

# Photochemisches Schicksal: Der erste Schritt bestimmt die Effizienz der H<sub>2</sub>-Bildung mit einem supramolekularen Photokatalysator\*\*

Stefanie Tschierlei, Michael Karnahl, Martin Presselt, Benjamin Dietzek, Julien Guthmüller, Leticia González, Michael Schmitt, Sven Rau\* und Jürgen Popp\*

Professor Dirk Walther zum 70. Geburtstag gewidmet

Eine vielversprechende Lösung der drohenden Energiekrise könnte die photokatalytische Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff mittels Sonnenlicht sein.<sup>[1–3]</sup> Jedoch sind bislang keine großtechnischen Verfahren bekannt, die sich des Sonnenlichts als Triebkraft für die Wasserspaltung bedienen. Jedes grüne Blatt dagegen realisiert die photokatalytische Spaltung von Wasser bei Raumtemperatur und geringen Lichtintensitäten – ein Vorbild, an dem es sich zu orientieren gilt.<sup>[1]</sup> In den letzten 20 Jahren gelang es, detaillierte Informationen über die Struktur und die Funktion des molekularen Blattapparates und seiner Untereinheiten, die diese Leistung erst ermöglichen, zu erhalten.<sup>[4–9]</sup> Darauf basierend ist die Entwicklung von künstlichen photochemischen molekularen Funktionseinheiten (photochemical molecular devices, PMDs), in denen ein photoredoxaktives Zentrum über eine redoxaktive Brücke mit einem Reaktionszentrum verbunden ist, möglich geworden.<sup>[1,10–13]</sup> Im Unterschied zu den intensiv untersuchten intermolekularen Systemen<sup>[10,14]</sup> ist

es innerhalb dieser intramolekularen Katalysatoren erstmals möglich, das Wechselspiel der photochemischen Prozesse mit den ablaufenden katalytischen Umsetzungen im Detail spektroskopisch zu untersuchen. Strategien für den Entwurf von PMDs werden dabei von der Beantwortung der Frage geleitet, wie die photoangeregten elektronischen Zustände die katalytische Aktivität beeinflussen. Alle bisherigen Ansätze gehen davon aus, dass die Katalyseeffizienz maßgeblich durch die Elektronenspeicherkapazität des PMD-Brückenliganden bestimmt wird.<sup>[15,16]</sup> In dieser Arbeit wird diese Annahme am Beispiel des intramolekularen H<sub>2</sub>-bildenden Photokatalysators [(tbbpy)<sub>2</sub>Ru(tpphz)PdCl<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**RuPd**, Abbildung 1a mit tbbpy = 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin, tpphz = Tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazin) hinterfragt.<sup>[15]</sup> Bisherige Untersuchungen ergaben, dass MLCT-Anregung von **RuPd** zu einem angeregten Ladungstransfer(CT)-Zustand führt, der sowohl auf den terminalen Liganden tbbpy als auch auf dem Brückenliganden tpphz lokalisiert ist.<sup>[17]</sup> Hier untersuchen wir, wie die katalytische Effizienz mit der Lokalisierung des ersten angeregten Zustands verknüpft ist.

Die photokatalytisch erzeugte Wasserstoffmenge wurde in Abhängigkeit der verwendeten Laserwellenlängen gemessen (siehe Hintergrundinformationen). Das daraus resultierende TON-Spektrum, TON( $\lambda$ ) (TON = Turnoverzahl), ist mit dem MLCT-Absorptionsspektrum und den mit TDDFT (zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie) berechneten Oszillatorstärken von **RuPd** in Abbildung 1b dargestellt. Die maximale TON von 161 wird in der Nähe des Extinktionsmaximums bei 458 nm erreicht (Abbildung 1b). Diese im Vergleich zu früheren Untersuchungen wesentlich gesteigerte TON beruht vor allem auf dem Zusatz von 10 Vol.-% H<sub>2</sub>O. Diese Wasseraktivierung kann möglicherweise auf eine veränderte Lösungsmittelpolarität, eine erhöhte Protonenbeweglichkeit oder eine Beteiligung von Wassermolekülen als Liganden am Palladiumzentrum zurückgeführt werden. Bei weiteren Anregungsenergien nehmen die TON-Werte entsprechend dem Absorptionsspektrum ab. Ein ähnliches Verhalten wurde vor kurzem für die heterogene photokatalytische Wasserstoffbildung mit graphitischem C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) beobachtet, bei der die katalytische Aktivität streng dem Absorptionsspektrum folgt.<sup>[18,19]</sup> Für den supramolekularen Katalysator **RuPd** zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede zwischen dem Absorptionsspektrum und der TON( $\lambda$ ): Der Extinktionskoeffizient fällt im Bereich von 450 bis 550 nm viel steiler ab als die entsprechende TON, was die Vermutung nahelegt, dass die Absorption von Photonen unterschiedli-

[\*] S. Tschierlei,<sup>[†]</sup> Dr. M. Presselt, Dr. B. Dietzek, Dr. J. Guthmüller, Prof. Dr. L. González, Dr. M. Schmitt, Prof. Dr. J. Popp  
Friedrich-Schiller-Universität, Institut für Physikalische Chemie  
Helmholtzweg 4, 07743 Jena (Deutschland)  
Fax: (+49) 3641-948-302  
E-Mail: juergen.popp@uni-jena.de

M. Karnahl,<sup>[‡]</sup> Prof. Dr. S. Rau  
Friedrich-Schiller-Universität  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
August-Bebel-Straße 2, 07743 Jena (Deutschland)

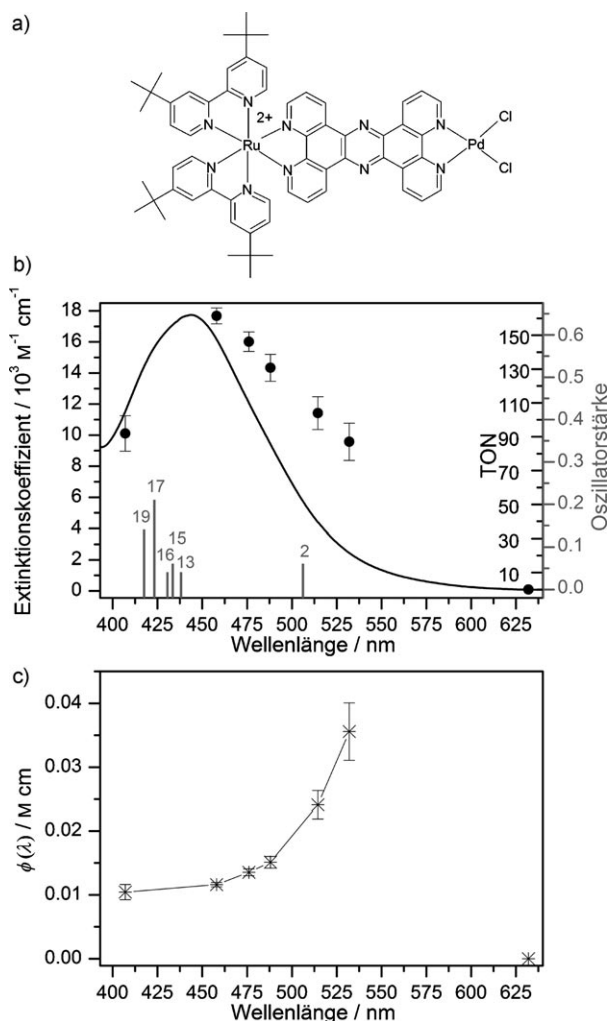
Dr. B. Dietzek, Prof. Dr. J. Popp  
Institut für Photonische Technologien e.V.  
Albert-Einstein-Straße 9, 07745 Jena (Deutschland)

Prof. Dr. S. Rau  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Department  
Chemie und Pharmazie, Institut für Anorganische Chemie  
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)  
Fax: (+49) 9131-852-7367  
E-Mail: sven.rau@chemie.uni-erlangen.de

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu dieser Arbeit beigetragen.

[\*\*] Korrespondenz zur Synthese und Katalyse kann an Professor Rau und Korrespondenz bezüglich der Raman-Spektren kann an Professor Popp gerichtet werden. Dem Thüringer Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur (B 514-09049) wird gedankt. B.D. dankt dem FCI für die finanzielle Unterstützung. S.R. und M.K. danken der DFG und der Universität Jena. J.G. dankt der Carl-Zeiss-Stiftung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200906595> zu finden.



**Abbildung 1.** a) Molekülstruktur von **RuPd**. b) Absorptionsspektrum von **RuPd** in Acetonitril (—), TON-Spektrum (●) und berechnete Oszillatorstärken der  $S_n$ -Zustände (grau). c) Wirkungsgradspektrum  $\phi(\lambda)$  der Photon-zu-Wasserstoff-Umwandlung des photokatalytischen Prozesses, berechnet aus dem Verhältnis der TON-Werte zum Extinktionskoeffizienten und normiert auf einen konstanten Photonenfluss.

cher Wellenlänge zu unterschiedlicher katalytischer Aktivität führt. Zur Beantwortung dieser zentralen Frage wurden die TON-Werte unter Berücksichtigung des molaren Extinktionskoeffizienten von **RuPd** in ein Wirkungsgradspektrum  $\phi(\lambda)$  der Katalyse umgewandelt, das sich aus dem Verhältnis der TON-Werte zu den Extinktionswerten, normiert auf einen konstanten Photonenfluss, ergibt (Abbildung 1c und Hintergrundinformationen).

Abbildung 1c zeigt, dass  $\phi(\lambda)$  bei größer werdenden Wellenlängen im Bereich von 400 bis 530 nm kontinuierlich ansteigt. Der Wert  $\phi(630 \text{ nm}) = 0$  zeigt, dass in diesem Bereich keine Photonen mehr absorbiert werden, die zu einer katalytischen Umsetzung führen.

Das Wirkungsgradspektrum  $\phi(\lambda)$  (Abbildung 1c) beweist, dass die Extinktion nicht mit der TON( $\lambda$ ) (Abbildung 1b) korreliert. So führt die Absorption von Photonen höherer Wellenlänge zu einer höheren katalytischen Effizienz als die

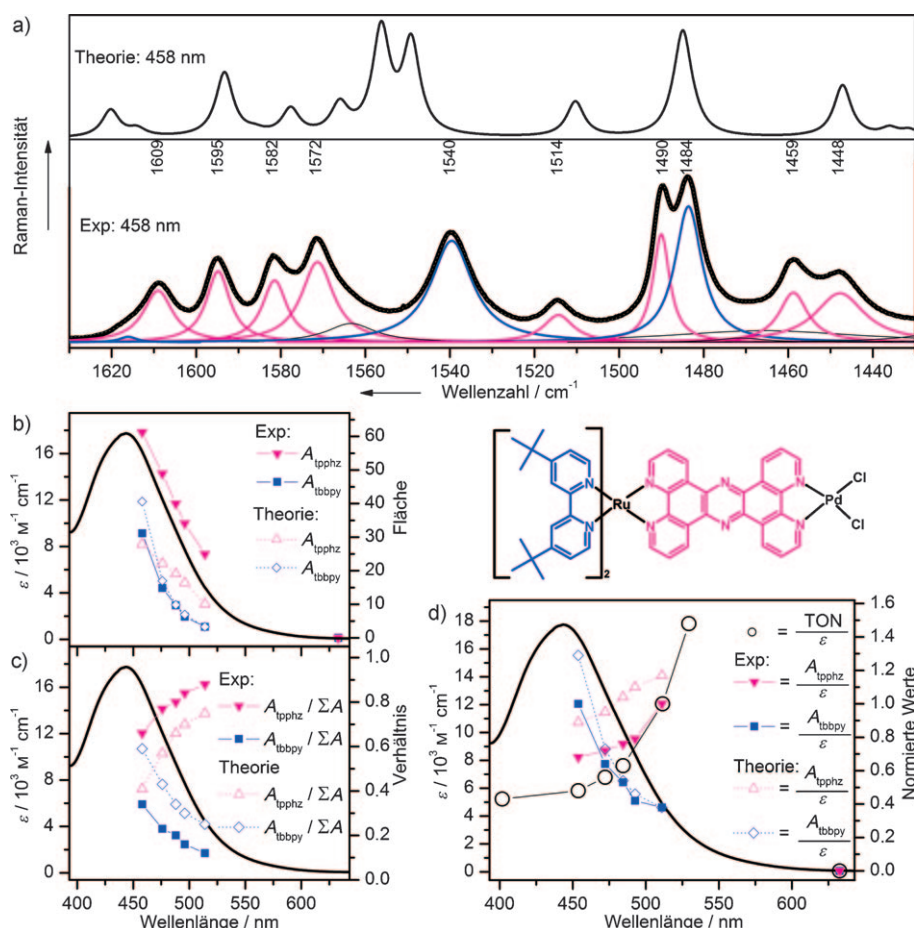
von Photonen niedriger Wellenlänge. Da das Absorptionsspektrum bei höheren Wellenlängen jedoch einen geringeren Absorptionsquerschnitt aufweist als bei niedrigeren Wellenlängen, führt dies zu der beobachteten Diskrepanz zwischen  $\phi(\lambda)$  und TON( $\lambda$ ).

Hinsichtlich der spektralen Abhängigkeit der Wasserstoffproduktion zeigt die vorliegende Studie, dass die Anregung von **RuPd** bei kleineren Wellenlängen zu einer höheren integrierten Wasserstoffbildung führt als z.B. eine Anregung bei 514 nm. Jedoch weist der Wirkungsgrad  $\phi(\lambda)$  einen umgekehrten Trend auf (Abbildung 1c). Um den Mechanismus aufzuklären, der dem Wirkungsgradspektrum  $\phi(\lambda)$  zugrunde liegt, wurde der initiale Startpunkt, d.h. die Franck-Condon-Region der photochemischen Reaktion, mittels Resonanz-Raman(RR)-Spektroskopie charakterisiert. RR-Spektren werden von Normalmoden dominiert, die charakteristisch für die Geometrieänderung des Moleküls sind, die den elektronischen Übergang begleiten, d.h. Franck-Condon-aktiv sind.<sup>[20]</sup>

Für eine quantitative Analyse wurden die RR-Spektren auf die Lösungsmittelbande bei  $1375 \text{ cm}^{-1}$  normiert und mittels Lorentz-Funktionen entfaltet. Die Bandenzuordnung basiert auf den RR-Spektren des Komplexes  $[(\text{tbbpy})_3\text{Ru}]^{2+}$  und auf DFT- bzw. TDDFT-Rechnungen (Abbildung 2a).<sup>[17]</sup> Die durch diese Entfaltung möglich gewordene quantitative Zuordnung der Moden zu den entsprechenden Liganden ist in Abbildung 2a dargestellt. In Abbildung 2b ist die Fläche der Moden der verschiedenen Liganden, normiert auf die Gesamtfläche aller Moden, als Funktion der Anregungswellenlänge dargestellt. Diese Analyse macht deutlich, dass sich bei zunehmend bathochromen Anregungswellenlängen die Lokalisierung des ersten angeregten Zustands von den terminalen tbbpy-Liganden auf den tp-phz-Brückenliganden verschiebt. Dieses Ergebnis wird durch die mit TDDFT berechneten RR-Spektren bestätigt (Abbildung 2 und Hintergrundinformationen).

Ein Vergleich der Lokalisierung des ersten photoangeregten Zustands mit dem Wirkungsgradspektrum  $\phi(\lambda)$  (Abbildung 2d) macht deutlich, dass beide Kurvenverläufe dem gleichen Trend folgen, d.h., mit zunehmender Anregungswellenlänge steigt der Anteil des tp-phz-Liganden an der Lokalisierung des ersten angeregten Zustands simultan mit dem Wirkungsgrad (Abbildung 2d). Das weist auf die große Bedeutung der initialen Photoanregung für die Effizienz des Katalysators hin: Trotz des vergleichsweise langsamen Ru  $\rightarrow$  Pd-Elektronentransfers (einige 100 ps)<sup>[17]</sup> und der noch langsameren diffusionsbegrenzten Reduktion des ladungsgetrennten Zustands durch den Elektronendonator wird der Wirkungsgrad der Wasserstoffbildung zu einem großen Teil durch die Lokalisierung der initialen Anregung beeinflusst ( $< 10 \text{ fs}$ ). Für den Fall, dass der MLCT-Prozess ein Elektron zu einem der terminalen tbbpy-Liganden transferiert, wird die Wahrscheinlichkeit, dass diese Anregung zur Wasserstoffproduktion beitragen kann, signifikant gegenüber der direkten Anregung des Brückenliganden erniedrigt.

Dieses Ergebnis zeigt zukünftige Herausforderungen bei der Synthese von PMDs<sup>[2]</sup> auf: Der Franck-Condon-Punkt muss so gestaltet werden, dass schon der initiale Elektronentransferprozess in Richtung des katalytisch aktiven Zen-



**Abbildung 2.** a) Mit TDDFT berechnetes Resonanz-Raman(RR)-Spektrum und experimentelles RR-Spektrum (schwarz) von **RuPd**, normiert auf die Lösungsmittelbande von Acetonitril bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{Anregung}} = 458\text{ nm}$ ). Das RR-Spektrum wurde mit einer Summe aus Lorentz-Profilen entfaltet, um die Schwingungsmoden der zwei Liganden tbbpy (blau) und tpphz (magenta) zu bestimmen. Die gleiche Entfaltungsprozedur wurde für die Anregungswellenlängen 476, 488, 496 und 514 nm durchgeführt (siehe Hintergrundinformationen). b)–d) Absorptionsspektrum von **RuPd**: b) Fläche der RR-Banden des tbbpy- und tpphz-Liganden; c) Fläche der RR-Banden des tbbpy- und tpphz-Liganden, geteilt durch die Summe der Fläche der tbbpy- und tpphz-Moden; d) Korrelation der initialen Lokalisierung, d.h. die Fläche der RR-Banden von tpphz und tbbpy dividiert durch den Extinktionskoeffizienten mit dem Wirkungsgradspektrum  $\phi(\lambda)$ .

trums erfolgt. Hieraus resultiert die Bedeutung eines speziellen „Franck-Condon-Designs“; dieses muss mit den konventionellen Parametern wie der Elektronenspeicherfähigkeit des Brückenliganden,<sup>[21]</sup> den schnellen Elektronen- und Energiemigrationseigenschaften innerhalb eines supramolekularen Systems<sup>[13,22,23]</sup> und der Stabilität des katalytisch aktiven ladungstrennten Zustands einhergehen.

Basierend auf dem hier erstmalig nachgewiesenen direkten Zusammenhang zwischen der wellenlängenabhängigen Lokalisierung des ersten angeregten Zustands (in weniger als 10 fs) und der durch einen supramolekularen Photokatalysator gebildeten Wasserstoffmenge, ist ein Umdenken im allgemeinen Aufbaukonzept hinsichtlich der Berücksichtigung aller photoinduziert zugänglichen Zustände notwendig. Für einen aktiveren Photokatalysator sollte für alle Anregungswellenlängen ein Großteil der Lokalisierung des ersten angeregten Zustands auf dem Brückenliganden der PMDs

enden. Das heißt, dass die bisher verfolgten Ansätze zur Optimierung des Brückenliganden bezüglich dessen Elektronenspeicherkapazität dahingehend korrigiert werden müssen, dass auch die Wahl der terminalen Liganden für eine Optimierung der Katalyseeffizienz von entscheidender Bedeutung ist. Dabei sollte gewährleistet sein, dass der Franck-Condon-Punkt nicht auf den terminalen Liganden lokalisiert sein darf, d.h., optimale terminale Liganden sind nicht in der Lage, im elektronisch angeregten Zustand Elektronen aufzunehmen. Eine potenzielle Gruppe von Liganden die diese neu definierten Anforderungen mit der Stabilisierung von Ruthenium(II)-Zentren kombinieren, sind Bibenzimidazole, da sie keinen Anteil an der Lokalisierung des ersten angeregten Zustands haben.<sup>[24]</sup> Diese Beobachtung erinnert sehr an die Photosynthese, bei der ein schneller, gerichteter und hocheffizienter Energietransfer vor dem Elektronentransfer vom Reaktionszentrum erfolgt und somit konkurrierende Nebenreaktionen unterdrückt werden. Der Schlüssel, das ganze Potenzial lichtgetriebener molekularer Katalysatoren zu entfalten, liegt somit in der Beantwortung der Frage, wie die Vielzahl der initial bevölkerten MLCT-Zustände in hoher Effizienz zu nur einem reaktiven Zustand umgeformt werden können.

## Experimentelles

Technische Details zur RR-Spektroskopie können Lit. [21] entnommen werden. Informationen zur Detektion von Wasserstoff und zur Berechnung der RR-Spektren befinden sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 23. November 2009,  
veränderte Fassung am 14. Dezember 2009  
Online veröffentlicht am 21. April 2010

**Stichwörter:** Photokatalyse · Resonanz-Raman-Spektroskopie · Ruthenium · Wasserspaltung · Wasserstoff

- [1] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26–58.
- [2] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 52–67; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52–66.

- [3] K. Rangan, S. M. Arachchige, J. R. Brown, K. J. Brewer, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 410–419.
- [4] R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 849–871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 848–869.
- [5] H. Treutlein, K. Schulten, A. T. Brünger, M. Karplus, J. Deisenhofer, H. Michel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, 89, 75–79.
- [6] C. N. Hunter, R. V. Grondelle, J. D. Olsen, *Trends Biochem. Sci. (Pers. Ed.)* **1989**, 14, 72–76.
- [7] J. Deisenhofer, H. Michel, *Science* **1989**, 245, 1463–1473.
- [8] B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka, *Nature* **2005**, 438, 1040–1044.
- [9] W. Lubitz, E. J. Reijerse, J. Messinger, *Energy Environ. Sci.* **2008**, 1, 15–31.
- [10] E. Amouyal, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, 38, 249–276.
- [11] A. J. Esswein, D. G. Nocera, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4022–4047.
- [12] T. J. Meyer, *Nature* **2008**, 451, 778–779.
- [13] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 759–834.
- [14] J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **1977**, 1, 449–451.
- [15] S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Görls, W. Henry, J. G. Vos, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6361–6364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6215–6218.
- [16] R. Konduri, H. Ye, F. M. MacDonnell, S. Serroni, S. Campagna, K. Rajeshwar, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3317–3319; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3185–3187.
- [17] S. Tschierlei, M. Presselt, C. Kuhnt, A. Yartsev, T. Pascher, V. Sundström, M. Karnahl, M. Schwalbe, B. Schäfer, S. Rau, M. Schmitt, B. Dietzek, J. Popp, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 7678–7688.
- [18] H. Ozawa, M. Haga, K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4926–4927.
- [19] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 76–80.
- [20] W. R. Browne, J. J. McGarvey, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1696–1709.
- [21] S. Tschierlei, B. Dietzek, M. Karnahl, S. Rau, F. M. MacDonnell, M. Schmitt, J. Popp, *J. Raman Spectrosc.* **2008**, 39, 557–559.
- [22] C. Chiorboli, M. A. J. Rodgers, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 483–491.
- [23] J.-P. Sauvage, J. Collin, J. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. D. Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 993–1019.
- [24] B. Dietzek, W. Kiefer, J. Blumhoff, L. Böttcher, S. Rau, D. Walther, M. Schmitt, J. Popp, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5105–5115.