

SolTech

Ivana Ivanović-Burmazović, Department of Chemistry and Pharmacy, University of Erlangen-Nürnberg

Englisch

- **Mechanistic and Bioinorganic Chemistry Approach for Solar Technologies**

The emphasis of our research is on the action of the transition metal centers, through desired (re)activity, and their functional application. The general goal of our bioinorganic chemistry approach is elucidation of the metal-tuned redox processes of (bio)catalytic relevance at the molecular level. In the focus is the activation of small molecules (e.g. superoxide radical anion (O_2^-), nitric oxide (NO), peroxyxynitrite ($ONOO^-$), hydrogen sulfide (H_2S), carbon dioxide (CO_2)) by redox-active metal complexes, which besides consequences in biological systems can find application in bio-inspired catalysis and biotechnology. We explore reaction mechanisms and a wide range of intermolecular interactions in solutions (weak secondary interactions and host-guest chemistry in solution, multiple proton-coupled electron transfer processes, interactions with solvent molecules, solvent exchange processes, stabilization of reactive species via electrostatic interaction in ionic liquids etc.) to understand elementary reaction steps of complex bioinorganic processes and design efficient enzyme mimetics and redox catalysts for industrial, environmental and biomedical application. The approach is to rationally design metal complexes and supramolecular structures with desirable stability and reactivity based on understanding of their kinetic, thermodynamic, redox and mechanistic behavior.

Above-mentioned principles we apply in order to uncover the fundamental aspects and tune the kinetics of the inner- and outer-sphere electron transfer reactions behind photo- and electro-catalytic processes.

- **From Building Blocks for Photosensitizers to Redox Catalysts**

As inspired by nature, for efficient solar energy conversion we need both photosensitizers and efficient redox catalysts. With our research we seek to address both aspects by synthesizing:

- Ruthenium based photosensitizers through application of redox active ligand building blocks that are capable to form one-, two- and three-dimensional metal organic framework (MOF) like structures, and
- Nickel, Cobalt and Manganese based complexes that can function as water oxidation catalysts as well as water and CO₂ reduction catalysts.

Deutsch

- **Mechanistischer und Bioorganischer Ansatz für Solartechnologien**

Der Schwerpunkt unserer Forschung liegt auf der Synthese und der funktionellen Anwendung von Übergangsmetall-basierten Komplexen hinsichtlich ihrer gewünschten Aktivität, Reaktivität und Wirkung. Das allgemeine Ziel unserer bioorganischen Betrachtungsweise ist die Aufklärung Metall-beeinflusster Redoxprozesse (bio)katalytischer Relevanz auf molekularer Ebene. Im Fokus steht die Aktivierung kleiner Moleküle (z.B. Superoxid Radikal Anion (O₂⁻), Stickstoffmonoxid (NO), Peroxynitrit (ONOO⁻), Schwefelwasserstoff (H₂S), Kohlenstoffdioxid (CO₂)) mittels redoxaktiver Metallkomplexe, welche neben der Funktion in biologischen Systemen auch Anwendung in bio-inspirierter Katalyse und Biotechnologie finden. Wir erforschen Reaktionsmechanismen und einen weiten Bereich intermolekularer Wechselwirkungen in Lösung (schwache sekundäre Wechselwirkungen und *host-guest* Chemie, protonengekoppelte Elektronentransferprozesse, Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen, Lösungsmittelaustauschprozesse, Stabilisierung reaktiver Intermediate durch elektrostatische Wechselwirkungen in ionischen Flüssigkeiten etc.) um elementare Reaktionsschritte komplexer bioorganischer Prozesse zu verstehen und um effiziente Enzymmimetika und Redoxkatalysatoren für industrielle, umwelttechnische und biomedizinische Anwendungen zu entwickeln. Unser Ansatz ist der rationale Entwurf von Metallkomplexen und supramolekularen Strukturen mit wünschenswerter Stabilität und Reaktivität, basierend auf dem Verständnis ihres kinetischen, thermodynamischen, mechanistischen und redox-Verhaltens.

Wir werden die oben genannten Prinzipien anwenden um die grundlegenden Aspekte photo- und elektrokatalytischer Prozesse aufzudecken und um deren zugrunde liegende Kinetik von *inner-* und *outer-sphere* Elektronentransferprozessen zu modifizieren.

- **Fundamentale Synthese Bausteine für Photosensibilisatoren bis zur Redox Katalyse**

In Anlehnung an natürliche Systeme sind für eine effiziente Nutzung von Sonnenlicht als Energiequelle sowohl Photosensibilisatoren und leistungsstarke Redoxkatalysatoren notwendig. In unserer Forschung wollen wir beide Aspekte kombinieren mittels der Synthese von:

- Ruthenium-basierten Photosensibilisatoren mithilfe redoxaktiver Ligandbausteine, welche in der Lage sind, ein- und mehrdimensionale *metal-organic frameworks (MOFs)* zu bilden und

- Nickel-, Cobalt- und Mangan-basierten Komplexen als potentielle wasseroxidierende und CO₂-reduzierende Katalysatoren.

Publikationen:

Mal, S. S.; Tröppner, O.; Ivanović-Burmazović, I.; Burger, P. (2013): Tetraalkylphosphonium Decavanadates: Synthesis, Structures, and Solution Properties, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (10-11), 1960–1967.

Walters, J. C.; Troeppner, O.; Ivanović-Burmazović, I.; Tejel, C.; Pilar del Río, M.; Reek, J. N. H.; de Bruin, B. (2012): Stereospecific Carbene Polymerisation with Oxygenated Rh(diene) Species, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 51, 5157–5161.

Hoffmann, A.; Citek, C.; Binder, S.; Goos, A.; Rübhausen, M.; Troeppner, O.; Ivanović-Burmazović, I.; Wasinger, E. C.; Stack, T. D. P.; Herres-Pawlis, S. (2013): Catalytic Phenol Hydroxylation with Dioxygen: Extension of the Tyrosinase Mechanism Beyond the Protein Matrix, *Angew. Chem., Int. Ed.*, *coming soon*.

Albertí, F. M.; Zielinski, W.; Cerdà, M. M.; Miguel, P. J. S.; Troeppner, O.; Ivanović-Burmazović, I.; Lippert, B. (2013): Stepwise Coordination of Pt^{II}-180° and Pd^{II}-90° Metal Fragments to the Purine Nucleobase 9-Methylhypoxanthine Affords a Closed Octadecanuclear Pt₆Pd₁₂ Cluster., *Chem. Eur. J.*, DOI: 10.1002/chem.201300446.

**Bio-inspired CO₂ Reduction coupled to
Water Oxidation and H₂S Removal:
Turning Pollutants into Valuable Materials**

