

This thesis is focused on the development of homogeneous photocatalytic systems for the visible-light-driven CO₂ reduction. This reaction allows to tackle simultaneously two important issues, reducing anthropogenic CO₂ emissions and replacement of fossil fuels with a secure, clean and sustainable energy such as sunlight. Carbon dioxide is reduced through proton-coupled electron transfer reactions in the presence of a photosensitizer and a CO₂-reduction catalyst. In this work, cyclometalated Ir(III), Ru(II) polypyridine and heteroleptic Cu(I) complexes were used as photosensitizers due to their exceptional photochemical properties. Ruthenium-based complexes were developed and used as catalysts to drive the selective photoreduction of CO₂ to HCOOH, considered an important energy carrier. In addition, efficient photocatalytic systems featuring iron-based catalysts were developed for a selective CO₂-to-CO transformation. Mechanistic investigations, by using *in situ* spectroscopic techniques, allowed us to detect key reaction intermediates in solution. Accordingly, in each case, a plausible catalytic cycle for the photochemical reduction of CO₂ has been proposed.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der homogenen, photokatalytischen, lichtinduzierten Reduktion von CO₂. Diese Anwendung erlaubt sowohl eine Senkung der CO₂-Emission als auch die Substitution von fossilen Energieträgern mit sauberer Energie aus Sonnenlicht. Die chemische Reduktion von CO₂ läuft via einen Protonen gekoppelten Elektronentransfer in Anwesenheit eines Photosensitizers und einen dementsprechenden Katalysator ab. Auf Grund ihrer bestimmten photochemischen Eigenschaften wurden in dieser Arbeit Ir(III)-, Ru(II)- und heteroleptische Cu(I)-Komplexe mit bidentaten C-N-, N-N- und P-P-Liganden verwendet. Verschiedene Ruthenium-Komplexe wurden entwickelt, um CO₂ selektiv zur Ameisensäure zu reduzieren, welche einen wichtigen Energieträger darstellt. Zusätzlich beinhaltet diese Arbeit die Entwicklung weiterer Systeme mit Eisen-Katalysatoren für die selektive Reduktion von CO₂ zu CO. Mechanistische Studien mit Hilfe von spektroskopischen *in situ* Techniken erlaubten es, die jeweilige aktive Spezies der Katalysatoren zu identifizieren und plausible Katalysezyklen vorzuschlagen.