



# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	11
1.1. Kooperativität von Metallionen in Metalloenzymen .....	11
1.2. Der protonengekoppelte Elektronentransfer ( <i>PCET</i> ).....	11
1.2.1. Elektrochemische Messungen zur Untersuchung von Redoxreaktionen .....	13
1.2.2. <i>PCET</i> von Übergangsmetallkomplexen .....	15
1.3. Anwendungen von <i>PCET</i> -Reaktionen in der Katalyse.....	21
1.3.1. Beschreibung von Elektrokatalysatoren zur CO <sub>2</sub> -Reduktion mittels elektrochemischen Messungen .....	22
1.3.2. Elektrokatalysatoren für die CO <sub>2</sub> -Reduktion basierend auf 3d-Metallkomplexen .....	24
1.3.3. Die <i>fac</i> -[Re <sup>I</sup> (CO) <sub>3</sub> Cl(L <sup>NN</sup> )]-Komplexe.....	27
2. Aufgabenstellung .....	33
3. Ergebnisse und Diskussion.....	35
3.1. Synthese der potentiellen Liganden.....	35
3.1.1. Synthese phenolbasierter Liganden mit zwei benachbarten Bindungsstellen ...	35
3.1.2. HL <sup>b</sup> : Molekülstruktur im Festkörper und dynamisches Verhalten in Lösung ...	36
3.1.3. Synthese naphthalindiolbasierter Liganden mit zwei benachbarten Bindungsstellen .....	40
3.2. Komplexe mit 3d-Metallionen.....	42
3.2.1. Kupfer- und Zinkkomplexe .....	42
3.2.1.4. <i>PCET</i> -Reaktion .....	49
3.2.2. Kobalt- und Eisenkomplexe .....	54
3.3. Nachweis und Quantifizierung der Reduktionsprodukte der elektro-katalytischen CO <sub>2</sub> -Reduktion.....	59
3.3.1. Ein einfacher Nachweis von CO mittels modifizierten Myoglobin-Test .....	59
3.3.2. Nachweis von CO und H <sub>2</sub> mittels der Gaschromatographie (GC) .....	59
3.3.3. Quantifizierung von Formaldehyd und Ameisensäure über die Stichprobe mit Chromotropsäure.....	60
3.3.4. <i>CPE</i> -Experimente in deuterierten Lösungsmitteln.....	61
3.3.5. IR-SEC-Experimente in MeCN unter CO <sub>2</sub> -Atmosphäre.....	61
3.4. Elektrokatalytische CO <sub>2</sub> -Reduktion.....	62
3.4.1. Kobalt- und Eisenkomplexe .....	62
3.5. Rheniumkomplexe .....	66



3.5.1. Synthese und Charakterisierung .....	66
3.5.2. Optische Spektroskopie.....	68
3.5.3. Elektrochemische Charakterisierung .....	70
3.5.4. CO <sub>2</sub> -Reduktionskatalysatoren der ersten Generation .....	81
3.5.5. CO <sub>2</sub> -Reduktionskatalysatoren der zweiten Generation: Unterdrückung der unproduktiven NH-Bindungsspaltung .....	88
3.5.6. Ausblick auf Rheniumkomplexe der dritten Generation .....	93
4. Zusammenfassung und Ausblick.....	95
5. Experimentelles .....	98
5.1. Allgemeine Erörterungen .....	98
5.2. Ligandsynthesen.....	100
5.2.1. Synthese von 5- <i>tert</i> -Butyl-2-(ethoxymethoxy)-1,3-(dipinacolboron-2-yl)benzol ( <b>2</b> ).....	100
5.2.2. Synthese der geschützten Ligandvorstufen <b>4a-c</b> .....	100
5.2.3. Synthese von 4- <i>tert</i> -Butyl-2,6-di(6-(1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin-2-yl)phenol ( <b>HL<sup>a</sup></b> ): .....	102
5.2.4. Synthese von 4- <i>tert</i> -Butyl-2,6-di(6-(1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)pyridin-2-yl)phenol ( <b>HL<sup>b</sup></b> ) .....	103
5.2.5. Synthese von 4- <i>tert</i> -Butyl-2,6-di(6-(1-(methyl)1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)pyridin-2-yl)phenol ( <b>HL<sup>c</sup></b> ).....	104
5.2.6. Synthese der Ligandvorstufen <b>6a-c</b> .....	104
5.2.7. Synthese von 8-(Hydroxy)-2,7-bis(6-(1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin-2-yl)1-naphthol ( <b>H<sub>2</sub>L<sup>d</sup></b> ).....	106
5.2.8. Synthese von 8-(Hydroxy)-2,7-bis(6-(1-(methyl)1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)pyridin-2-yl)1-naphthol ( <b>H<sub>2</sub>L<sup>f</sup></b> ) .....	107
5.3. Komplexsynthesen .....	107
5.3.1. Synthese der Zinkkomplexe <b>I</b> , <b>II</b> und <b>III</b> .....	107
5.3.2. Synthese der Kupferkomplexe <b>IV</b> , <b>V</b> und <b>VI</b> .....	109
5.3.3. Synthese der Rheniumkomplexe <b>VII</b> , <b>VIII</b> und <b>IX</b> .....	110
5.3.4. Synthese der Kobaltkomplexe <b>X</b> und <b>XI</b> .....	111
5.3.5. Synthese der Eisenkomplexe <b>XII</b> , <b>XIII</b> und <b>XIV</b> .....	111
5.4. Experimentelle Angaben .....	112
5.4.1. IR-SEC-Messungen .....	112
5.4.2. CPE-Experimente zur CO <sub>2</sub> -Reduktion .....	112
5.5. Kristallographische Daten .....	114



6. Anhang .....	117
6.1. Ergänzende Abbildungen und Diskussionen .....	117
6.1.1. Diskussion der katalytischen Aktivität von <b>VII</b> und <b>VIII</b> bezüglich einer Auftragung von $i_c/i_p$ gegen $v^{-1/2}$ .....	125
6.2. Abkürzungsverzeichnis .....	127
6.3. Übersicht über alle nummerierten Verbindungen .....	130
7. Wissenschaftliche Beiträge .....	132
8. Literaturverzeichnis .....	133