h Reaktionszeit, 25 °C, Turnover numbers per GC bestimmt (TON = µmol product / µmol Fe).<sup>218</sup>

Versuch	RC in µmol Fe	Änderung im Vergleich zum Standard	TON H <sub>2</sub>	TON CO
1	6	[CpFe(CO) <sub>2</sub> ]I	30	31
2	6	FeBr <sub>2</sub> statt Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	42	35
3	3	FeBr <sub>2</sub> statt Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	43	49
4	6	10 vol% Wasser	20	36
5	6	NEt <sub>3</sub> statt TEOA	7	5
6	3	NEt <sub>3</sub> statt TEOA + 10 vol% Wasser	29	40
7	3	THF statt NMP	17	31
8	3	THF/NEt <sub>3</sub> (5:1) statt NMP/TEOA	0	2
9	3	0,5 W statt 2,5 W	20	28
10	3	1,5 W statt 2,5 W	32	44
11	3	5,0 W statt 2,5 W	32	36
12	3	1,2 W Xe lamp mit UV-Filter	21	36
13	3	2,5 Äquivalente bpy statt 5	31	41
14	3	10 Äquivalente bpy statt 5	37	47

## A.14 CO<sub>2</sub>-Photoreduktion mit Ir PS und Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>

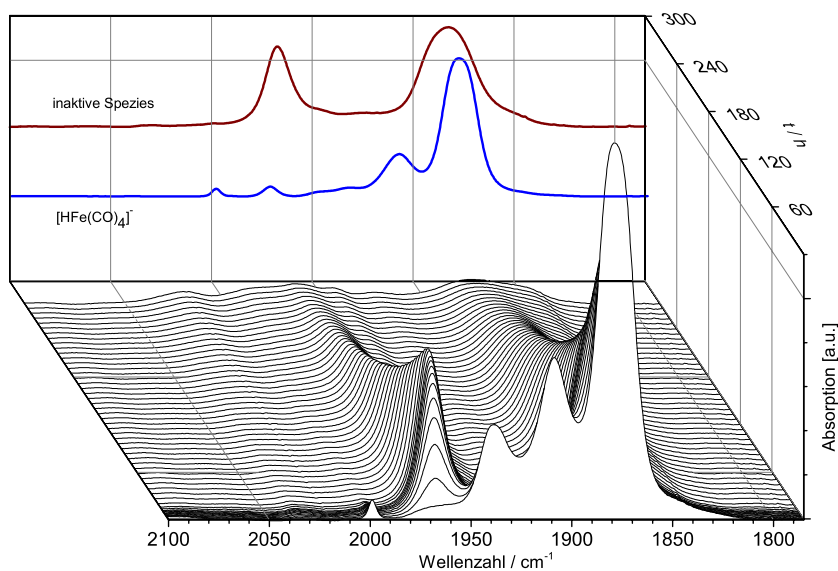


Abbildung 9.15: IR-Spektren der photokatalytischen CO<sub>2</sub>-Reduktion mit Ir PS und Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> ohne den Zusatz von Bipyridin. Reaktionsbedingungen: 25 µmol Ir PS, 2 µmol Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, 15 ml NMP:TEOA = 5:1, 1 bar CO<sub>2</sub>, T = 25 °C, Bestrahlung mit 2,5 W (400 – 700 nm).

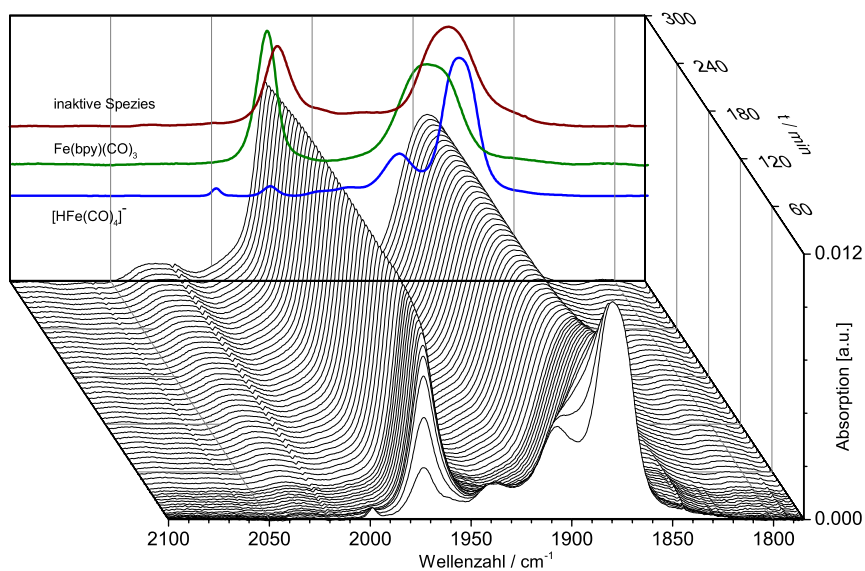
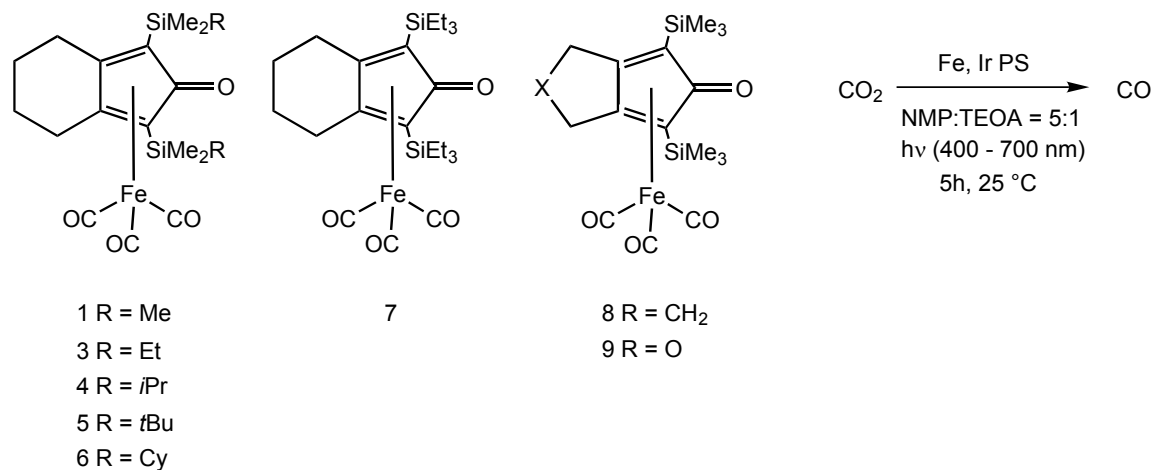


Abbildung 9.16: IR-Spektren der photokatalytischen CO<sub>2</sub>-Reduktion, Ir PS, Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und Bipyridin. Reaktionsbedingungen: 25 µmol Ir PS, 2 µmol Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, 30 µmol bpy in 15 ml NMP:TEOA = 5:1, 1 bar CO<sub>2</sub>, T = 25 °C, Bestrahlung mit 2,5 W (400 – 700 nm).

## A.15 Katalytische Aktivität der $\text{CO}_2$ -Photoreduktion in Abhängigkeit der Art des Eisen-Cyclopentadienon-Komplexes

Tabelle 9.4: Photokatalytische  $\text{CO}_2$ -Reduktion mit verschiedenen Fe-Cyclopentadienon-Komplexen, Reaktionsbedingungen: 7,5 ml NMP:TEOA = 5:1 (V:V),  $c(\text{Fe}) = 0,13 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{Ir PS}) = 1,67 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ , Hg-Lampe (2,5 W, 400 – 700 nm), TON über GC bestimmt.<sup>222</sup>



Versuch	Komplex	CO (TON)	CO (TOF / $\text{min}^{-1}$ )
1	1	421	9,1
2	1	413	–
3	3	429	10,9
4	3	413	–
5	3	596	22,2
6	9	41	1,7
7	4	380	9,6
8	5	390	10,5
9	6	336	9,9
10	7	319	6,2
11	8	392	9,1

### A.16 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der photoinduzierten Decarbonylierung von (1)

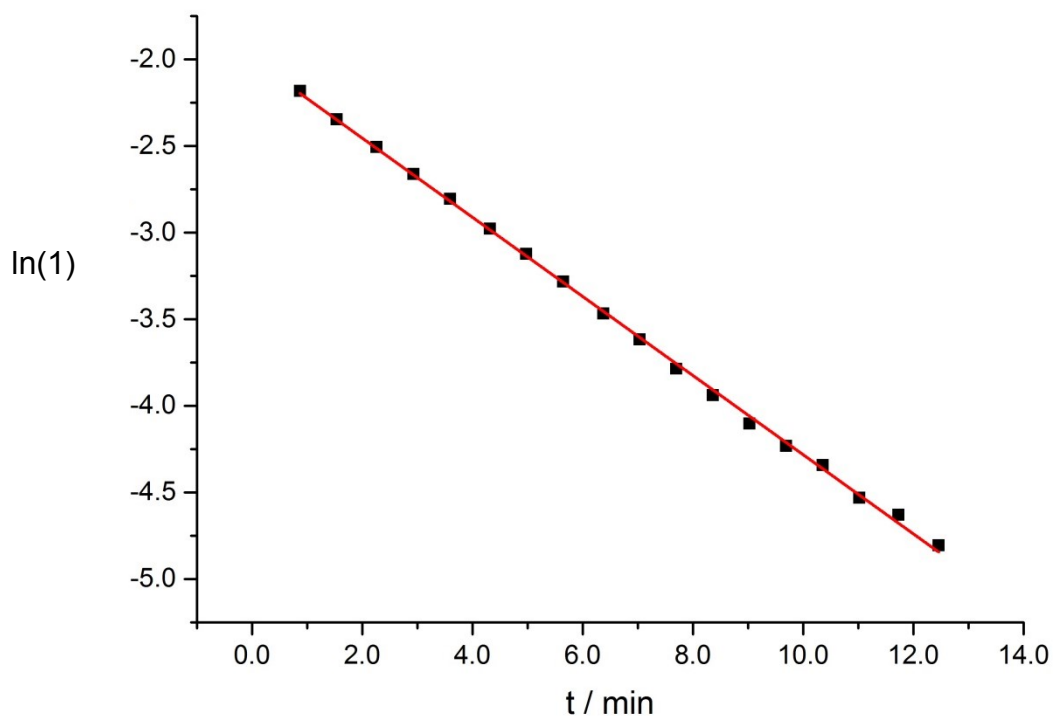


Abbildung 9.17: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Decarbonylierung von (1) unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht, ( $y = -0,229 \cdot x - 1,996, R^2 = 0,9991 \rightarrow k = 0,23 \text{ min}^{-1}$ ).

## A.17 Absorptionsspektren der photokatalytischen CO<sub>2</sub>-Reduktion mit einem Eisen-Cyclopentadienon-Komplex als RC

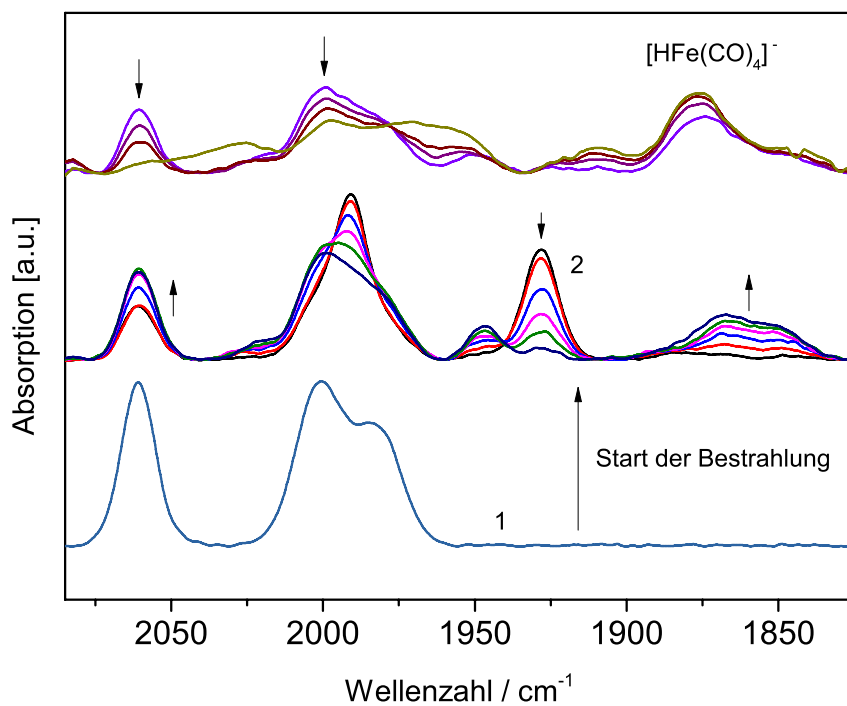


Abbildung 9.18: Absorptionsspektren während einer photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub>, Reduktionsbedingungen:  $c(1) = 0,1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{PS}) = 1,67 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 15 ml NMP:TEOA = 5:1, 1 bar CO<sub>2</sub>, 25 °C, Bestrahlung mit sichtbarem Licht (2,5 W, 400 – 700 nm).

---

## Literaturverzeichnis

---

- <sup>1</sup> J. W. Erisman, M. A. Sutton, J. Galloway, Z. Klimont, W. Winiwarter, *Nat. Geosci.*, **2008**, 1, 636.
- <sup>2</sup> United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, *World Population Prospects: The 2015 Revision, Key Findings and Advance Tables*, **2015**.
- <sup>3</sup> N. Cherkasov, A.O. Ibhaden, P. Fitzpatrick, *Chem. Eng. Process.*, **2015**, 90, 24.
- <sup>4</sup> J. N. Galloway, A. R. Townsend, J. W. Erisman, M. Bekunda, Z. Cai, J. R. Freney, L. A. Martinelli, S.P. Seitzinger, M.A. Sutton, *Science*, **2008**, 320, 889.
- <sup>5</sup> P. W.N.M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis - Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, **2004**.
- <sup>6</sup> N. Awasthi, T. Ritschel, R. Lipowsky, V. Knecht, *J. Chem. Thermodynamics*, **2013**, 62, 211.
- <sup>7</sup> M. Chase Jr. (Ed.), *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Data Monograph No. 9*, American Chemical Society and American Institute of Physics, Woodbury, NY, 4 edition, **1998**.
- <sup>8</sup> G. Rothenberg, *Catalysis – Concepts and Green Applications*, WILEY-VCH, **2008**.
- <sup>9</sup> a) P. T. Anastas, *Handbook of Green Chemistry – Green Catalysis, Vol. 1: Homogeneous Catalysis*, WILEY-VCH, **2009**. b) P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**. c) P. T. Anastas, T. C. Williamson, *Green Chemistry: Frontiers in Chemical Synthesis and Processes*, Oxford University Press, Oxford, **1998**. d) P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 686.
- <sup>10</sup> M. Beller, A. Renken, R. A. van Santen, *Catalysis – From Principles to Applications*, WILEY-VCH, **2012**.
- <sup>11</sup> F. Basalo, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 383, 579.
- <sup>12</sup> R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley, **2001**.
- <sup>13</sup> a) S. Tang, K. Liu, C. Liua, A. Lei, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 1070. b) S. Sumino, A. Fusano, T. Fukuyama, I. Ryu, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47, 1563. c) D. Tanaka, S. P. Romeril, A. G. Myers, *J. AM. CHEM. SOC.*, **2005**, 127, 10323. d) D. J. Tempel, L. K. Johnson, R. L. Huff, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6686.
- <sup>14</sup> L. Michaelis, M. L. Menten, *Biochem. Z.*, **1913**, 49, 333.
- <sup>15</sup> M. Bodenstein, *Z. Phys. Chem.*, **1913**, 85, 329.
- <sup>16</sup> G. E. Briggs, J. B. S. Haldane, *Biochem. J.*, **1925**, 19, 338.
- <sup>17</sup> D. Heller in *Kinetics in Homogeneous Catalysis* aus M. Beller, A. Renken, R. A. van Santen, *Catalysis – From Principles to Applications*, WILEY-VCH, **2012**.
- <sup>18</sup> U. Deichmann, S. Schuster, J.-P. Mazat, A. Cornish-Bowden, *FEBS J.*, **2014**, 281, 435.
- <sup>19</sup> a) O. S. Keen, A. D. Dotson, K. G. Linden, *J. Environ. Eng.*, **2013**, 139, 137. a) P. Andriago, R. Bagatin, P. Cavalieri D'Oro, C. Perego, L. Raimondi, *Chem. Eng. Sci.*, **1988**, 43, 1923.
- <sup>20</sup> a) O. Diebolt, P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, *ACS Catal.*, **2012**, 2, 2357. b) M. A. Bañares, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 5293.

- <sup>21</sup> a) L. L. Simon, H. Pataki, G. Marosi, F. Meemken, K. Hungerbühler, A. Baiker, S. Tummala, B. Glennon, M. Kuentz, G. Steele, H. J. M. Kramer, J. W. Rydzak, Z. Chen, J. Morris, F. Kjell, R. Singh, R. Gani, K. V. Gernaey, M. Louhi-Kultanen, J. O'Reilly, N. Sandler, O. Antikainen, J. Yliruusi, P. Froberg, J. Ulrich, R. D. Braatz, T. Leyssens, M. von Stosch, R. Oliveira, R. B. H. Tan, H. Wu, M. Khan, D. O'Grady, A. Pandey, R. Westra, E. Delle-Case, D. Pape, D. Angelosante, Y. Maret, O. Steiger, M. Lenner, K. Abbou-Oucherif, Z. K. Nagy, J. D. Litster, V. K. Kamaraju, M.-S. Chiu, *Org. Process Res. Dev.*, **2015**, 19, 3. b) A. Chanda, A. M. Daly, D. A. Foley, M. A. LaPack, S. Mukherjee, J. D. Orr, G. L. Reid, D. R. Thompson, H. W. Ward, *Org. Process Res. Dev.*, **2015**, 19, 63. c) S. Bordawekar, A. Chanda, A. M. Daly, A. W. Garrett, J. P. Higgins, M. A. LaPack, T. D. Maloney, J. Morgado, S. Mukherjee, J. D. Orr, G. L. Reid, B.-S. Yang, H. W. Ward, *Org. Process Res. Dev.*, **2015**, 19, 1174. d) J. Gomes, V. R. Chopdab, A. S. Rathoreb, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2015**, 90, 583.
- <sup>22</sup> a) A. Aerts, C. E. A. Kirschhock, J. A. Martens, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 4626. b) G. Férey, M. Haouas, T. Loiseau, F. Taulelle, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 299. c) T. Blasco, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 4685.
- <sup>23</sup> A. A. Lysova, I. V. Koptug, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 4585.
- <sup>24</sup> a) T. Risse, D. Hollmann, A. Brückner, *Catalysis*, **2015**, 27, 1. b) A. Brückner, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 4673.
- <sup>25</sup> a) C. Lamberti, A. Zecchina, E. Groppob, S. Bordiga, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 4951. b) J.-M. Andanson, A. Baiker, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 4571. c) B. L. Mojet, S. D. Ebbesen, L. Lefferts, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 4643. d) A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 4928.
- <sup>26</sup> E. Stavitski, B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 4615.
- <sup>27</sup> R. A. Schoonheydt, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 5051.
- <sup>28</sup> a) P. Chen, X. Zhou, H. Shen, N. M. Andoy, E. Choudhary, K.-S. Han, G. Liu, W. Meng, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 4560. b) G. De Cremer, B. F. Sels, D. E. De Vos, J. Hofkens, M. B. J. Roefsaers, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 4703.
- <sup>29</sup> a) J. Singh, C. Lamberti, J. A. van Bokhoven, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 4754. b) A. M. Beale, S. D. M. Jacques, B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 4656.
- <sup>30</sup> B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 4557.
- <sup>31</sup> B. Heaton, *Mechanisms in Homogeneous Catalysis - A Spectroscopic Approach*, WILEY-VCH, Weinheim, **2005**.
- <sup>32</sup> a) R. C. Nelson, J. T. Miller, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 461. b) M. Bauer, *Nachrichten aus der Chemie*, **2015**, 63, 771.
- <sup>33</sup> D. Selent, D. Heller, *In situ Techniques for Homogeneous Catalysis* in M. Beller, A. Renken, R. A. van Santen, *Catalysis – From Principles to Applications*, WILEY-VCH, Weinheim, **2012**.
- <sup>34</sup> S. Cheng, C. Li, L. Guo, M. Garland, *Vib. Spectrosc.*, **2014**, 70, 110.
- <sup>35</sup> M. Goswami, A. Chirila, C. Rebreyend, B. de Bruin, *Top. Catal.*, **2015**, 58, 719.
- <sup>36</sup> a) J. Rabeah, U. Bentrup, R. Stößer, A. Brückner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 11791. b) K. Grabow, U. Bentrup, *ACS Catal.*, **2014**, 4, 2153. c) U. Bentrup, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 4718.
- <sup>37</sup> P. W. Atkins, J. de Paula, *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*, vierte vollständig überarbeitete Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, **2008**.



- 
- <sup>38</sup> H. Günzler, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, dritte Neubearb. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, **1996**.
- <sup>39</sup> A. Prakash, V. D. Rajeswari, *Am. J. Biochem. Mol. Biol.*, **2014**, 4, 1.
- <sup>40</sup> a) J. Riemenschneider, J. Holzmann, R. Ludwig, *ChemPhysChem*, **2008**, 9, 2731. b) T. Köddermann, F. Schulte, M. Hülsekopf, R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 4904. c) R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1808.
- <sup>41</sup> D. M. Byler, H. Susi, *Biopolymers*, **1986**, 25, 469.
- <sup>42</sup> a) C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 313. b) G. Ciancaleoni, N. Scafuri, G. Bistoni, A. Macchioni, F. Tarantelli, D. Zuccaccia, L. Belpassi, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 9907. c) D. G. Gusev, *Organometallics*, **2009**, 28, 6459.
- <sup>43</sup> a) C. Kubis, W. Baumann, E. Barsch, D. Selent, M. Sawall, R. Ludwig, K. Neymeyr, D. Hess, R. Franke, A. Börner, *ACS Catal.*, **2014**, 4, 2097. b) C. Kubis, M. Sawall, A. Block, K. Neymeyr, Ralf Ludwig, A. Börner, D. Selent, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 11921. c) C. Kubis, R. Ludwig, M. Sawall, K. Neymeyr, A. Börner, K.-D. Wiese, D. Hess, R. Franke, D. Selent, *ChemCatChem*, **2010**, 2, 287. d) S. Schmidt, E. Baráth, C. Larcher, T. Rosendahl, P. Hofmann, *Organometallics*, **2015**, 34, 841. e) S.-J. Chen, Y.-Q. Li, Y.-Y. Wang, X.-L. Zhao, Y. Liu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2015**, 396, 68. f) J. M. Birbeck, A. Haynes, H. Adams, L. Damoense, S. Otto, *ACS Catal.*, **2012**, 2, 2512.
- <sup>44</sup> Z. Martinez-Ramirez, G.A. Flores-Escamilla, G.S. Berumen-Espana, S.A. Jimenez-Lam, B.E. Handy, M.G. Cardenas-Galindo, A. G. Sarmiento-Lopez, J.C. Fierro-Gonzalez, *Appl. Catal. A*, **2015**, 502, 254.
- <sup>45</sup> Caterina Barzan, E. Groppo, E. A. Quadrelli, V. Monteil, S. Bordiga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 2239.
- <sup>46</sup> a) A. M. Tjahjono, G. Feng, M. W. Hermanto, F. Cechao, M. Garland, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 22194. b) M. Garland, C. Li, L. Guo, *ACS Catal.*, **2012**, 2, 2327. c) C. Li, L. Chen, E. Widjaja, M. Garland, *Catal. Today*, **2010**, 155, 261. d) M. Garland, *Catal. Today*, **2010**, 155, 266. e) M. Garland, C. Li, *Top. Catal.*, **2009**, 52, 1334. f) W. Chew, E. Widjaja, M. Garland, *Organometallics*, **2002**, 21, 1982. g) E. Widjaja, C. Li, M. Garland, *Organometallics*, **2002**, 21, 1991. h) G. Liu, M. Garland, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 608, 76. i) C. Fyhr, M. Garland, *Organometallics*, **1993**, 12, 1753.
- <sup>47</sup> a) P. C.J. Kamer, A. van Rooy, G. C. Schoemaker, P. W.N.M. van Leeuwen, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 2409. b) E. B. Walczuk, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 4665.
- <sup>48</sup> I. Arrizabalaga, O. Gomez-Laserna, J. A. Carrero, J. Bustamante, A. Rodriguez, G. Arana, J. M. Madariaga, *Anal. Methods*, **2015**, 7, 1061.
- <sup>49</sup> a) H. Hu, S. Cai, H. Li, L. Huang, L. Shi, D. Zhang, *ACS Catal.*, **2015**, 5, 6069. b) H. He, Y. Yu, *Catal. Today*, **2005**, 100, 37. c) G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, G. A. Thomas, D. E. Sparks, B. H. Davis, *Appl. Catal. A*, **2003**, 252, 107.
- <sup>50</sup> J. Fahrenfort, *Spectrochim. Acta*, **1961**, 17, 698.
- <sup>51</sup> I. A. Mudunkotuwa, A. A. Minshid, V. H. Grassian, *Analyst*, **2014**, 139, 870.
- <sup>52</sup> L. A. Averett, P. R. Griffiths, *Anal. Chem.*, **2008**, 80, 3045.
- <sup>53</sup> D. E. Heard, R. A. Brownsword, D. G. Weston, G. Hancock, *Appl. Spectrosc.*, **1993**, 47, 1438.

- <sup>54</sup> a) C. Thöing, S. Oldemeyer, T. Kottke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 5990. b) Y.-H. Huang, J.-D. Chen, K.-H. Hsu, L.-Chub, Y.-P. Lee, *J. Chin. Chem. Soc.*, **2014**, 61, 47. c) J. R. Schoonover, G. F. Strouse, R. B. Dyer, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 273.
- <sup>55</sup> P. R. Griffiths, C. T. Foskett, R. Curbelo, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **1972**, 6, 31.
- <sup>56</sup> M. S. Braiman, P. L. Ahl, K. J. Rothschildt, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1987**, 84, 5221.
- <sup>57</sup> a) Z.-Y. Yang, L. C. Seefeldt, D. R. Dean, S. P. Cramer, S. J. George, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 272. b) A. Jablonskyte, J. A. Wright, C. J. Pickett, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 1033. c) J. A. Wright, C. J. Pickett, *Chem. Commun.*, **2009**, 5719. d) H. Fabian, D. Naumann, *Methods*, **2004**, 34, 28.
- <sup>58</sup> Dr. Bastian GmbH Feinwerktechnik, Oberer Griffenberg 155, 42119 Wuppertal.
- <sup>59</sup> A. M.A. Pistorius, W. J. DeGrip, *Vibr. Spectrosc.*, **2004**, 36, 89.
- <sup>60</sup> *Technisches Datenblatt der hermetisch inerten Mikrozahnringpumpe mzz-7255*, HNP Mikrosysteme, Bleicherufer 25, 19053 Schwerin.
- <sup>61</sup> Handbuch zur Rapid-Scan Erweiterung, Bruker Optik GmbH, Rudolf-Plank-Str. 27, 76275 Ettlingen.
- <sup>62</sup> *Technisches Datenblatt der Stopped-Flow Einheit SF-61*, TgK Scientific, UK.
- <sup>63</sup> a) M. D. Cohen, E. Fischer, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3044. b) P. L. Geissler, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 14930.
- <sup>64</sup> M. Garland, *Processing Spectroscopic Data* in B. Heaton *Mechanisms in Homogenous Catalysis – A Spectroscopic Approach*, WILEY-VCH, Weinheim, **2005**.
- <sup>65</sup> a) P. Geladi, *Spectrochim. Acta Part A*, **2003**, 58, 767. b) P. Geladi, B. Sethson, J. Nyström, T. Lillhonga, T. Lestander, J. Burger, *Spectrochim. Acta Part A*, **2004**, 59, 1347. c) P. K. Hopke, *Anal. Chim. Acta*, **2003**, 500, 365.
- <sup>66</sup> M. Sawall, *Regularisierte nichtnegative Matrixfaktorisierungen und ihre Anwendungen in der Spektroskopie*, Dissertation, Universität Rostock, **2011**.
- <sup>67</sup> G. H. Golub and C. F. van Loan, *Matrix computations, 3rd edition*, The Johns Hopkins University Press, Baltimore, Maryland, **1996**.
- <sup>68</sup> C. Eckard, G. Young, *Psychometrika*, **1936**, 1, 211.
- <sup>69</sup> K. Neymeyr, M. Sawall, D. Hess, *J. Chemometrics*, **2010**, 24, 67.
- <sup>70</sup> M. Sawall, K. Neymeyr, *J. Chemometrics*, **2014**, 28, 633.
- <sup>71</sup> M. Sawall, C. Kubis, E. Barsch, D. Selent, A. Börner, K. Neymeyr, *J. Iran. Chem. Soc.*, **2016**, 13, 191.
- <sup>72</sup> a) S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, *J. Chem. Phys.*, **2015**, 143, 054107. b) M. N. Pedersen, E. D. Hedegård, J. Kongsted, *J. Comput. Chem.*, **2014**, 35, 1809.
- <sup>73</sup> a) H. Kvapilova, A. Vlcek, V. Barone, M. Biczysko, S. Zalis, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 119, 10137. b) C. Latouche, F. Palazzetti, D. Skouteris, V. Barone, *J. Chem. Theory Comput.*, **2014**, 10, 4565. c) V. Barone, M. Biczysko, J. Bloino, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 1759. d) S. V. Krasnoshchekov, N. C. Craig, P. Boopalachandran, J. Laane, N. F. Stepanov, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 119, 10706.
- <sup>74</sup> M.K. Assefa, J.L. Devera, A.D. Brathwaite, J.D. Mosley, M.A. Duncan, *Chem. Phys. Lett.*, **2015**, 640, 175.

- <sup>75</sup> a) R. Alcalde, G. García, J. L. Trenzado, M. Atilhan, S. Aparicio, *J. Phys. Chem. B*, **2015**, 119, 4725. b) M. Strauch, C. Roth, F. Kubatzki, R. Ludwig, *ChemPhysChem*, **2014**, 15, 265.
- <sup>76</sup> a) C. J. CRAMER, D. G. TRUHLAR, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 760. b) D. Romani, M. J. Marquez, M. B. Marquez, S. A. Branda, *J. Mol. Struct.*, **2015**, 100, 279.
- <sup>77</sup> a) A. F. Cardozo, C. Julcour, L. Barthe, J.-F. Blanco, S. Chen, F. Gayet, E. Manoury, X. Zhang, M. Lansalot, B. Charleux, F. D'Agosto, R. Poli, H. Delmas, *J. Catal.*, **2015**, 324, 1. b) T. T. Adint, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 7943. c) J. Ternel, J.-L. Couturier, J.-L. Dubois, J.-F. Carpentier, *Adv. Synth. Catal.*, **2013**, 355, 3191.
- <sup>78</sup> G. M. Torres, R. Frauenlob, R. Franke, A. Börner, *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, 5, 34.
- <sup>79</sup> S. Gomez, J. A. Peters, T. Maschmeyer, *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, 344, 1037.
- <sup>80</sup> a) E. J. Corey, N. W. Gilman, B. E. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 5616. b) K. Sato, M. Hyodo, J. Takagi, M. Aoki, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 1439.
- <sup>81</sup> R. Franke, D. Selent, A. Börner, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 5675.
- <sup>82</sup> a) M. Vilches-Herrera, L. Domke, A. Börner, *ACS Catal.*, **2014**, 4, 1706. b) D. Selent, R. Franke, C. Kubis, A. Spannenberg, W. Baumann, B. Kreidler, A. Börner, *Organometallics*, **2011**, 30, 4509. c) I. Piras, R. Jennerjahn, R. Jackstell, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Franke, K.-D. Wiese, M. Beller, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 479.
- <sup>83</sup> a) S. Pandey, S. H. Chikkali, *ChemCatChem*, **2015**, 7, 3468. b) J. Ternel, J.-L. Couturier, J.-L. Dubois, J.-F. Carpentier, *ChemCatChem*, **2015**, 7, 513. c) C. Cai, S. Yu, G. Liu, X. Zhang, X. Zhang, *Adv. Synth. Catal.*, **2011**, 353, 2665.
- <sup>84</sup> O. Roelen, Patent der Chemischen Verwertungsgesellschaft Oberhausen m.b.H, DE 849548, **1938/1952**.
- <sup>85</sup> C. Kubis, *Untersuchungen zur Kinetik der Hydroformylierung mit Phosphit-modifizierten Rhodiumkatalysatoren unter Einsatz der in situ IR-Spektroskopie*, Dissertation, Universität Rostock, **2012**.
- <sup>86</sup> H.-J. Blankertz, A.V. Grenacher, F. Sauer, H. Schwahn, W. Schönmann, Patent der BASF Aktiengesellschaft, WO Patent 98/12235, **1998**.
- <sup>87</sup> H.-W. Bohnen, B. Cornils, *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, 47, 1.
- <sup>88</sup> M. Taddai, A. Mann, *Hydroformylation for Organic Synthesis*, Springer **2014**.
- <sup>89</sup> C. Li, E. Widjaja, W. Chew, M. Garland, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3785.
- <sup>90</sup> B. Moasser, W. L. Gladfelter, *Organometallics*, **1995**, 14, 3832.
- <sup>91</sup> a) M. Haumann, M. Jakuttis, R. Franke, A. Schönweiz, P. Wasserscheid, *ChemCatChem*, **2011**, 3, 1822. b) A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W.N.M. van Leeuwen, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 535, 201. c) G. D. Cuny, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 2066.
- <sup>92</sup> R. C. How, R. Hembre, J. A. Ponasik, G. S. Tolleson, M. L. Clarke, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 118.
- <sup>93</sup> C. F. Czauderna, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, C. Müller, J. I. van der Vlugt, D. Vogt, P. C. J. Kamer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 1797.
- <sup>94</sup> a) S. Lühr, J. Holz, A. Börner, *ChemCatChem*, **2011**, 3, 1708. b) C. Bruneau, J.-L. Renaud, *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis* (Ed. by A. Börner), **2008**, 1, 5. c) C. Bruneau, J.-L. Renaud, *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis* (Ed. by A. Börner), **2008**, 1, 36.

- 
- <sup>95</sup> a) M. Weis, C. Waloch, W. Seiche, B. Breit, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4188. b) M.-N. Birkholz, N. V. Dubrovina, H. Jiao, D. Michalik, J. Holz, R. Paciello, B. Breit, A. Börner, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 5896. c) J. Wieland, B. Breit, *Nat. Chem.*, **2010**, 2, 832.
- <sup>96</sup> I. A. Shuklov, N. V. Dubrovina, E. Barsch, R. Ludwig, D. Michalik, A. Börner, *Chem. Commun.*, **2009**, 1535.
- <sup>97</sup> D. H. Meadows, D. L. Meadows, J. Randers, W. W. Behrens, *The Limits to Growth – A Report for the CLUB OF ROME'S Project on the Predicament of Mankind*, Universe Books, New York, 1972.
- <sup>98</sup> J. Skea, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 21.
- <sup>99</sup> a) J. Cook, D. Nuccitelli, S. A. Green, M. Richardson, B. Winkler, R. Painting, R. Way, P. Jacobs, A. Skuce, *Environ. Res. Lett.*, **2013**, 8, 024024. b) M. Z. Jacobson, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2, 148. c) D. A. King, *Science*, **2004**, 303, 176.
- <sup>100</sup> a) J. O'M. Bockris, *Science*, **1972**, 176, 1323. b) M. G. Schultz, T. Diehl, G. P. Brasseur, W. Zittel, *Science*, **2003**, 302, 624. c) R. Coontz, B. Hanson, *Science*, **2004**, 305, 957. d) G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, M. V. Buchanan, *Phys. Today*, **2004**, 57, 39. e) J. N. Armor, *Catal. Lett.*, **2005**, 101, 131. f) G. Marbán, T. Valdés-Solís, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, 32, 1625.
- <sup>101</sup> a) J. Turner, G. Sverdrup, M. K. Mann, P.-C. Maness, B. Kroposki, M. Ghirardi, R. J. Evans, D. Blake, *Int. J. Energy Res.*, **2008**, 32, 379. b) J. A. Turner, *Science*, **2004**, 305, 972.
- <sup>102</sup> A. Sartbaeva, V. L. Kuznetsov, S. A. Wells, P. P. Edwards, *Energy Environ. Sci.*, **2008**, 1, 79.
- <sup>103</sup> a) N. Armaroli, V. Balzani, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 3193. b) J. Beyea, *Science*, **2010**, 328, 979.
- <sup>104</sup> J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, *Catal. Today*, **2009**, 139, 244.
- <sup>105</sup> a) M. Z. Jacobson, M. A. Delucchi, *Energy Policy*, **2011**, 39, 1154. b) M. A. Delucchi, M. Z. Jacobson, *Energy Policy*, **2011**, 39, 1170. c) N. Armaroli, V. Balzani, *ChemSusChem*, **2011**, 4, 21.
- <sup>106</sup> a) N. Taccardi, D. Assenbaum, M. E. M. Berger, A. Bösmann, F. Enzenberger, R. Wölfel, S. Neuendorf, V. Goeke, N. Schödel, H.-J. Maass, H. Kistenmacher, P. Wasserscheid, *Green Chem.*, **2010**, 12, 1150. b) M. Ni, D. Y.C. Leung, M. K.H. Leung, K. Sumathy, *Fuel Proc. Tech.*, **2006**, 87, 461. c) R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Nature*, **2002**, 418, 964.
- <sup>107</sup> H. Zhang, P. K. Shen, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 2780.
- <sup>108</sup> a) A. Iwan, M. Malinowski, G. Pasciak, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **2015**, 49, 954. b) S. G. Chalk, J. F. Miller, *J. Pow. Sources*, **2006**, 159, 73.
- <sup>109</sup> a) Q. Liu, A. Atrens, *Corros. Rev.*, **2013**, 31, 85. b) J. Zheng, X. Liu, P. Xu, P. Liu, Y. Zhao, J. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 1048. c) M. Felderhoff, C. Weidenthaler, R. von Helmolt, U. Eberle, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 2643.
- <sup>110</sup> M. Sevilla, R. Mokaya, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 1250.
- <sup>111</sup> A. F. Dalebrook, W. Gan, M. Grasemann, S. Moret, G. Laurenczy, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 8735.
- <sup>112</sup> a) S.-L. Li, Q. Xu, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6, 1656. b) N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2003**, 300, 1127.

- <sup>113</sup> D. Mellmann, E. Barsch, M. Bauer, K. Grabow, A. Boddien, A. Kammer, P. Sponholz, U. Bentrup, R. Jackstell, H. Junge, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 13589.
- <sup>114</sup> a) E. C.E. Rönnebro, E. H. Majzoub, *MRS Bulletin*, **2013**, 38, 452. b) B. Sakintunaa, F. Lamari-Darkrimb, M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, 32, 1121.
- <sup>115</sup> Y. Yamada, K. Yano, Xu, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 16456.
- <sup>116</sup> a) M. Amende, S. Schernich, M. Sobota, I. Nikiforidis, W. Hieringer, D. Assenbaum, C. Gleichweit, H.-J. Drescher, C. Papp, H.-P. Steinrück, A. Görling, P. Wasserscheid, M. Laurin, J. Libuda, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 10854. b) F. Sotoodeha, B. J. M. Huber, K. J. Smith, *Appl. Catal. A*, **2012**, 419-420, 67.
- <sup>117</sup> a) G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Second Updated and Enlarged Edition, WILEY-VCH, Weinheim, 2009. b) A. Goeppert, S. Meth, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *Energy Environ. Sci.*, **2010**, 3, 1949. c) G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 487.
- <sup>118</sup> a) E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltusaitis, Gaston O. Larrazabal, J. Perez-Ramirez, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6, 3112. b) E. A. Quadrelli, G. Centi, *ChemSusChem*, **2011**, 4, 1179. c) M. Peters, B. Köhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T. E. Müller, *ChemSusChem*, **2011**, 4, 1216. d) K. S. Lackner, *Eur. Phys. J. Special Topics*, **2009**, 176, 93.
- <sup>119</sup> a) M. Yadav, Q. Xu, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 9698. b) H.-L. Jiang, S. K. Singh, J.-M. Yan, X.-B. Zhang, Q. Xu, *ChemSusChem*, **2010**, 3, 541.
- <sup>120</sup> US Department of Energy, Hydrogen posture plan. US Department of Energy, Washington, DC, **2004**, <http://www.hydrogen.energy.gov/>
- <sup>121</sup> P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, W. I. F. David, N. P. Brandon, *Energy Policy*, **2008**, 36, 4356.
- <sup>122</sup> a) P. Sabatier, A. Maihle, *Compt. rend.*, **1911**, 152, 1212. b) P. Sabatier, A. Maihle, *Chem. Abs.*, **1912**, 6, 619.
- <sup>123</sup> a) C. N. Hinshelwood, H. Hartley, *J. Chem. Soc. Trans.*, **1923**, 123, 1333. b) E. G. Graeber, D. S. Cryder, *Ind. Eng. Chem.*, **1935**, 27, 828.
- <sup>124</sup> S. D. Newsome, *Cat. Rev. - Sci. Eng.*, **1980**, 21, 275.
- <sup>125</sup> M. W. Farlow, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, 57, 2222.
- <sup>126</sup> a) E. Alberico, M. Nielsen, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 6714. b) A. Behr, K. Nowakowski, *Adv. Inorg. Chem.*, **2014**, 66, 223. c) W.-H. Wang, Y. Himeda, *Recent Advances in Transition Metal-Catalysed Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide in Aqueous Media in Hydrogenation*, Prof. Iyad Karamé (Ed.), **2012**, ISBN: 978-953-51-0785-9, InTech, DOI: 10.5772/48658. d) P. G. Jessop, Ferenc Joó, C.-C. Tai, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 2425. e) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 259. f) W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 2207.
- <sup>127</sup> a) S. Fukuzumi, T. Suenobu, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 18. b) S. Ogo, R. Kabe, H. Hayashi, R. Harada, S. Fukuzumi, *Dalton Trans.*, **2006**, 4657. c) H. Hayashi, S. Ogo, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.*, **2004**, 2714.
- <sup>128</sup> a) Y. Himeda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3927. b) Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, K. Kasuga, *Organometallics*, **2007**, 26, 702.
- <sup>129</sup> a) Y. Ohnishi, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, *Organometallics*, **2006**, 25, 3352. b) Y. Ohnishi, T. Matsunaga, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 4021.

- 
- <sup>130</sup> Y. Maenaka, T. Suenobua, S. Fukuzumi, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 7360.
- <sup>131</sup> a) S. Moret, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 4017. b) Y. Himeda, S. Miyazawa, T. Hirose, *ChemSusChem*, **2011**, 4, 487.
- <sup>132</sup> a) J. F. Hull, Y. Himeda, W.-H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D. J. Szalda, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Nat. Chem.*, **2012**, 4, 383. b) R. Tanaka, M. Yamashita, L. W. Chung, K. Morokuma, K. Nozaki, *Organometallics*, **2011**, 30, 6742.
- <sup>133</sup> a) J. Dietrich, S. Schindler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634, 2487. b) W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 475, 257. c) J.-C. Tsai, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5117.
- <sup>134</sup> P. Munshi, A. D. Main, J. C. Linehan, C.-C. Tai, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7963.
- <sup>135</sup> R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 14168.
- <sup>136</sup> S. Wesselbaum, U. Hintermair, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 8585.
- <sup>137</sup> a) C. Ziebart, C. Federsel, P. Anbarasan, R. Jackstell, W. Baumann, A. Spannenberg, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 20701. b) C. Federsel, A. Boddien, R. Jackstell, R. Jennerjahn, P. J. Dyson, R. Scopelliti, G. Laurenczy, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 9777. c) C. Federsel, R. Jackstell, A. Boddien, G. Laurenczy, M. Beller, *ChemSusChem*, **2010**, 3, 1048.
- <sup>138</sup> C. Federsel, C. Ziebart, R. Jackstell, W. Baumann, M. Beller, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 72.
- <sup>139</sup> a) G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 681. b) S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 226.
- <sup>140</sup> a) T. Tingelöf, L. Hedström, N. Holmström, P. Alvfors, G. Lindbergh, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**, 33, 2064. b) N. M. Markovic, P. N. Ross Jr., *Surface Science Reports*, **2002**, 45, 117.
- <sup>141</sup> S. Enthaler, J. von Langermann, T. Schmidt, *Energy Environ. Sci.*, **2010**, 3, 1207.
- <sup>142</sup> a) J. Li, Q.-L. Zhu, Q. Xu, *Chimia*, **2015**, 69, 348. b) W. Gan, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *ChemCatChem*, **2013**, 5, 3124. c) S.-W. Ting, C. Hu, J. K. Pulleri, K.-Y. Chan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, 51, 4861. d) W. Gan, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2009**, 98, 205. e) M. Ojeda, E. Iglesia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 4800. f) X. Zhou, Y. Huang, W. Xing, C. Liu, J. Liao, T. Lu, *Chem. Commun.*, **2008**, 3540.
- <sup>143</sup> a) A. Boddien, H. Junge, *Nat. Nanotechnol.*, **2011**, 6, 265. b) K. Tedsree, T. Li, S. Jones, C. W. A. Chan, K. M.K. Yu, P. A. J. Bagot, E. A. Marquis, G. D. W. Smith, S. C. E. Tsang, *Nat. Nanotechnol.*, **2011**, 6, 302.
- <sup>144</sup> a) A. Bulut, M. Yurderi, Y. Karatas, M. Zahmakiran, H. Kivrak, M. Gulcan, M. Kaya, *Appl. Catal. B*, **2015**, 164, 324. b) A. Bulut, M. Yurderi, Y. Karatas, Z. Say, H. Kivrak, M. Kaya, M. Gulcan, E. Ozensoy, M. Zahmakiran, *ACS Catal.*, **2015**, 5, 6099. c) M. Yurderi, A. Bulut, N. Caner, M. Celebi, M. Kaya, M. Zahmakiran, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 11417. d) M. Yurderi, A. Bulut, M. Zahmakiran, M. Kaya, *Appl. Catal. B*, **2014**, 160-161, 514.
- <sup>145</sup> a) F.-Z. Song, Q.-L. Zhu, N. Tsumori, Q. Xu, *ACS Catal.*, **2015**, 5, 5141. b) Q.-L. Zhu, N. Tsumoria, Q. Xu, *Chem. Sci.*, **2014**, 5, 195. c) J.-M. Yan, Z.-L. Wang, L. Gu, S.-J. Li, H.-Li Wang, W.-T. Zheng, Q. Jiang, *Adv. Energy Mat.*, **2015**, 5, 1500107/1. d) Z.-L. Wang, Y. Ping, J.-M. Yan, H.-L. Wang, Q. Jiang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, 39, 4850.

- 
- <sup>146</sup> a) G. Laurenczy, P. J. Dyson, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2014**, 25, 2157. b) M. Grasemann, G. Laurenczy, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 8171. c) M. Czaun, A. Goeppert, R. May, R. Haiges, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *ChemSusChem*, **2011**, 4, 1241. d) S. Fukuzumi, Y. Yamada, T. Suenobu, K. Ohkubo, H. Kotani, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 2754. e) T. C. Johnson, D. J. Morris, M. Wills, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 81. f) B. Loges, A. Boddien, Felix Gärtner, Henrik Junge, M. Beller, *Top. Catal.*, **2010**, 53, 902.
- <sup>147</sup> R. S. Coffey, *Chem. Commun.*, **1967**, 923b.
- <sup>148</sup> S. Enthaler, *ChemSusChem*, **2008**, 1, 801.
- <sup>149</sup> R. B. King, A. D. King, N. K. Bhattaeharyya, *Transition Met. Chem.*, **1995**, 20, 321.
- <sup>150</sup> a) S. H. Strauss, K. H. Whitmire, D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 174, C59. b) S. Fukuzumi, T. Kobayashi, T. Suenobu, *ChemSusChem*, **2008**, 1, 827.
- <sup>151</sup> R. S. Paonessa, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 3530.
- <sup>152</sup> J. H. Shin, D. G. Churchill, G. Parkin, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 642, 9.
- <sup>153</sup> a) Y. Gao, J. K. Kuncheria, H. A. Jenkins, R. J. Puddephatt, G. P. A. Yap, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3212. b) Y. Gao, J. Kuncheria, G. P. A. Yap, R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.*, **1998**, 2365.
- <sup>154</sup> M. Czaun, A. Goeppert, J. Kothandaraman, R. B. May, R. Haiges, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *ACS Catal.*, **2014**, 4, 311.
- <sup>155</sup> D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills, *Organometallics*, **2009**, 28, 4133.
- <sup>156</sup> R. E. Rodriguez-Lugo, M. Trincado, M. Vogt, F. Tewes, G. Santiso-Quinones, H. Grützmacher, *Nat. Chem.*, **2013**, 5, 342.
- <sup>157</sup> Y. Himeda, *Green. Chem.*, **2009**, 11, 2018.
- <sup>158</sup> a) K. Sordakis, A. F. Dalebrook, G. Laurenczy, *ChemCatChem*, **2015**, 7, 2332. b) A. Thevenon, E. Frost-Pennington, G. Weijia, A. F. Dalebrook, G. Laurenczy, *ChemCatChem*, **2014**, 6, 3146. c) A. Guerriero, H. Bricout, K. Sordakis, M. Peruzzini, E. Monflier, F. Hapiot, G. Laurenczy, L. Gonsalvi, *ACS Catal.*, **2014**, 4, 3002. d) W. Gan, C. Fellay, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *J. Coord. Chem.*, **2010**, 63, 2685. e) C. Fellay, N. Yan, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 3752. f) C. Fellay, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 3966.
- <sup>159</sup> a) K. Sordakis, M. Beller, G. Laurenczy, *ChemCatChem*, **2014**, 6, 96. b) I. Mellone, M. Peruzzini, L. Rosi, D. Mellmann, H. Junge, M. Beller, L. Gonsalvi, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 2495. c) A. Boddien, F. Gärtner, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 6411. d) H. Junge, A. Boddien, F. Capitta, B. Loges, J. R. Noyes, S. Gladiali, M. Beller, *Tetrahedron Letters*, **2009**, 50, 1603. e) B. Loges, A. Boddien, H. Junge, J. R. Noyes, W. Baumann, M. Beller, *Chem. Commun.*, **2009**, 4185. f) B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 3962. g) A. Boddien, B. Loges, H. Junge, F. Gärtner, J. R. Noyes, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, 51, 2517. h) A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem*, **2008**, 1, 751.
- <sup>160</sup> a) P. Sponholz, D. Mellmann, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem*, **2013**, 3, 1172. b) A. Boddien, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, G. Laurenczy, M. Beller, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 8907. c) G. Papp, J. Csorba, G. Laurenczy, F. Joó, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 10433.

- 
- <sup>161</sup> a) M. E. M. Berger, D. Assenbaum, N. Taccardi, E. Spiecker, P. Wasserscheid, *Green Chem.*, **2011**, 13, 1411. b) Y. Yasaka, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 3510. c) X. Li, X. Ma, Feng Shi, Y. Deng, *ChemSusChem*, **2010**, 3, 71. d) J. D. Scholten, M. H. G. Precht, J. Dupont, *ChemCatChem*, **2010**, 2, 1265.
- <sup>162</sup> a) T. Zell, B. Butschke, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 8068. b) A. Boddien, B. Loges, F. Gärtner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8924.
- <sup>163</sup> G. Wienhöfer, I. Sorribes, A. Boddien, F. Westerhaus, K. Junge, H. Junge, R. Llusar, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 133, 12875.
- <sup>164</sup> A. Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Science*, **2011**, 333, 1733.
- <sup>165</sup> C. Bianchini, M. Peruzzini, A. Polo, A. Vacca, F. Zanobini, *Gazz. Chim. Ital.*, **1991**, 121, 543.
- <sup>166</sup> C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Zanobini, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 354, C19.
- <sup>167</sup> D. Gibson, Y. Ding, R. Miller, B. Sleadd, M. Mashuta, J. Richardson, *Polyhedron*, **1999**, 18, 1189.
- <sup>168</sup> J. P. Merrick, D. Moran, L. Random, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 11683.
- <sup>169</sup> R. Gilbert-Wilson, L. D. Field, S. B. Colbran, M. M. Bhadbhade, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 3043.
- <sup>170</sup> S. P. Nolan, T. R. Belderrain, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **1997**, 16, 5569.
- <sup>171</sup> O. H. Bailey, A. Ludi, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2583.
- <sup>172</sup> M. T. Bautista, E. P. Cappellani, S. D. Drouin, R. H. Morris, C. T. Schweitzer, A. Sella, J. Zubkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4876.
- <sup>173</sup> a) O. R. Allen, S. J. Dalgarno, L. D. Field, P. Jensen, A. C. Willis, *Organometallics*, **2009**, 28, 2385. b) M. K. Whittlesey, R. N. Perutz, M. H. Moore, *Organometallics*, **1996**, 15, 5166. c) I. S. Kolomnikov, A. I. Gusev, G. G. Aleksandrov, T. S. Lobeeva, Y. T. Struchkov, M. F. Vol'Pin, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 59, 349.
- <sup>174</sup> Y. Moriya, T. Takata, K. Domen, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 1957.
- <sup>175</sup> H. Kato, K. Asakura, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 3082.
- <sup>176</sup> a) J. Zhang, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 7230. b) C. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, T. Matsumoto, N. Shibata, Y. Ikuhara, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 2955.
- <sup>177</sup> a) M. Hansen, S. Troppmann, B. König, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 58. b) K. S. Joya, Y. F. Joya, K. Ocakoglu, R. van de Krol, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 10426. c) D. G. Nocera, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45, 767. c) S. Fukuzumi, D. Hong, Y. Yamada, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, 4, 3458.
- <sup>178</sup> K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 2655.
- <sup>179</sup> a) T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 7520. b) F. E. Osterloh, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 2294.
- <sup>180</sup> O. V. Gerasimov, S. V. Lyman, T. M. Tsevetkov, V. N. Parmon, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1988**, 36, 145.
- <sup>181</sup> a) D. Streich, Y. Astuti, M. Orlandi, L. Schwartz, R. Lomoth, L. Hammarström, S. Ott, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 60. b) H. Ozawa, K. Sakai, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 2227.



- 
- <sup>182</sup> P. Du, R. Eisenberg, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 6012.
- <sup>183</sup> a) B. F. DiSalle, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 11819. b) S. Metz, S. Bernhard, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 7551. c) L. L. Tinker, S. Bernhard, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 10507. d) P. N. Curtin, L. L. Tinker, C. M. Burgess, E. D. Cline, S. Bernhard, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 10498. e) J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 7502.
- <sup>184</sup> T. Stoll, C. E. Castillo, M. Kayanuma, M. Sandroni, C. Daniel, F. Odobel, J. Fortage, M.-N. Collomb, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 304-305, 20.
- <sup>185</sup> H. B. Gray, *Nat. Chem.*, **2009**, 1, 7.
- <sup>186</sup> a) S.-P. Luo, E. Mejia, A. Friedrich, A. Pazidis, H. Junge, A.-E. Surkus, R. Jackstell, S. Denurra, S. Gladiali, S. Lochbrunner, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 419. b) E. Mejia, S.-P. Luo, M. Karnahl, A. Friedrich, S. Tschierlei, A.-E. Surkus, H. Junge, S. Gladiali, S. Lochbrunner, M. Beller, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 15972. c) S. Fischer, D. Hollmann, S. Tschierlei, M. Karnahl, N. Rockstroh, E. Barsch, P. Schwarzbach, S.-P. Luo, H. Junge, M. Beller, S. Lochbrunner, R. Ludwig, A. Brückner, *ACS Catal.*, **2014**, 4, 1845. d) A. J. J. Lennox, S. Fischer, M. Jurrat, S.-P. Luo, N. Rockstroh, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 1.
- <sup>187</sup> F. Gärtner, A. Boddien, E. Barsch, K. Fumino, S. Losse, H. Junge, D. Hollmann, A. Brückner, R. Ludwig, M. Beller, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 6425.
- <sup>188</sup> F. Gärtner, B. Sundararaju, A.-E. Surkus, A. Boddien, B. Loges, H. Junge, P. H. Dixneuf, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 9962.
- <sup>189</sup> A. M. Bond, P. A. Dawson, B. M. Peake, B. H. Robinson, Simpson, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2199.
- <sup>190</sup> A. Neubauer, G. Grell, A. Friedrich, S. I. Bokarev, P. Schwarzbach, F. Gärtner, A.-E. Surkus, H. Junge, M. Beller, O. Kühn, S. Lochbrunner, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5, 1355.
- <sup>191</sup> a) S. I. Bokarev, D. Hollmann, A. Pazidis, A. Neubauer, Jörg Radnik, O. Kühn, S. Lochbrunner, H. Junge, M. Beller, A. Brückner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 4789. b)
- <sup>192</sup> S. Fischer, O. S. Bokareva, E. Barsch, S. I. Bokarev, O. Kühn, R. Ludwig, *ChemCatChem*, **2016**, 8, 404.
- <sup>193</sup> a) Y. A. Belousov, *Russ. Chem. Rev.*, **2007**, 76, 41. b) Y. A. Belousov, E. F. Brin, *Polyhedron*, **2001**, 20, 2765. c) Y. A. Belousov, T. A. Belousova, *Polyhedron*, **1999**, 18, 2605.
- <sup>194</sup> D. Hollmann, F. Gärtner, R. Ludwig, E. Barsch, H. Junge, M. Blug, S. Hoch, M. Beller, A. Brückner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 10246.
- <sup>195</sup> H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 6116.
- <sup>196</sup> D. T. Moore, J. Oomens, J. R. Eyler, G. Meijer, G. von Helden, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14726.
- <sup>197</sup> a) F. Ragaini, D. L. Ramage, S. Song, Jeong, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 12183. b) F. Ragaini, *Organometallics*, **1996**, 15, 3572.
- <sup>198</sup> W. McFarlane, G. Wilkinson, W. Hübel, *Inorg. Synth.*, **1966**, 8, 181.
- <sup>199</sup> a) J. E. Ellis, Y. S. Chen, *Organometallics*, **1989**, 8, 1350. b) B. Walther, H. Hartung, H.-C. Böttcher, U. Baumeister, U. Böhlend, J. Reinhold, J. Sieler, J. Ladriere, H.-M. Schiebel, *Polyhedron*, **1991**, 10, 2423. c) M. H. Cheah, S. J. Borg, M. I. Bondin, S. P. Best, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5635.

- 
- <sup>200</sup> a) C. Gimbert-Surinach, M. Bhadbhade, S. B. Colbran, *Organometallics*, **2012**, 31, 3480. b) M. H. Chea, S. J. Borg, S. P. Best, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 1741. c) C. Tard, C. J. Picket, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 2245.
- <sup>201</sup> a) S. Ghosh, G. Hogarth, N. Hollingsworth, K. B. Holt, S. E. Kabir, B. E. Sanchez, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 945. b) D. J. Crouthers, J. A. Denny, R. D. Bethel, D. G. Munoz, M. Y. Darensbourg, *Organometallics*, **2014**, 33, 4747. c) S. Tschierlei, S. Ott, R. Lomoth, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 2340.
- <sup>202</sup> K. Q. Almeida Lenero, Y. Guari, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, B. Donnadiou, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, M. Lutz, A. L. Spek, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 6495. b) C. W. Bradford, R. S. J. Nyholm, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 529.
- <sup>203</sup> Y. Yamazaki, H. Takeda, O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. C*, **2015**, 25, 106.
- <sup>204</sup> A. Corma, H. Garcia, *J. Catal.*, **2013**, 308, 168.
- <sup>205</sup> a) M. E. Dry, *Catal. Today*, **2002**, 71, 227. b) H. Schulz, *Appl. Catal. A*, **1999**, 186, 3.
- <sup>206</sup> W. Tu, Y. Zhou, Z. Zou, *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 4607.
- <sup>207</sup> T. W. Woolerton, S. Sheard, E. Reisner, E. Pierce, S. W. Ragsdale, F. A. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 2132.
- <sup>208</sup> a) A. Nakada, K. Koike, K. Maeda, O. Ishitani, *Green Chem.*, **2016**, 18, 139. b) J. V. Caspar, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5583.
- <sup>209</sup> a) V. S. Thoi, N. Kornienko, C. G. Margarit, P. Yang, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 14413. b) F. Gärtner, D. Cozzula, S. Losse, A. Boddien, G. Anilkumar, H. Junge, T. Schulz, N. Marquet, A. Spannenberg, S. Gladiali, M. Beller, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 6998.
- <sup>210</sup> H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 2023.
- <sup>211</sup> a) R. Kuriki, K. Sekizawa, O. Ishitani, K. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 2406. b) K. Maeda, R. Kuriki, M. Zhang, X. Wang, O. Ishitani, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 15146.
- <sup>212</sup> R. O. Reithmeier, S. Meister, A. Siebel, B. Rieger, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 6466.
- <sup>213</sup> P. Kurz, B. Probst, B. Spingler, R. Alberto, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2966.
- <sup>214</sup> S. L.-F. Chan, T. L. Lam, C. Yang, S.-C. Yan, N. M. Cheng, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 7799.
- <sup>215</sup> C. Herrero, A. Quaranta, S. E. Ghachtouli, B. Vauzeilles, W. Leibl, A. Aukauloo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 12067.
- <sup>216</sup> H. Takeda, H. Koizumi, K. Okamoto, O. Ishitani, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 1491.
- <sup>217</sup> J. Bonin, M. Robert, M. Routier, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 16768.
- <sup>218</sup> P. G. Alsabeh, A. Rosa-Hernandez, E. Barsch, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, accepted.
- <sup>219</sup> T. Zell, P. Milko, K. L. Fillman, Y. Diskin-Posner, T. Bendikov, M. A. Iron, G. Leituss, Y. Ben-David, M. L. Neidig, D. Milstein, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 4403.
- <sup>220</sup> Y. Kuramochi, J. Itabashi, K. Fukaya, A. Enomoto, M. Yoshida, H. Ishida, *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 3063.
- <sup>221</sup> a) R. Koortlever, J. Shen, K. J. P. Schouten, F. Calle-Vallejo, M. T. M. Koper, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6, 4073. b) N. P. Mankad, S. Bagherzadeh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 14834.

- 
- <sup>222</sup> A. Rosa-Hernandez, P. G. Alsabeh, E. Barsch, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Chem. Commun.*, **2016**, submitted.
- <sup>223</sup> a) I. Bauer, H.-J. Knölker, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 3170. b) F. Zhu, L. Zhu-Ge, G. Yang, S. Zhou, *ChemSusChem*, **2015**, 8, 609.
- <sup>224</sup> I. Siewert, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 15078.
- <sup>225</sup> H.-J. Knölker, E. Baum, H. Goesmann, R. Klaus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2064.
- <sup>226</sup> R. Kumar, B. R. Jagirdar, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 28.