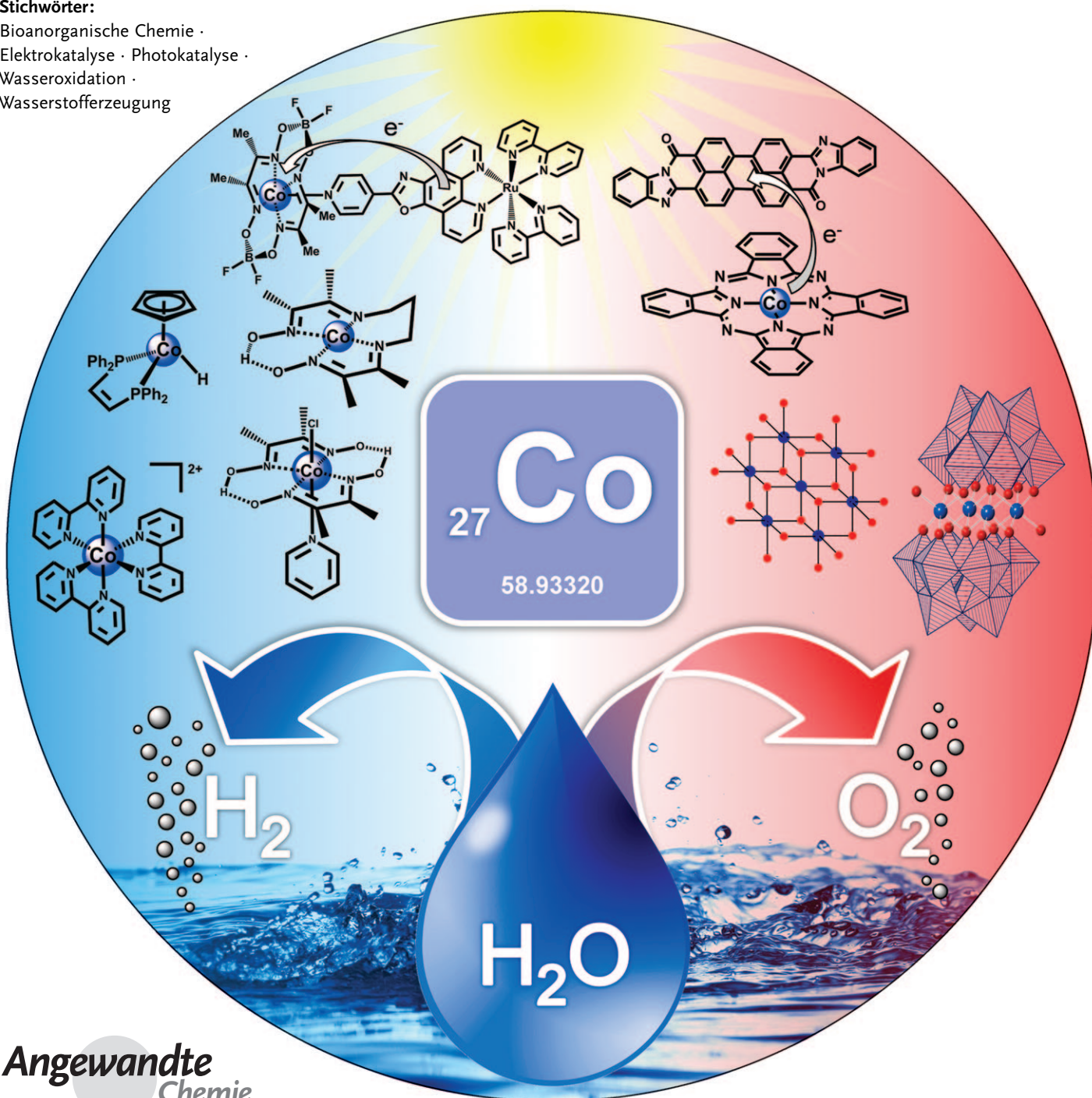


Wasserspaltung mit Cobalt

Vincent Artero,* Murielle Chavarot-Kerlidou und Marc Fontecave*

Stichwörter:

Bioanorganische Chemie ·
Elektrokatalyse · Photokatalyse ·
Wasseroxidation ·
Wasserstoffherzeugung



Die Energieversorgung der Zukunft kann nur durch grundlegende Neuerungen auf dem Gebiet billiger, nachhaltiger und effizienter Systeme zur Gewinnung und Speicherung von Energie aus erneuerbaren Quellen oder aus Sonnenlicht gesichert werden. Die Erzeugung von Wasserstoff, einem Brennstoff mit bemerkenswerten Eigenschaften, durch die Wasserspaltung mithilfe von Sonnenlicht ist in diesem Zusammenhang ein vielversprechender Ansatz. Während die aktiven Zentren von wasserspaltenden Enzymen – wie Hydrogenasen und Photosystem II – Eisen-, Nickel- und Manganionen enthalten, hat sich Cobalt in den vergangenen fünf Jahren als vielseitigstes unedles Metall bei der Entwicklung synthetischer Katalysatoren zur H_2 - und O_2 -Erzeugung durch Reduktion bzw. Oxidation von Wasser bewährt. Solche Katalysatoren lassen sich mit Photosensibilisatoren zu Systemen für die photokatalytische Wasserstoffherzeugung aus Wasser koppeln.

1. Einleitung

Nur wenige biologische Prozesse haben seitens der Bioanorganiker ein vergleichbares Interesse geweckt wie die Photosynthese. Mithilfe der Photosynthese gelingt es Bakterien, Algen und Pflanzen, Sonnenenergie für den Aufbau von Biomasse – und somit für ihr Wachstum – nutzbar zu machen. Seit Urzeiten diene diese Biomasse, beispielsweise in Form von Holz, dem Menschen als wichtigste Energiequelle. Heutzutage bilden fossile Brennstoffe die Grundlage der Weltwirtschaft – doch die Vorräte schrumpfen schnell, und ein Trend geht hin zur Entwicklung von Prozessen, die Biomasse in Biotreibstoffe umwandeln. Hier wiederum ist ein Konflikt mit der landwirtschaftlichen Lebensmittelproduktion vorprogrammiert. Die Photovoltaik erscheint heute als eine der aussichtsreichsten Energietechnologien, weil sie eine Möglichkeit bietet, Sonnenenergie in elektrische Leistung umzuwandeln. Wenn man bedenkt, dass die zur Erde gelangende Menge an Sonnenenergie den Energiebedarf der Menschheit um mehrere Größenordnungen übertrifft, so würden schon geringe Wirkungsgrade ausreichen, um einer drohenden Energiekrise erfolgreich zu begegnen.^[1] Ein entscheidender Punkt hierbei läge in der Energiespeicherung, da der weltweite Energiebedarf nicht mit der verfügbaren Sonneneinstrahlung synchron geht.^[2] Die Erzeugung von Wasserstoff durch Reduktion von Wasser in Elektrolysatoren ist zurzeit einer der bequemsten Wege zur dauerhaften Speicherung von elektrischer Energie, die aus erneuerbaren Quellen erhalten wurde. Nun ist die Elektrolyse aus technologischer Sicht ausgereift, die besten Verfahren (die Protonenaustauschmembranen nutzen) erfordern aber Platinkatalysatoren, um sowohl die Wasserstoffherzeugung [Gl. (1)] als auch die Wasseroxidation zu beschleunigen [Gl. (2)]. Platin ist selten und teuer, und sein Einsatz kann daher nicht als nachhaltig^[3] betrachtet werden. Somit ist eine tragfähige Wasserstoff-Wirtschaft erst nach der Entwicklung neuer, effizienter und robuster elektrokatalytischer Materialien aus reichlich vorhandenen Elementen zu verwirklichen. Die endliche Verfügbarkeit chemischer Elemente auf der Erde und die Entwicklung neuer Strategien, diese auf nachhaltige

Weise zu nutzen, sind zwei grundlegende Probleme. Das gilt nicht nur für Edelmetalle, sondern beispielsweise auch für Lithium und die Seltenerdelemente. Hierfür Lösungen zu finden, wird die Aufgabe eines neuen Wissenschaftsfelds sein, das sich vorrangig mit drei Themen beschäftigen wird: 1) Verringerung der erforderlichen Menge an aktiven Materialien; 2) billige und gut verfügbare Elemente als Ersatz für teure und seltene; 3) Entwicklung von Wiederverwendungsverfahren für alle diese Elemente.



Ein weiteres Ziel wäre es, Sonnenlicht direkt als Energiequelle für die Wasserspaltung zu nutzen und auf die zwischenzeitliche Erzeugung von Elektrizität zu verzichten. Dies würde eine direkte Umwandlung von Licht in chemische Energie bedeuten, wie sie auch in photosynthetisierenden Organismen abläuft. Bei einem solchen Prozess wird Licht genutzt, um Elektronen aus Wasser zu entfernen und dieses zu O_2 zu oxidieren.^[4] Die meisten Organismen verwenden diese photochemisch mobilisierten Elektronen für die Reduktion von atmosphärischem Kohlendioxid zur Bildung von Kohlenhydraten, Proteinen oder Lipiden – den Hauptbestandteilen ihrer Biomasse. Einige Mikroorganismen wie Cyanobakterien oder Mikroalgen sind unter bestimmten

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	7377
2. Cobaltkatalysatoren für die Wasserstoffherzeugung	7378
3. Cobalt in der photokatalytischen H_2 -Erzeugung	7388
4. Elektrodenmaterialien	7396
5. Cobaltkatalysatoren für die Wasseroxidation	7397
6. Zusammenfassung und Ausblick	7401

[*] Dr. V. Artero, Dr. M. Chavarot-Kerlidou, Prof. M. Fontecave
Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux
Université Joseph Fourier, Grenoble
CNRS, UMR 5249, CEA, DSV/IRTSV/LCBM, CEA-Grenoble, Bat K'
17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9 (Frankreich)
Fax: (+33) 4-3878-9124
E-Mail: vincent.artero@cea.fr
Prof. M. Fontecave
Collège de France
11 place Marcellin-Berthelot, 75005 Paris (Frankreich)
E-Mail: marc.fontecave@cea.fr

Bedingungen überdies in der Lage, auch Wasserstoff auf photosynthetischem Weg zu erzeugen.^[5–8] Das Forschungsgebiet der „künstlichen Photosynthese“ befasst sich mit der Aufklärung dieses biologischen Prozesses und seiner Übertragung auf synthetische molekulare Systeme, die ähnliche Funktionen erfüllen können.^[9–11] Darunter fällt auch die Wasserstofferzeugung aus Wasser mithilfe von Sonnenlicht, die photochemische Wasserspaltung [Gl. (3)]. Diese Reaktion ist thermodynamisch ungünstig: Für die Spaltung eines Wassermoleküls in H₂ und O₂ müssen 2.46 eV aufgewendet werden ($\Delta_r G^\circ = 238 \text{ kJ mol}^{-1}$). Diese Energie kann in Form von zwei Photonen aus dem sichtbaren (800 nm/1.56 eV bis 400 nm/3.12 eV) oder infraroten Bereich (bis 1014 nm/1.23 eV) des Sonnenspektrums aufgebracht werden. Mithilfe dieses photochemischen Prozesses wird Sonnenenergie in Form von H₂ gespeichert, durch dessen Oxidation wiederum 2.46 eV pro Molekül gewonnen werden.



Der natürliche Prozess läuft in drei Stufen ab: 1) Lichtabsorption und lokale Ladungstrennung an Chlorophyll-Einheiten in den Photosystemen I und II; 2) gekoppelte Übertragung von Protonen und Elektronen zwischen Redox-cofaktoren entlang der Photosynthesekette, die zur Ladungstrennung über einen größeren Abstand führt und die Ladungsrekombination verhindert; 3) katalytische Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Mehrelektronenprozesse an aktiven Zentren von Enzymen, etwa an den zweikernigen NiFe- und FeFe-Clustern in Hydrogenasen^[12] oder dem Sauerstoff entwickelnden CaMn₄-Zentrum (oxygen-evolving center, OEC) von Photosystem II (PSII).^[4]

Während die ersten beiden Schritte in den vergangenen zwanzig Jahren intensiv erforscht und auch in Übersichten umfassend erörtert worden sind,^[13–23] wurden bei der Entwicklung molekularer Katalysatoren für sowohl Wasserstoff- als auch Sauerstofferzeugung erst vor kurzem entscheidende Fortschritte erzielt. Zu erwähnen sind hier FeFe-,^[24] NiRu-,^[25–30] NiMn-^[31] und NiFe-Modelle^[25, 32–34] für die aktiven Zentren von Hydrogenasen sowie Mangan-^[35] und Rutheniumkatalysatoren,^[36–40] die ähnliche Funktionen erfüllen wie das OEC von PSII. Aktuelle Übersichten zu diesen Systemen sind verfügbar.^[24, 25, 41–44]

Cobalt spielt zwar in biologischen Wasserspaltungsprozessen keine Rolle, und es ist mit 20–30 ppm deutlich weniger häufig als Fe (6.3 %), Mn (0.1 %) oder Ni (90 ppm), doch wegen seiner Fähigkeit, die Reaktionen (1) und (2) zu katalysieren, wird es zunehmend beachtet. In diesem Aufsatz diskutieren wir aktuelle Fortschritte bei Entwurf, Charakterisierung und Bewertung molekularer Cobaltkatalysatoren. Wir werden zeigen, wie diese Katalysatoren mit Photosensibilisatoren zu Systemen für die photochemische H₂- oder O₂-Erzeugung kombiniert werden können. Außerdem stellen wir Methoden zum Vergleich der Leistungsfähigkeit solcher molekularer Katalysatoren vor, und wir beschreiben, wie durch Immobilisieren entsprechender Systeme auf leitfähigen Materialien Elektroden oder Photoelektroden erhalten werden können, die sich für photoelektrochemische Zellen (PEC-Zellen) zur Wasserstofferzeugung aus Wasser eignen. Abschließend werden wir auf Cobaltoxid-Materialien eingehen, die aussichtsreiche Katalysatoren für die Wasseroxidation sind.

2. Cobaltkatalysatoren für die Wasserstofferzeugung

Die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff [Gl. (1)] ist nur scheinbar eine leichte Aufgabe. Leider läuft diese Reaktion an den meisten Elektroden nur langsam ab (mit Ausnahme solcher aus Platin und anderen Edelmetallen), weil es sich um einen Mehrelektronenprozess handelt. Die Kombination eines billigen Standardelektrodenmaterials mit einer Koordinationsverbindung, welche die Reaktion bei einem nicht allzu hohen Potential katalysiert und dadurch das Aktivierungspotential senkt, bildet eine wichtige Alternative zum Einsatz von Platinelektroden.^[45]

Das Potenzial von Cobaltkatalysatoren in der H₂-Erzeugung wurde schon früh erkannt.^[46] Die meisten katalytisch wirksamen Systeme sind quadratisch-planar koordinierte Komplexe von (Pseudo-)Makrocyclen wie die Cobaltkomplexe **1** und **2**^[47] eines [14]Dien-N₄-Makrocyclus und die [14]Tetraen-N₄-Analoga **3–5**^[48] (Abbildung 1). Auch die wasserlöslichen Cobaltporphyrin-Derivate **6–8** (Abbildung 2)^[49] sind recht stabile Katalysatoren, sie neigen aber zur Abscheidung an der Elektrodenoberfläche. Das Cobaloxim [Co(dmgBF₂)₂(OH₂)₂] (**9**, Abbildung 3), ursprünglich als



Vincent Artero promovierte im Jahr 2000 an der Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) unter Anleitung von Prof. A. Proust mit einer Arbeit über metallorganische Polyoxometallat-Derivate. Nach einem Postdoktorat in Aachen bei Prof. U. Kölle wechselte er 2001 an das Labor für Chemie und Biologie der Metalle in Grenoble auf eine Stelle in der lebenswissenschaftlichen Abteilung der CEA. Seine Forschung konzentriert sich auf strukturelle und funktionelle Hydrogenasemodelle als Teil künstlicher Systeme für die photo- und elektrochemische Wasserstofferzeugung.



Murielle Chavarot-Kerlidou promovierte 1998 an der Université Joseph Fourier (Grenoble). Nach einem Postdoktorat in der Gruppe von Dr. Zoe Pikramenou an der University of Birmingham (Großbritannien) über lichtinduzierte supramolekulare Prozesse von lumineszierenden Metalloxydclodextrinen entwickelte sie zwei Jahre lang in der Gruppe von Marc Fontecave Rutheniumkatalysatoren mit chiralem Metallzentrum für enantioselektive Oxidationen. 2002 erhielt sie eine CNRS-Stelle an der Université Pierre et Marie Curie (Paris), wo sie neue Anwendungen für Arentricarbonylmetall-Komplexe erforschte. Im Jahr 2009 wechselte sie an das Labor für Chemie und Biologie der Metalle für Arbeiten zur photochemischen Wasserstofferzeugung.

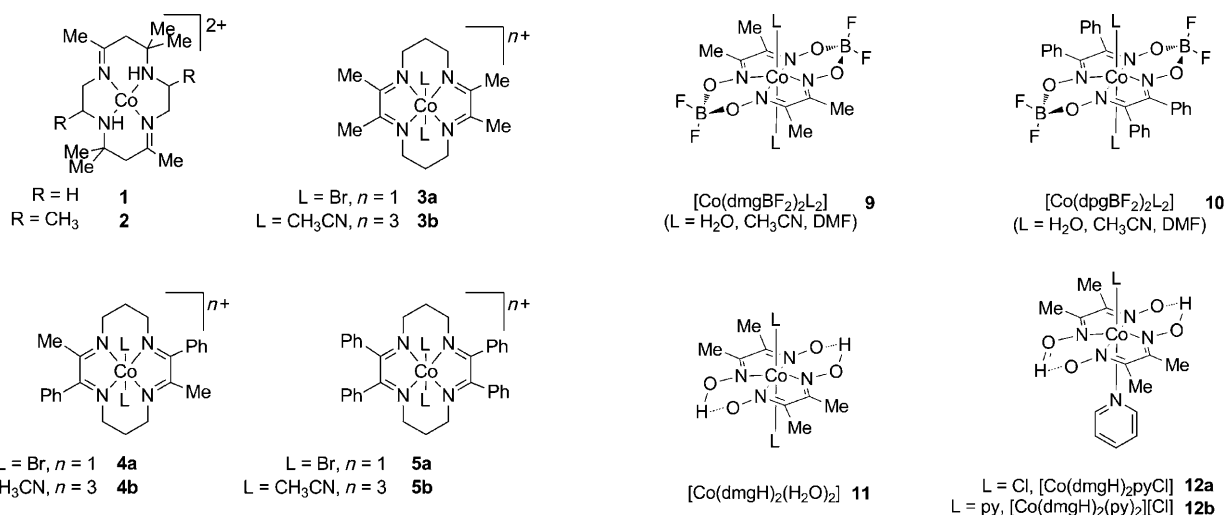


Abbildung 1. Strukturen von Cobaltkomplexen mit [14]Tetraen- N_4 - und [14]Dien- N_4 -Liganden.

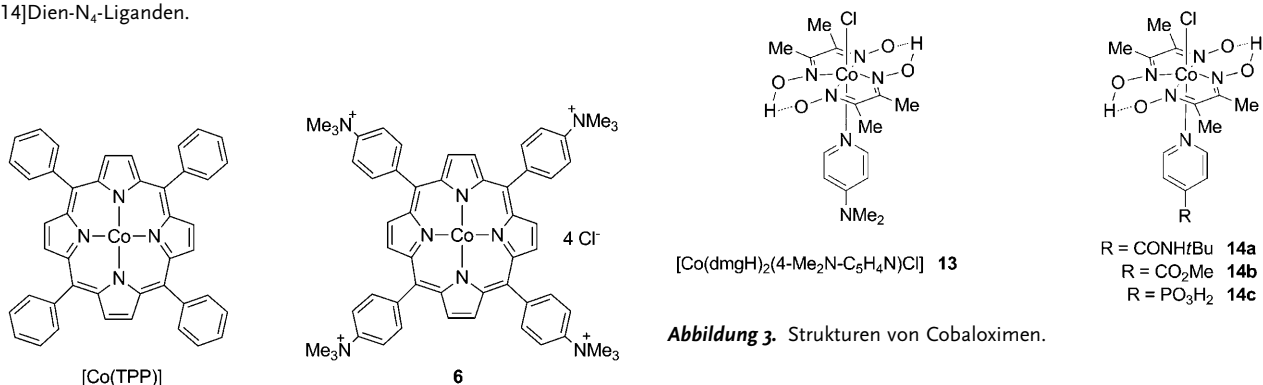


Abbildung 3. Strukturen von Cobaloximen.

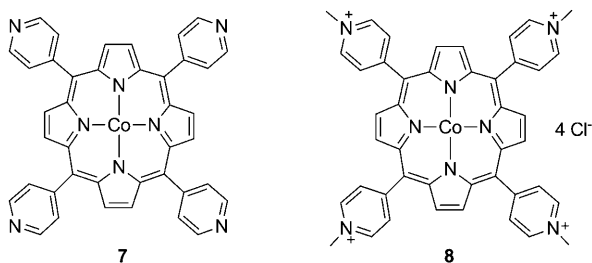
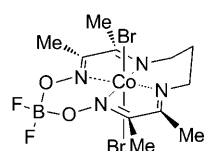


Abbildung 2. Strukturen von Cobalt-Porphyrin-Komplexen.

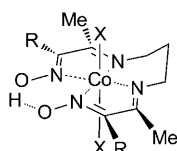


Marc Fontecave ist Mitglied der Französischen Akademie der Wissenschaften und seit 2008 Professor für Chemie biologischer Prozesse am Collège de France in Paris. Zuvor war er 20 Jahre lang Professor an der Universität Joseph Fourier in Grenoble, nachdem er an der Ecole Normale Supérieure in Paris promoviert hatte und am Karolinska-Institut in Stockholm als Postdoktorand tätig gewesen war. Zurzeit ist er Vorsitzender des Wissenschaftlichen Beirats der Stadt Paris. Seine Arbeitsgruppe untersucht Strukturen und Funktionen metallhaltiger biologischer Redoxsysteme, vor allem Eisen-Schwefel-Proteine, die an verschiedenen Stoffwechsel- und Biosyntheseprozessen beteiligt sind. Mithilfe chemischer Ansätze entwickelt er molekulare Katalysatoren nach biologischem Vorbild, zum Beispiel für die Wasserstoffherzeugung.

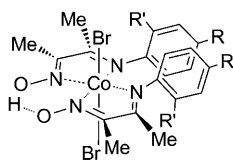
Vitamin-B₁₂-Modell entwickelt, erwies sich bald als wirksamer Katalysator für die Wasserstoffherzeugung in sauren wässrigen Lösungen, wenn reduzierende zweiwertige Metallsalze verfügbar waren.^[50] Kürzlich wurde eine Aktivität von **9** und den Cobaloxim-Derivaten **10–14a** (Abbildung 3) als Elektrokatalysatoren bei der H₂-Erzeugung in sauren nichtwässrigen Lösungen nachgewiesen; die benötigten Elektronen lieferte eine Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode.^[48,51–54] Daraufhin wurden auch die Iminoxim-Cobalt-Komplexe **15–21** (Abbildung 4) untersucht.^[55,56] Die Verbindungen **15–17** mit vierzähligen Liganden sind deutlich hydrolysebeständiger als Cobaloxim.^[55] In allen diesen Systemen stehen die axialen Koordinationsstellen für die Katalyse zur Verfügung. Oktaedrisch koordinierte Polypyridinderivate wie **22** (abgeleitet von $[Co(bipy)_3]^{2+}$) oder **23** mit zwei labilen Liganden in *cis*-Anordnung sind ebenfalls bekannt (Abbildung 5).^[57–61] Darüber hinaus wurden einige koordinativ gesättigte Verbindungen wie die oktaedrisch koordinierten Hexaminkomplexe **24–27** (Abbildung 6),^[62] darunter auch Sepulchrat-Derivate,^[62,63] und die Trisdioxim-Clathrochelat **28** und **29** (Abbildung 7)^[64] beschrieben. Als letzte Klasse wären noch Organometallverbindungen mit Cyclopentadienyl- (**30–33**)^[63,65,66] oder Diphosphanliganden (**34**)^[67,68] zu erwähnen (Abbildung 8). Wir werden nicht alle angesprochenen Beispiele abhandeln, sondern anhand ausgewählter Systeme die charakteristischen Eigenschaften vorstellen, die einer Aktivität bei der katalytischen H₂-Erzeugung zugrundeliegen.



[Co((do)₂BF₂)pnBr₂] **15**



R = Me, X = Br [Co(do)(doH)pnBr₂] **16**
R = H, X = Cl [Co(mo)(moH)pnCl₂] **17**

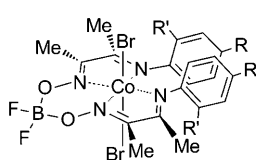


R = H, R' = H **18a**

R = OMe, R' = H **19a**

R = CH₂COOH, R' = H **20a**

R = H, R' = Ph **21a**



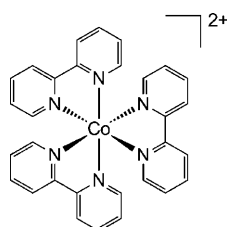
R = H, R' = H **18b**

R = OMe, R' = H **19b**

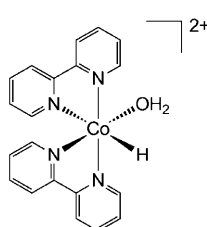
R = CH₂COOH, R' = H **20b**

R = H, R' = Ph **21b**

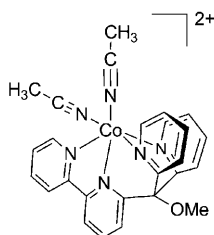
Abbildung 4. Strukturen von Cobalt-Diimindioxim-Verbindungen.



[Co(bipy)₃]²⁺



22

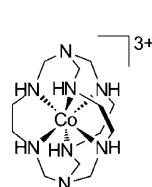


23

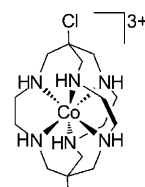
Abbildung 5. Strukturen von Cobalt-Polypyridin-Verbindungen.

2.1. Bewertung von Katalysatoren für die H₂-Erzeugung

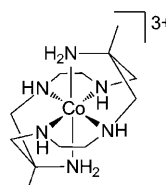
Molekulare Elektrokatalysatoren werden zurzeit in organischen oder wässrigen Lösungen getestet. Üblicherweise wird die Eignung zur elektrokatalytischen Erzeugung von Wasserstoff ermittelt, indem man Cyclovoltammogramme (CVs) eines Komplexes im jeweiligen Lösungsmittel in Gegenwart zunehmender Mengen einer Protonenquelle, etwa einer schwachen Säure, aufnimmt. Bei solchen Untersuchungen kommen gewöhnlich Elektroden aus Kohlenstoff, Gold oder Indiumzinnoxid (ITO) zum Einsatz. Die katalytische Wasserstoffherzeugung wird aus dem Auftreten einer irreversiblen Welle abgeleitet, die mit steigender Säurekonzentration intensiver wird. Analytisch wird die H₂-Entwicklung in einem Elektrolyseexperiment bestimmt, das coulometrisch verfolgt wird: Dazu verwendet man eine Lösung des



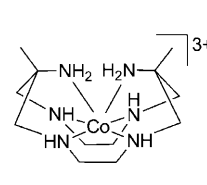
[Co(sep)]³⁺ **24**



[Co(diClisar)]³⁺ **25**

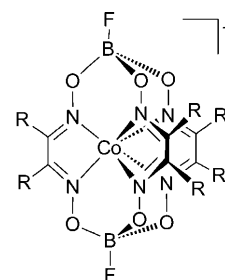


[Co(trans-diammac)]³⁺ **26**



[Co(cis-diammac)]³⁺ **27**

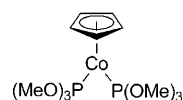
Abbildung 6. Strukturen von Hexaamino-Cobalt-Komplexen.



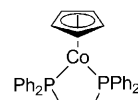
R = Ph, [Co(dpg)₃(BF₂)₂]⁺ **28**

R = Me, [Co(dmg)₃(BF₂)₂]⁺ **29**

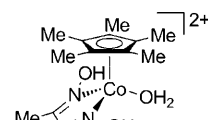
Abbildung 7. Strukturen von Cobalt-Tris(dioxim)-Clathrochelaten.



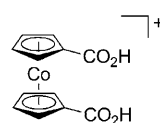
[CpCo(P(OMe)₃)₂] **30**



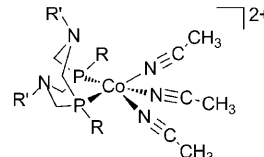
[CpCo(dppv)] **31**



[Cp*Co(dmgh₂)(H₂O)]²⁺ **32**



[Co(η⁵-C₅H₄CO₂H)₂]⁺ **33**



[Co(PR₂N^{R'}₂)(CH₃CN)₃]²⁺

34a R, R' = Ph

34b R = *t*Bu, R' = Ph

34c R = *t*Bu, R' = Bz

Abbildung 8. Strukturen von metallorganischen Cobaltkatalysatoren.
Bz = Benzyl.

Katalysatoren mit einem großen Überschuss an Säure, und das Elektrodenpotential wird konstant auf dem Wert der elektrokatalytischen Welle gehalten. Der freigesetzte Wasserstoff wird gaschromatographisch (GC) charakterisiert und in GC- oder volumetrischen Messungen quantifiziert. Durch solche Elektrolyseexperimente lassen sich auch langsame katalyti-

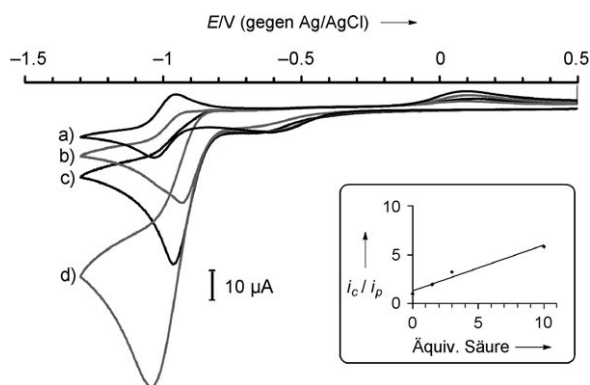


Abbildung 9. Cyclovoltammogramme von **12a** (1.0 mmol L^{-1}) in Gegenwart unterschiedlicher Mengen an Et_3NHCl (DMF, 0.1 mol L^{-1} $n\text{Bu}_4\text{N BF}_4$, Glaskohlenstoffelektrode, 100 mVs^{-1}): a) 0 Äquiv., b) 1.5 Äquiv., c) 3.0 Äquiv., d) 10 Äquiv. Potentiale gegen Ag/AgCl/NaCl 3 mol L^{-1} . Einschub: Auftragung des CCE gegen die Säurekonzentration.

sche Prozesse nachweisen, die in CV-Messungen aufgrund einer zu hohen Vorschubgeschwindigkeit nicht erkennbar waren.

Abbildung 9 zeigt Cyclovoltammogramme, die für das Cobaloxim $[\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}]$ (**12a**) in DMF an einer Glaskohlenstoffelektrode in Gegenwart unterschiedlicher Mengen an Triethylammoniumchlorid aufgenommen wurden.^[51] Der erste charakteristische Parameter, den diese Daten liefern, ist das Potential für die Reduktion von Et_3NH^+ zu H_2 . Allerdings geben manche Autoren hierbei die Lage des Maximums der elektrokatalytischen Welle an, andere dagegen beziehen sich auf das Einsetzen („onset“) dieser Welle oder auf deren Halbmaximumswert (Halbwellenpotential). In der Praxis führt dies zu Abweichungen bis 200 mV für ein und denselben Katalysator unter ähnlichen Bedingungen. Erschwerend kommt hinzu, dass die einzelnen Elektrokatalysatoren oft unter verschiedenen Bedingungen getestet werden (variierte Lösungsmittel, Protonenquellen, Säurekonzentrationen und Temperaturen) und dass das H^+/H_2 -Bezugspotential stark vom Lösungsmittel und vom pK_s -Wert der Protonenquelle abhängt. Somit verbietet sich in den meisten Fällen ein direkter Vergleich der Fähigkeit verschiedener Komplexe zur elektrokatalytischen Wasserstoffherzeugung allein anhand von angegebenen Messwerten. Diesem Problem lässt sich begegnen, indem man statt dessen die erforderlichen Überpotentiale vergleicht. Dieser Parameter ist definiert als die Differenz zwischen dem Potential, das angelegt werden muss, um mit einem System eine festgelegte Umsatzgeschwindigkeit zu erreichen, und dem theoretisch errechneten H^+/H_2 -Redoxpotential unter den Versuchsbedingungen.^[72] Somit erhält man ein Maß für den Energieaufwand, der betrieben werden muss, damit die Reaktion mit einer signifikanten Geschwindigkeit ablaufen kann.^[72–74] Dieses Maß steht in einer analogen Beziehung zur Aktivierungsenergie, wie es die Temperatur für homogene Reaktionen tut. Es entspricht dem Bruchteil an Energie, der bei der Reaktion verloren geht, und führt somit direkt zum Wirkungsgrad des Prozesses. Kürzlich haben wir ein vereinheitlichendes Verfahren vorgeschlagen, bei dem auf der

Grundlage des Halbwellenpotentials der elektrokatalytischen Welle das erforderliche Überpotential für einen Katalysator zuverlässig bestimmt werden kann. Diese neue Methode ermöglicht einen direkten Vergleich von Systemen, die unter variierenden Bedingungen sowie mit unterschiedlichen Säurekonzentrationen getestet wurden.^[72,75] Wir würden uns wünschen, dass dieses Verfahren bei der Charakterisierung neuer katalytischer Systeme berücksichtigt wird, bei der folgenden Betrachtung werden wir uns aber ausschließlich auf Überpotentialwerte berufen, die in den Originalbeiträgen angegeben wurden. Für das System in Abbildung 9 findet die elektrokatalytische Wasserstoffentwicklung bei -0.98 V gegen Ag/AgCl statt, was einem erforderlichen Überpotential von etwa 200 mV entspricht. Werte von 200–300 mV werden auch für die anderen Cobaloxim-Derivate **9–14** und die Dimindioxim-Cobalt-Komplexe **15–21** erhalten, die nach diesem Kriterium bislang die effizientesten Cobaltkatalysatoren für die H_2 -Entwicklung darstellen.

Der zweite charakteristische Parameter eines Katalysators ist seine Umsatzfrequenz („turnover frequency“, TOF). Weil der Strom an einer Elektrode mit der Zahl an Elektronen korreliert, die pro Sekunde mit den redoxaktiven Verbindungen in Lösung – in diesem Fall mit dem Katalysator – ausgetauscht werden, besteht eine direkte Beziehung zwischen der Umsatzfrequenz und dem cyclovoltametrisch gemessenen Katalysestrom. Die Umsatzfrequenz (eine Geschwindigkeitskonstante für einen Prozess pseudo-erster Ordnung) kann allerdings analytisch nur in Sonderfällen ermittelt werden.^[53,67,76] Numerische Simulationen von Cyclovoltammogrammen mithilfe von DigiSim, DigiElch^[77–82] oder ähnlichen Programmen gestatten es, kinetische Parameter abzuschätzen, aber nur wenn der Mechanismus der katalytischen Umsetzung bekannt ist.^[48,51,52] Beispielsweise wurde für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der H_2 -Entwicklung mit dem Katalysator **12** (Abbildung 9), die Protonierung eines Metallhydridkomplexes, eine Geschwindigkeitskonstante von $1.35 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ geschätzt. Daraus ergibt sich eine Umsatzfrequenz von 1350 s^{-1} bei einer Säurekonzentration von 0.1 mmol L^{-1} .

Alternativ kann das Verhältnis i_c/i_p von Katalysestrom i_c und Peakstrom i_p einer Einelektronenwelle des Katalysators – bezeichnet als „catalytic current enhancement“ (CCE) – stellvertretend für die Umsatzfrequenz betrachtet werden. Der Einschub in Abbildung 9 zeigt für das CCE bei geringen Säurekonzentrationen eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration der Protonenquelle, gleichbedeutend mit einer durch den Stofftransport begrenzten Geschwindigkeit der katalytischen Umsetzung.^[83] Zwar können auf der Grundlage von CCE keine Umsatzfrequenzen abgeschätzt werden, dieser Parameter ermöglicht es aber, Katalysatoren bei ähnlichen Säurekonzentrationen zu vergleichen, ohne ihre Wirkmechanismen zu kennen. Ein wichtiger Punkt hierbei ist, dass die Elektrolysegeschwindigkeit nicht mit der intrinsischen Umsatzfrequenz des Katalysators gleichgesetzt werden kann, weil der in solchen Experimenten gemessene Strom durch die Diffusion in den getrennten Kompartimenten der Elektrolysezelle begrenzt wird.

Schließlich muss ein Katalysator für praktische Anwendungen unter den Arbeitsbedingungen recht beständig sein,

um hohe Umsatzzahlen zu erzielen. Nach einem Elektrolyseexperiment lässt sich aus der eingesetzten Katalysatormenge und dem gemessenen Stromfluss durch die Reaktionszelle die Umsatzzahl leicht errechnen. Die Beständigkeit eines Katalysators drückt sich dabei in der Gesamtumsatzzahl vor der Desaktivierung aus. Weil die meisten solchen Elektrolyseexperimente bereits abgebrochen werden, bevor die Aktivität gänzlich erlischt, kann man aufgrund der vorliegenden Daten lediglich einen Mindestwert für die Beständigkeit angeben.

Ein weiterer nützlicher Parameter bei der Charakterisierung eines Systems ist der Faraday-Wirkungsgrad; auch dieser ist aus Elektrolyseexperimenten erhältlich, indem man die gesamte H₂-Menge durch die Hälfte der Ladung (mit der Einheit Faraday) teilt, die durch die Zelle geflossen ist. Der Faraday-Wirkungsgrad quantifiziert die Selektivität des Katalysators für die H₂-Entwicklung: Größere Abweichungen von eins zeigen an, dass beträchtliche Ladungsmengen für andere Prozesse als die H₂-Produktion aufgewendet wurden. Niedrige Umsatzzahlen gepaart mit geringen Faraday-Wirkungsgraden deuten auf eine reduktive Zersetzung des Ka-

Tabelle 1: Vergleich literaturbekannter Cobaltsysteme zur elektrokatalytischen H₂-Erzeugung.

Katalysator	Elektrode	Bedingungen Protonenquelle	Medium	CV Elektrokatalyse- potential	Angelegtes Potential	Elektrolyseexperimente TON (Zeitraum)	Faraday- Ausbeute	Lit.
1	Hg ^[b]	H ₂ O	0.1 mol L ⁻¹ KNO ₃ in H ₂ O/CH ₃ CN 2:1 oder H ₂ O		−1.6 V (SCE)	140 (18 h)	80 %	[47]
2	Hg ^[b]	H ₂ O	0.1 mol L ⁻¹ KNO ₃ in H ₂ O/CH ₃ CN 2:1 oder H ₂ O		−1.5 V (SCE)	164 (18 h)	80 %	[47]
3a/3b	GK ^[a]	TsOH·H ₂ O	CH ₃ CN	−0.35 bis −0.38 V (SCE)	−0.58 V (SCE)	5 (30 min)	90–100 %	[48]
4a/4b	GK ^[a]	HBF ₄ ·Et ₂ O	CH ₃ CN	−0.20 bis −0.25 V (SCE)	−0.48 V (SCE)	ca. 2 (30 min)	20–25 %	[48]
6, 7, 8	Hg ^[b]	wässrige CF ₃ COOH- Lösung (0.1 mol L ⁻¹)			−0.95 V (SCE)	0.65 (20 min)	> 90 %	[49]
9 (L = H ₂ O)	Graphit	Et ₃ NH BF ₄ 0.2 mol L ⁻¹	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂		−0.90 V (Ag/AgCl)	80 (17 h)	> 85 %	[51]
9 (L = CH ₃ CN)	Hg ^[b]	<i>p</i> -Cyananilinium (0.1 mol L ⁻¹)	CH ₃ CN	−0.34 V (Ag/AgCl); GK ^[a]	−0.5 V (Ag/AgCl)	46 (30 min)		[52]
9 (L = CH ₃ CN)	Hg ^[b]	CF ₃ COOH (0.1 mol L ⁻¹)	CH ₃ CN	−0.43 V (Ag/AgCl); GK ^[a]	−1.0 V (Ag/AgCl)	15 (1 h)		[52]
		CF ₃ COOH (0.1 mol L ⁻¹)	CH ₃ CN		−0.5 V (Ag/AgCl)	7 (1 h)		[52]
9 (L = CH ₃ CN)	Hg ^[b]	Et ₃ NHCl (0.1 mol L ⁻¹)	CH ₃ CN		−1.6 V (Ag/AgCl)	14 (1 h)		[52]
		Et ₃ NHCl (0.1 mol L ⁻¹)	CH ₃ CN		−1.0 V (Ag/AgCl)	3–4 (1 h)		[52]
9 (L = CH ₃ CN)	GK ^[a]	CF ₃ COOH (0.045 mol L ⁻¹)	CH ₃ CN	−0.55 V (SCE)	−0.72 V (SCE)	20 (1 h)	ca. 100 %	[53]
10	GK ^[a]	HCl·Et ₂ O (7.5 mmol L ⁻¹)	CH ₃ CN	−0.28 V (SCE)	−0.37 V (SCE)	11 (1 h)	90 %	[53]
12	Graphit	Et ₃ NH BF ₄ (0.2 mol L ⁻¹)	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂		−0.90 V (Ag/AgCl)	100 (2.5 h)	> 85 %	[51]
12–14	GK ^[a]	Et ₃ NHCl	DMF	−0.98 V (Ag/AgCl)				[51]
15	Graphit	<i>p</i> -Cyananilinium (0.3 mol L ⁻¹)	CH ₃ CN	−0.82 V (Fc ⁺ /Fc)	−0.82 V (Fc ⁺ /Fc)	20 (3 h)	100 %	[55]
16	Graphit	<i>p</i> -Cyananilinium (0.3 mol L ⁻¹)	CH ₃ CN	−0.78 V (Fc ⁺ /Fc)	−0.78 V (Fc ⁺ /Fc)	40 (3 h)	92 %	[55]
18a	GK ^[a]	TsOH·H ₂ O (53 mmol L ⁻¹)	CH ₃ CN		−0.48 V (SCE)	ca. 4	ca. 10 %	[56]
18b					−0.73 V (SCE)			[56]
19a					−0.75 V (SCE)	ca. 3	ca. 10 %	[56]
19b					−0.70 V (SCE)	ca. 30	ca. 55 %	[56]
20a					−0.52 V (SCE)	ca. 15	ca. 20 %	[56]
20b					−0.68 V (SCE)	ca. 25	ca. 70 %	[56]

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Katalysator	Elektrode	Bedingungen Protonenquelle	Medium	CV Elektrokatalyse- potential	Angelegtes Potential	Elektrolyseexperimente TON (Zeitraum)	Faraday- Ausbeute	Lit.
21 a					−0.66 V (SCE)	ca. 10	ca. 20 %	[56]
21 b					−0.58 V (SCE)	ca. 25	ca. 75 %	[56]
23	GK ^[a]	CF ₃ COOH	CH ₃ CN	−0.81 V (SCE)				[61]
23	GK ^[a]	CF ₃ COOH	0.1 mol L ^{−1} KNO ₃ H ₂ O/CH ₃ CN 1:1	−1 V (SCE)				[61]
24	Hg ^[b]	Phthalatpuffer pH 4	H ₂ O		−0.7 V (SCE)		55 %	[63]
24, 26 und 27	Hg ^[b]	Phosphatpuffer pH 7	H ₂ O		−1.0 V (Ag/AgCl)	1–2 (4 h)		[62]
27	Hg ^[c]	wässrige HClO ₄ - Lösung, pH 2		−1.3 V (Ag/AgCl)				[62]
28	Hg ^[b]	HClO ₄ (33 mmol L ^{−1})	CH ₃ CN	−0.4 V (SCE); GK ^[a]	−0.55 V (SCE)	< 0.5 (0.5 h)	10 %	[64]
29	Hg ^[b]	HClO ₄ (33 mmol L ^{−1})	CH ₃ CN	−0.7 V (SCE); GK ^[a]	−0.85 V (SCE)	ca. 1.5 (0.5 h)	35 %	[64]
30	Hg ^[b]	pH 5	H ₂ O		−1.15 V (SCE)	20 (18 h)		[65]
33	Hg ^[b]	Phosphatpuffer pH 6.5	H ₂ O		−0.9 V (SCE)		42 %	[63]
34	GK ^[a]	HBf ₄ oder CF ₃ SO ₃ H	CH ₃ CN	−1.0 V (Fc ⁺ /Fc)	−1.1 V (Fc ⁺ /Fc)		100 %	[67]
37	GK ^[a]	2,6-Dichloranilinium- tetrafluoroborat	CH ₃ CN	−0.3 V (SCE)				[69]
38	GK ^[a]			−0.7 V (SCE)				[69]
[Co(TPP)]/Nafion	Graphit ^[d]	Lösung mit pH 1	H ₂ O		−0.7 V (Ag/AgCl)	70 h ^{−1} (TOF)		[70]
Tetra- <i>meso</i> -(2-aminophenyl) porphyrincobalt/ Poly(4-vinylpyri- din- <i>co</i> -styrol)	Graphit ^[d]	Phosphatpuffer 0.1 mol L ^{−1} pH 1.0	H ₂ O		−0.90 V (Ag/AgCl)	2 × 10 ⁵ h ^{−1} (TOF)		[71]

[a] Glaskohlenstoffelektrode. [b] Quecksilberpütze. [c] Hängender Quecksilbertropfen. [d] Pyrolysegraphit (basal-plane pyrolytic graphite).

talysatoren hin. In Tabelle 1 sind Literaturangaben zur Leistungsfähigkeit der in Abbildung 1–8 gezeigten Cobaltkatalysatoren zusammengestellt.

Durchschnittliche molekulare Katalysatoren erreichen Umsatzzahlen im dreistelligen Bereich. Solche Werte mögen in Hinblick auf technische Anwendungen niedrig erscheinen, man darf aber nicht vergessen, dass es sich dabei um die Ergebnisse erster Charakterisierungsstudien handelt. Vor dem praktischen Einsatz müssen die molekularen Katalysatoren erst noch in ein Elektrodenmaterial eingebunden werden, und erst im Anschluss daran sind ausführliche Stabilitätstests angezeigt. Interessanterweise kann das Verankern molekularer Katalysatoren auf einer Elektrodenoberfläche mit stabilisierenden Wechselwirkungen verbunden sein und bimolekulare Zersetzungswege ausschließen, was solchen Katalysatoren eine deutlich höhere Beständigkeit verleihen kann.^[84, 85]

Die katalytische Leistungsfähigkeit lässt sich nur dann gezielt verbessern, wenn der Mechanismus der H₂-Entwicklung eindeutig aufgeklärt ist. Dieser Punkt wird in den folgenden Abschnitten angesprochen.

2.2. Hydride als Schlüsselintermediate

Der Mechanismus der homogenkatalysierten Wasserstoffentwicklung durch Cobaltkomplexe umfasst im Allgemeinen die Bildung von Cobalt(III)-Hydrid-Spezies durch Protonierung von Cobalt(I)-Intermediaten. Solche Hydrid-derivate sind bisher erst für wenige Cobaltkatalysatoren charakterisiert worden.

Die Protonierung von [CpCo^I(P)₂] (P = PPh₃, PEt₃ oder P(OMe)₃) und [CpCo^I(P)₂] (P₂ = Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm), 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe) und *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethen (dppv, siehe 31)) durch Ammoniumionen in organischen Lösungsmitteln führt quantitativ zu den Hydridderivaten [CpCo^{III}H(P)₂]⁺ bzw. [CpCo^{III}H(P)₂]⁺, die ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden (Abbildung 10).^[65]

Bei der Reduktion von [Co(dmgH)₂(PBu₃)Cl] (35) mit NaBH₄ in einer phosphatgepufferten wässrigen Methanol-Lösung (50 Vol.-%) bei pH ≈ 7 fiel der blaue Komplex [HCo(dmgH)₂(PBu₃)] aus (Abbildung 11).^[86] Der axiale Phosphanligand stabilisiert diese Hydridspezies (und inakti-

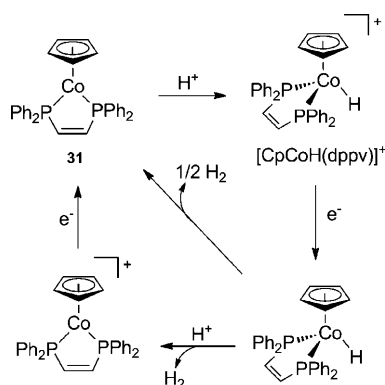


Abbildung 10. Synthese und Reaktivität von $[\text{CpCoH}(\text{dppv})]^+$.

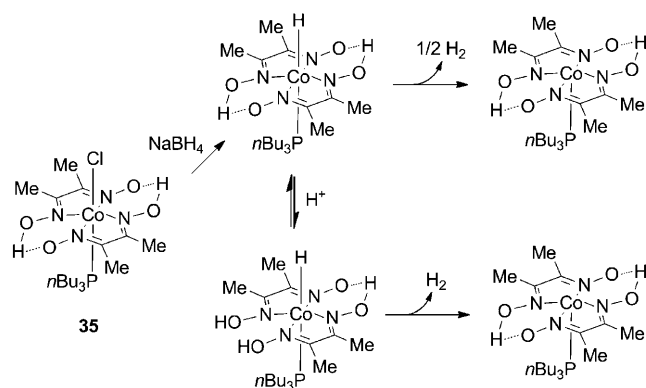


Abbildung 11. Reaktivität von $[\text{HCo}(\text{dmgH})_2(\text{PBU}_3)]$.

viert sie bezüglich der H₂-Erzeugung). Auf demselben Weg wurden Hydridderivate der H- oder BF₂-verbrückten Cobaloximsysteme mit einem axialen Pyridinligand erhalten.^[86] Die Co-H-Streckschwingungsbande im IR-Spektrum bei 2240 cm⁻¹ verschiebt sich für das entsprechende Deuterid nach 1680 cm⁻¹. Im ¹H-NMR-Spektrum wird dem Hydridligand ein Signal bei $\delta = 6.0$ ppm zugeordnet – ein überraschend hoher Wert für einen formal hydridischen Liganden, allerdings nicht beispiellos unter Übergangsmetallhydriden.^[87–89] Dieser Wert ist mit einer Polarisierung der Metall-Wasserstoff-Bindung gemäß Co^{δ-}-H^{δ+} und mit der beobachteten geringen Basizität der Verbindung (pK_s ≈ 7 in Wasser/Ethanol) in Einklang. Folglich zeigen die UV/Vis-Spektren von Co^{III}-H-Spezies wie diejenigen von Co^I-Verbindungen eine prominente Absorptionsbande bei 550–650 nm. Durch Reduktion mit NaBH₄ oder mit Titan(III)-citrat in wässrigem Puffer ist [HCo^{III}(dmgBF₂)₂] erhältlich. Dieser Komplex, der in *trans*-Stellung zum Hydridligand entweder keinen axialen Ligand oder ein Wassermolekül trägt, wurde kürzlich von Bakac und Szajna-Fuller *in situ* charakterisiert.^[90]

Unter den weiteren Hydriden, die hergestellt oder in Pulsradiolyse-Experimenten charakterisiert wurden, sind Derivate von Cobaltkomplexen mit [14]Dien-N₄-Makrocyclen wie **1**^[91, 92] sowie [Co(bipy)₂(H₂O)H]²⁺ (**22**), das in wässrigen Lösungen von CoSO₄ und 2,2'-Bipyridin entstand.^[59]

Für die koordinativ gesättigten Hexamincobaltkomplexe **24–27** wurde die Bildung von Hydridintermediaten hingegen

definitiv ausgeschlossen. Geometrische Vorgaben durch die Makrocyclen^[94] verhindern hier eine Reduktion zu Co^{I} .^[93] Daher wurde für die H_2 -Entwicklung eine Mechanismus vorgeschlagen (Abbildung 12),^[62] der mit einer Einelektronenreduktion des Co^{III} -Komplexes beginnt. Dann wird ein Wasserstoffatom (H^\bullet) von einer Amingruppe der resultierenden adsorbierten Co^{II} -Spezies abgespalten, und abschließend rekombinieren zwei Wasserstoffatome auf der Elektrodenoberfläche unter Bildung von H_2 . Der Komplex wird zwischenzeitlich in Lösung freigesetzt und durch Protonierung wieder in den Ausgangszustand versetzt.

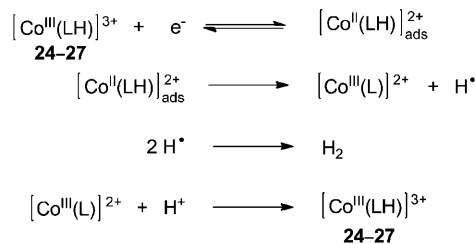


Abbildung 12. Mechanismus der H₂-Erzeugung unter Katalyse durch die koordinativ gesättigten Hexamin-Cobalt-Komplexe **24–27**.

2.3. Der H_2 freisetzende Schritt: homolytisch und/oder heterolytisch?

Molekulare Komplexe können die Freisetzung von Wasserstoff nach zwei Mechanismen katalysieren:^[45] Im homolytischen Mechanismus (Abbildung 13, links) entsteht H_2 durch eine reduktive Eliminierung unter Beteiligung von zwei Metallhydridkomplexen. Im Verlauf des Katalysezyklus geht

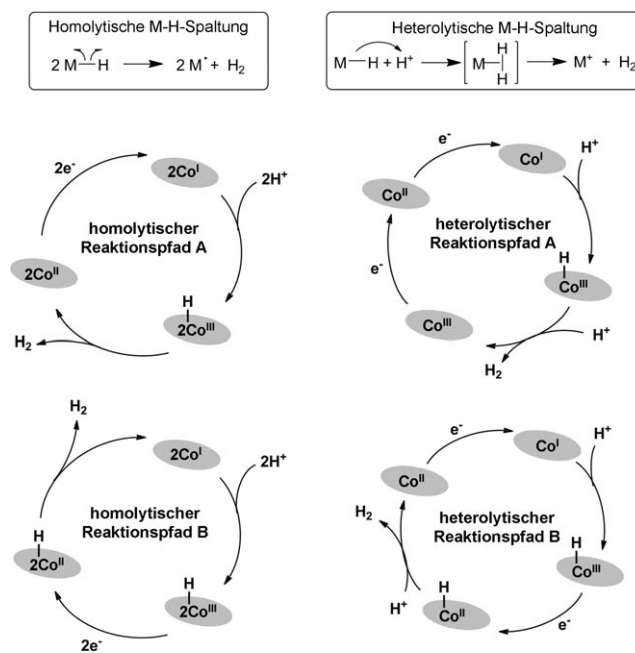


Abbildung 13. Homolytische und heterolytische Reaktionspfade der katalytischen H_2 -Erzeugung für molekulare Koordinationsverbindungen.

jedes Metallzentrum folglich eine Einelektronenreduktion ein, die entweder vor der Protonierung (Reaktionspfad „homolytisch A“) oder nach Bildung der Hydridspezies erfolgen kann (Reaktionspfad „homolytisch B“). Beim alternativen heterolytischen Mechanismus (Abbildung 13, rechts) wird ein Metallhydridkomplex durch ein Proton angegriffen, und H₂ entsteht über einen intermediären Diwasserstoff-Metall- σ -Komplex. In diesen Katalysezyklen werden also zwei Elektronen auf ein und dasselbe Metallzentrum übertragen – entweder direkt nacheinander (Reaktionspfad „heterolytisch A“) oder abwechselnd mit den beiden Protonierungsschritten (Reaktionspfad „heterolytisch B“).

Ob ein System auf homolytischem oder heterolytischem Weg H₂ freisetzt, lässt sich aus dem Verhalten isolierter Hydridspezies ableiten, diese sind aber nur in Ausnahmefällen verfügbar. Des Weiteren treten oft beide Mechanismen nebeneinander auf, wobei ihre Gewichtung jeweils von den Reaktionsbedingungen abhängt. Ein Beispiel: Der Hydridkomplex [CpCo^{III}(dppv)H]⁺ (Abbildung 10) ist stabil in Propylencarbonat-Lösung, setzt aber nach Reduktion mit Natriumamalgam oder an einer Elektrode (–1.5 V gegen SCE) quantitativ Wasserstoff frei.^[65] Weil diese Reaktion in Abwesenheit von Protonen stattfindet, verläuft sie offensichtlich nach einem homolytischen Mechanismus. Durch Versetzen der Lösung nach beendeter H₂-Entwicklung mit Trifluoressigsäure (TFA) lässt sich die Hydridspezies regenerieren, und eine erneute elektrochemische Reduktion führt wie zuvor zur Freisetzung von H₂. Eine detaillierte kinetische Analyse dieser Reaktion offenbart jedoch, dass nun homolytische und heterolytische Mechanismen nebeneinander wirken. Ein ähnliches Verhalten beobachtet man für die katalytische H₂-Freisetzung aus einer wässrigen Lösung von [CpCo^{III}(P(OMe)₃)₂H]⁺ bei pH 5.^[65]

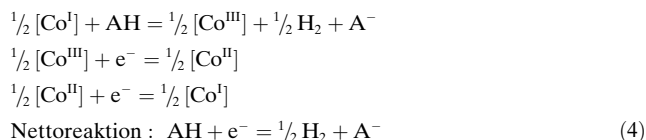
Chao und Espenson untersuchten schon früh die Reaktion des isolierten Hydridkomplexes [HCo(dmgH)₂(PBu₃)] (Abbildung 11) mit HClO₄ in Methanol/Wasser.^[95] [HCo(dmgH)₂(PBu₃)] wird unter diesen Bedingungen mit $K = 1.3 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ vermutlich an einem Oximligand unter Bildung von [HCo(dmgH)₂(dmgH)(PBu₃)]⁺ protoniert. Die Wasserstoff-Freisetzung aus diesem Komplex erfolgt parallel auf homolytischem und heterolytischem Weg. Weil die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für den homolytischen Prozess mit $1.7 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ deutlich größer ist als für die heterolytische Wasserstoff-Freisetzung ($0.42 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$), kann diese nur bei geringen Katalysatormengen oder hohen Säurekonzentrationen mithalten. Größere Geschwindigkeitskonstanten für den heterolytischen Prozess sollten aber in ähnlichen Systemen erhalten werden, die keinen Phosphan- π -Akzeptorligand in axialer Stellung enthalten, sodass die Hydridintermediate leichter protoniert werden.

Kellet und Spiro haben eine Methode zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten für die homolytische und heterolytische H₂-Freisetzung durch katalytische Reduktion von HA entwickelt.^[49] Das Verfahren beruht auf den Potentialen der Co^{III}/Co^{II}- und Co^{II}/Co^I-Redoxpaare und auf dem Potential für HA/($\frac{1}{2}$ H₂ + A[–]) unter den Bedingungen des betrachteten Experiments. Die zuerst genannten Werte sind durch elektrochemische Messungen zugänglich, und der

letzte Parameter kann aus tabellierten Daten berechnet werden.^[72,74,96]

Beide Reaktionspfade werden als die Summe aus einem H₂-Freisetzungsschritt [Gl. (4) oder (5)]^[97] und einer oder zwei Redoxhalbgleichungen beschrieben:

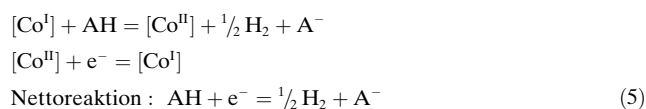
Heterolytischer Reaktionspfad:



Folglich gilt:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ (1) - \frac{1}{2} \mathcal{F} \times E^\circ (\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}) - \frac{1}{2} \mathcal{F} \times E^\circ (\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}) \\ = -\mathcal{F} \times E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) \end{aligned}$$

Homolytischer Reaktionspfad:



Folglich gilt:

$$\Delta_r G^\circ (2) - \mathcal{F} \times E^\circ (\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}) = -\mathcal{F} \times E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2)$$

Mit diesem Verfahren wurde gezeigt, dass die Wasserstoff-Freisetzung in wässriger TFA-Lösung (0.1 mol L^{-1}) in Gegenwart von Cobaltporphyrinen aus einer Co^{III}-H-Spezies auf dem homolytischen Reaktionspfad erfolgt, und dass dabei die Protonierung der Co^I-Spezies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.^[49] Unsere und andere Gruppen haben entsprechende Studien für verschiedene Cobaloxime^[48,51] und Diimindioxim-Cobalt-Komplexe^[55] ausgeführt. In allen Rechnungen erwies sich der homolytische Reaktionspfad als thermodynamisch gangbar, und der heterolytische Prozess erscheint endergonisch für die BF₂-verbrückten Komplexe **9**, **10** und **15**, wobei die genauen Werte von der Säurestärke abhängen. Für die wasserstoffverbrückten Komplexe **12a** und **16** war dieser Reaktionspfad thermodynamisch begünstigt und bei Verwendung starker Säuren gegenüber dem homolytischen Weg konkurrenzfähig. Auf der Grundlage einer einfachen kinetisch-thermodynamischen Korrelation erhielten Gray und Mitarbeiter einen niedrigeren Wert von 45 kJ mol^{-1} als Aktivierungsbarriere bei der heterolytischen Wasserstoffaktivierung. Dieser Wert würde einem Überpotential von 250 mV für einen Zweielektronenprozess entsprechen und läge somit in derselben Größenordnung wie Werte für Cobaloxime. Angetrieben durch stark begünstigte Elektronentransferprozesse zwischen Katalysator und Elektrode, könnte eine solche Reaktion bei dem Elektrokatalysepotential also leicht ablaufen.

In Simulationen wurde überdies geprüft, welcher Mechanismus am besten mit den experimentell gemessenen Cyclovoltammogrammen in Einklang ist. Den Anfang machte dabei die Gruppe um Savéant.^[98] Simulationen für verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten und variierende Mengen an Et₃NH⁺ in DMF wiesen auf eine heterolytische H₂-Freisetzung durch **12a** und analoge Katalysatoren mit

substituierten Pyridinliganden hin.^[51] Ähnliche Simulationen für **9** führten zu einer Kontroverse zwischen zwei Gruppen.^[48,52] Dabei sollte nicht vergessen werden, dass beide Mechanismen unter bestimmten Bedingungen (Potential, Konzentration, Mengenverhältnis von Säure und Katalysator) parallel auftreten oder auch vorherrschen können.

Bisher wurde vorrangig die Co^{III} -H-Spezies als ein mögliches Intermediat betrachtet, diese kann aber auch an der Elektrode zu einer Co^{II} -H-Spezies reduziert werden, die ihrerseits gemäß dem homolytischen oder heterolytischen Reaktionspfad H_2 freisetzen kann.^[52,55] Die niedrigere Oxidationsstufe des Metallzentrums destabilisiert dabei den Hydridligand und erleichtert dessen Reaktion mit Säuren. Eine derartige Spezies wurde als mögliche Ursache für die langsame durch **9** katalysierte Wasserstoff-Freisetzung aus Lösungen schwacher Säuren wie Et_3NH^+ in DMF oder TFA in CH_3CN angeführt,^[52] die zwar Co^{I} , nicht aber das Co^{III} -H-Intermediat protonieren können.^[99] Dieser Mechanismus wirkt wahrscheinlich auch in den meisten Systemen zur photokatalytischen H_2 -Erzeugung, die in Abschnitt 3 beschrieben werden, weil diese unter neutralen bis basischen Bedingungen aktiv sind.^[100] Kürzlich postulierten zudem Gray und Mitarbeiter für den Protonentransfer eines Bromnaphthols im angeregten Triplettzustand auf die isolierte Co^{I} -Spezies **9**^[101,102] einen entsprechenden Mechanismus. Auch im Zuge der Wasserstoff-Freisetzung durch $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{do})(\text{doH})\text{pn}(\text{PPh}_3)]$ (**36**; $\text{doH}(\text{doH})\text{pn} = N^2, N^{2'}$ -Propandiylbis(2,3-butanon-2-imin-3-oxim)), das mit *p*-Cyananiliniumbromid als Protonenquelle unter Bildung eines halben Äquivalents H_2 und des Cobalt(II)-Komplexes $[\text{Co}(\text{do})(\text{doH})\text{pnBr}(\text{PPh}_3)]$ reagiert, könnte er auftreten (Abbildung 14).^[55] Die säureinduzierte Disproportionierung dieser Co^{II} -Spezies liefert einen Co^{III} - sowie den ursprünglichen Co^{I} -Komplex (Abbildung 14), der abermals an der Reaktion teilnimmt. Als Nettoreaktion ist somit die stöchiometrische Bildung von H_2 und einer Co^{III} -Spezies aus zwei Protonen und einem Co^{I} -Komplex zu verzeichnen.^[55] Folglich ist die

reine Beobachtung eines Co^{III} -Intermediats noch lange kein Beweis für eine heterolytische H_2 -Freisetzung, auch wenn dies kürzlich von Szajna-Fuller und Bakac so dargestellt wurde.^[90]

Katalytische Systeme, die auf heterolytischem Weg Wasserstoff freisetzen, sind eine Grundvoraussetzung für technologische Anwendungen. Nach der erforderlichen Immobilisierung des Katalysators auf einer Elektrodenoberfläche könnte die Protonierung der hydridischen Zentren glatt ablaufen (siehe Abschnitt 4). Dagegen sollten einkernige Systeme, die H_2 über einen homolytischen Reaktionsweg freisetzen, nach dem Verankern auf einer Elektrode unwirksam sein, weil die erforderliche Wechselwirkung zwischen zwei derart immobilisierten Metallzentren unmöglich ist.^[45,56] Um dieses Problem zu lösen, entwickelten Peters und Mitarbeiter vor kurzem die makrocyclischen Dicobaltkomplexe **37** und **38** mit Pyridazinbrücken (Abbildung 15), in denen jedes Cobaltzentrum durch zwei Oxim- und zwei Iminfunktionen koordiniert ist. Diese Verbindungen katalysieren die Wasserstoff-Freisetzung aus 2,6-Dichloranilinium-tetrafluoroborat in CH_3CN , über den Reaktionsmechanismus ist allerdings nichts bekannt.^[69]

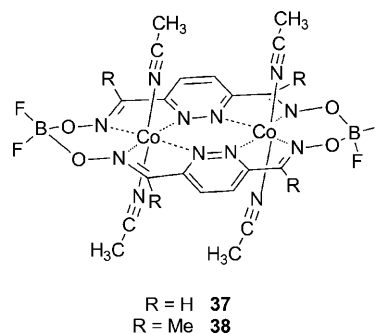


Abbildung 15. Über Pyridazineinheiten verbrückte makrocyclische Dicobaltkomplexe von Peters und Mitarbeitern.

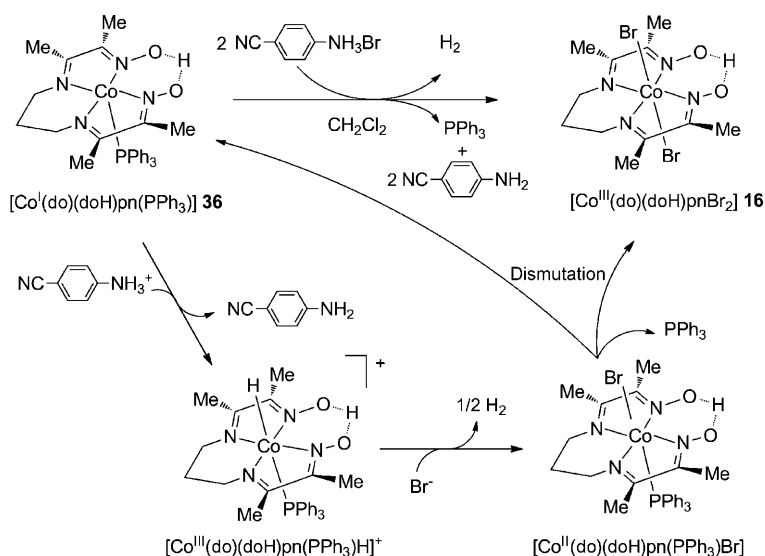


Abbildung 14. H_2 -Entwicklung aus $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{do})(\text{doH})\text{pn}(\text{PPh}_3)]$ (**36**).

2.4. Einfluss auf das elektrokatalytische Verhalten

Grundsätzlich sind Katalysatoren, die hohe Überpotentiale (über 400 mV) notwendig machen, mittel- bis langfristig für technologische Anwendungen in der Wasserspaltung uninteressant.^[26,27,29] Gleiches gilt für Systeme mit stark negativen Elektrokatalysepotentialen (gleichbedeutend mit Arbeitspotentialen), selbst wenn sie nur geringe Überpotentiale aufweisen, weil sie mit dem begrenzten elektrochemischen Fenster wässriger Elektrolyte – deren Einsatz ein wichtiges Ziel ist – selbst an Kohlenstoffelektroden nicht kompatibel sind.

2.4.1. Elektrokatalysepotential und Nucleophilie

In zahlreichen Studien wurde versucht, das Elektrokatalysepotential von Katalysatoren über Strukturänderungen der Liganden einzustellen.

Solche Modifizierungen der Koordinationssphäre wirken sich aber nicht nur auf die Redoxprozesse aus, sondern sie betreffen auch die Protonierungs- und Deprotonierungsschritte. Leider sind die beiden Effekte gegenläufig, denn zum Beispiel erleichtert das Vorliegen harter Liganden die Protonierung niedervalenter Metallzentren, und es verstärkt die Polarisierung in Metallhydrideinheiten, aber es senkt auch das Potential der Reduktionsschritte.^[45] Allgemein ergaben die Studien, dass eine Modifizierung des Redoxpotentials einer Reihe sehr ähnlicher Katalysatoren (durch unterschiedliche Substituenten an weit entfernten Stellen ihrer Liganden) kaum merkliche Änderungen beim erforderlichen Überpotential der Protonenreduktion mit sich bringt.^[103] Spezies mit einem vergleichsweise hohem positiven Reduktionspotential sind auch weniger nucleophil und folglich nur unter stark sauren Bedingungen katalytisch aktiv. Offensichtlich wird dies in der Cobaloxim-Reihe: Das Redoxpotential wird um +380 mV verschoben, wenn in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{py})]$ der Glyoximato-Ligand ($\text{L} = \text{gH}^-$) gegen den Dimethylglyoximato-Ligand ($\text{L} = \text{dmgH}^-$) ausgetauscht wird, aber $[\text{Co}(\text{gH})_2(\text{PBU}_3)]^-$ ist 600-mal weniger nucleophil als $[\text{Co}(\text{dmgH})_2(\text{PBU}_3)]^-$.^[104] Dasselbe Bild bietet sich beim Austausch von Dimethylglyoximat (dmgH^-) in **9** gegen Diphenylglyoximat (dpgH^-) in **10**^[52] oder beim Wechsel von wasserstoffverbrückten Cobaloximen wie **11** zu den BF_2 -verbrückten Verbindungen **9**.^[51,52] Somit lässt sich durch Modifizierung der äquatorialen Bis(dioxim)-Liganden das Elektrokatalysepotential einstellen und in den technologisch gewünschten Bereich bringen. Das erforderliche Überpotential bleibt dabei aber auch unter optimalen Bedingungen (d.h., in Gegenwart einer hinreichend starken Säure) bei 200–300 mV. Ähnliches wurde für die Komplexe **4–6** festgestellt. Während die elektronenreicheren Katalysatoren **3a,b** H_2 aus *p*-Toluolsulfonsäure mit einer Umsatzfrequenz von 10 h^{-1} freisetzen, bringen es die Diphenylderivate **4a,b** auch mit der stärkeren Säure HBF_4 nur auf 4 Umsätze pro Stunde, und die Tetraphenylderivate **5a,b** sind komplett inaktiv.^[48]

2.4.2. Erforderliches Überpotential und Umsatzfrequenz

Für Tetraimin- und Porphyrin-Cobalt-Katalysatoren^[48,49] wurde gezeigt, dass jede elektronische Modifizierung am katalytischen Zentrum, die das zur H_2 -Entwicklung erforderliche Überpotential senkt, auch den katalytischen Prozess verlangsamt. Bei den Cobaloximen trifft diese Beobachtung auch auf Modifizierungen in der äquatorialen Ebene zu. Änderungen des axialen Liganden in *trans*-Stellung zum Hydridligand wirken sich stark auf die Reaktivität der Co^{III} -H-Spezies, und dadurch auch auf die Geschwindigkeit der katalytischen Umsetzung, aus. Hingegen haben sie allenfalls einen geringen Einfluss auf das $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ -Redoxpotential, etwa in **11–14**, oder auf das Elektrokatalysepotential für die Wasserstoff-Freisetzung.^[51] Dies wurde für die Verbindungsreihe **12–14a** gezeigt: Die Einführung von elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Substituenten in *para*-Stellung des Pyridinliganden verändert die Geschwindigkeitskonstante für die Protonierung der Co^{III} -H-Bindung (heterolytische Wasserstoff-Freisetzung) um einige Größenordnungen. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen

diesen Geschwindigkeitskonstanten und den Hammett-Koeffizienten, welche die elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Pyridinligand quantifizieren.

2.4.3. Proton-Hydrid-Wechselwirkung

Modifizierungen der Koordinationssphäre um das Cobaltzentrum können sich auch an natürlichen Systemen wie den Hydrogenase-Enzymen orientieren.^[105] So kann die Einführung basischer Gruppen in der Nähe des Metallzentrums intra- und intermolekulare Protonentransfers erleichtern. Wenn es möglich wäre, Protonen- und Elektronentransferprozesse effizient zu koppeln, dann könnte die Überspannung drastisch gesenkt werden. Die ersten Erfolge mit diesem Ansatz erzielten DuBois, Rakowsky DuBois und Mitarbeiter durch den Einsatz einkerniger Nickel-Bis(diphosphan)-Komplexe; das Nickelion war dabei dem aktiven Zentrum von NiFe-Hydrogenasen entlehnt, und eine basische Aminogruppe, die als Seitenkette am Diphosphanligand angebracht war, hatte ihr Vorbild im aktiven Zentrum der FeFe-Hydrogenasen.^[106,107] Derselbe Diphosphanligand mit Aminfunktionen ergab auch den Cobaltkomplex $[\text{Co}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$ (**34a**), einen bemerkenswerten Katalysator für die Wasserstoff-Freisetzung aus Bromanilinium-tetrafluoroborat in Acetonitril mit einer Umsatzfrequenz von 90 s^{-1} und einem erforderlichen Überpotential von 285 mV.^[67] Der Austausch der Phenylsubstituenten an dem cyclischen Phosphanligand gegen *tert*-Butyl-Gruppen in **34b** erhöhte das $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ -Redoxpotential, senkte das zur Wasserstoffentwicklung benötigte Überpotential auf 160 mV und steigerte die Umsatzfrequenz auf 160 s^{-1} .^[68] Ein Cobaltkomplex mit einem entsprechenden Diphosphanligand, dem die basischen Seitengruppen fehlten, war nicht katalytisch aktiv, ebenso wie das Analogon **34c** mit einer stärker basischen Aminfunktion.^[108]

Die Bedeutung eines basischen Zentrums in der zweiten Koordinationssphäre wurde auch für die Diimindioxim-Cobalt-Komplexe **16** und **17** gezeigt, in denen zwei N-gebundene Oximfunktionen durch ein austauschbares Proton verbrückt sind.^[55] Diese Komplexe sind ausgezeichnete Elektrokatalysatoren für die Reduktion von Protonen zu H_2 mit geringen Überpotentialen. Die Protonierung dieser $\text{OH}\cdots\text{O}$ -Brücke unter Bildung einer Spezies mit zwei protonierten Oximliganden wurde als Begründung für die anodische Verschiebung der elektrokatalytischen Welle der Wasserstoffentwicklung gegenüber dem $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ -Potential in Gegenwart starker Säuren vorgeschlagen. Entsprechendes wird nicht für das BF_2 -verbrückte Analogon **15** gefunden.^[55] Folglich ermöglicht in diesem Fall das Vorliegen eines austauschbaren Protons im Katalysator einen Mechanismus, der das Elektrokatalysepotential für die Wasserstoffentwicklung in sauren/basischen Lösungen anpasst und die Überspannung für die Reduktion von Säuren über einen weiten pK_S -Bereich in Grenzen hält. Eine derartige Abhängigkeit des Elektrokatalysepotentials von der Säurestärke der Protonenquelle war bislang noch für keinen synthetischen molekularen Katalysator bekannt. Auch Hydrogenasen^[12] können ihr Elektrokatalysepotential durch Änderung ihrer Oberflächenladung über Protonierung anpassen, was eine H_2/H^+ -Um-

wandlung nahe dem Gleichgewicht über einen weiten pH-Bereich ermöglicht.^[109] Es wurde noch nicht untersucht, ob eine solche „offene“ Oximbrücke an Protonentransferschritten im Katalysezyklus der Wasserstoff-Freisetzung beteiligt ist, beispielsweise indem sie eine schnelle Bildung von $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ bewirkt und/oder die Protonierung dieser Spezies durch Proton-Hydrid-Wechselwirkung beschleunigt. Allerdings wurde ein protoniertes Cobaloxim-Intermediat mit „offener“ Oximbrücke bereits im Verlauf der heterolytischen Wasserstoff-Freisetzung nachgewiesen (Abbildung 11).^[95]

Auf der Grundlage von Informationen über die chemischen Prozesse in einem biologischen aktiven Zentrum konnte in diesen Beispielen die Funktion eines Katalysators durch geringfügige chemische Modifizierung deutlich verbessert werden.

2.5. Schlussbemerkung

In den vergangenen fünf Jahren ist das Interesse an Cobaltkatalysatoren für die Wasserstoffentwicklung stark gestiegen. Insbesondere Cobaloxime und Diimindioxim-Cobalt-Komplexe zählen zu den effizientesten Katalysatoren in Hinblick auf erforderliches Überpotential, Umsatzfrequenz und Robustheit. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet liegt in Systemen zur photochemischen Wasserstoffentwicklung (siehe Abschnitt 3).

3. Cobalt in der photokatalytischen H_2 -Erzeugung

Der zweite Punkt bei der Entwicklung von künstlichen Wasserspaltungssystemen liegt in der Verwendung von Sonnenlicht als Energiequelle der H_2 -Erzeugung, um somit – wie photosynthetisierende Organismen – Licht direkt in chemische Energie umzuwandeln. Dies setzt die effiziente Kopplung eines H_2 -erzeugenden Katalysators mit einem Photosensibilisator voraus,^[110] der einfallendes Licht in einen Elektronenfluss zum katalytischen Zentrum konvertieren kann. Die in Abschnitt 2 beschriebenen Cobaltkomplexe sind unter den gängigsten Bausteinen für entsprechende Systeme zur photochemischen H_2 -Erzeugung. In diesem Abschnitt werden wir zunächst Mehrkomponentensysteme aus isolierten Photosensibilisatoren und H_2 -erzeugenden Katalysatoren besprechen und dann zu supramolekularen Aggregaten übergehen, die beide Funktionen in sich vereinen. Systeme, in denen die H_2 -Entwicklung nur als Nebenreaktion zur photochemischen CO_2 -Reduktion (oder gekoppelt mit diesem Prozess) auftritt,^[111–115] werden wir nicht behandeln. Weil wir katalytische Mehrelektronenprozesse als ein Schlüsselmerkmal dieser Systeme betrachten, werden wir ausschließlich Umsatzzahlen in Bezug auf die Menge an Cobaltkatalysator in Lösung angeben, auch wenn dieser bezüglich des Photosensibilisators im Überschuss vorliegt.

Der allgemeine Mechanismus der cobaltkatalysierten photochemischen H_2 -Entwicklung ist in Abbildung 16 gezeigt. Der Prozess beginnt mit der Absorption eines Photons durch den Photosensibilisator, der dabei in den angeregten Zustand PS^* übergeht. In einem ersten Elektronentransfer-

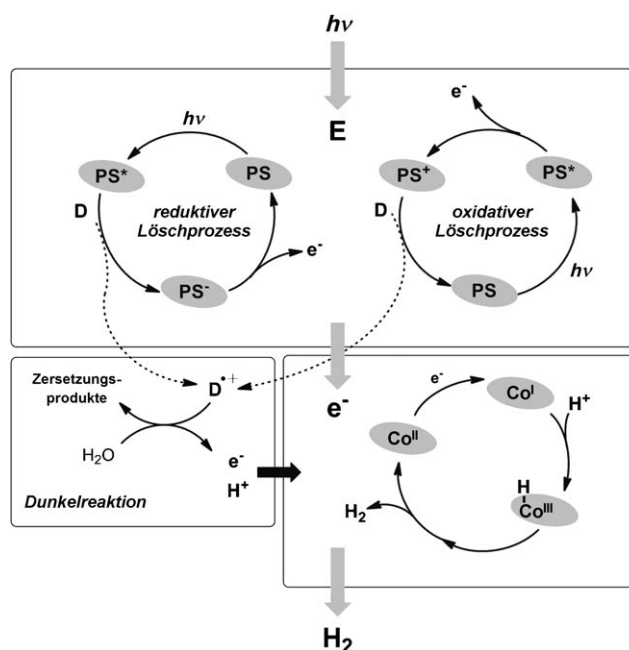


Abbildung 16. Durch einen PS oder eine Cobaltverbindung vermittelte Prozesse sowie Dunkelreaktionen bei der photochemischen H_2 -Erzeugung mit Cobaltkomplexen als Katalysatoren.

schritt kann dieser ein Elektron auf den Cobaltkomplex übertragen (oxidativer Löschprozess), wodurch die aktive Co^{I} -Spezies erzeugt wird. Ein zweiter Elektronentransfer zwischen dem stöchiometrischen Elektronendonator und dem oxidierten Photosensibilisator PS^+ regeneriert daraufhin PS . Alternativ kann PS^* durch den Elektronendonator zuerst in PS^- umgewandelt werden (reduktiver Löschprozess), der in der Folge den Katalysator zur Co^{I} -Spezies reduziert. Geht man von einem Co^{III} -Katalysator aus, so muss dieser in einem vorgeschalteten Reduktionsprozess erst in den Co^{II} -Komplex umgewandelt werden, der dann weiter zur Co^{I} -Spezies reduziert wird. Diese Erfordernis wurde als möglicher Grund für die beobachteten Induktionsperioden angeführt.^[116,117] Welcher Mechanismus im Einzelfall auftritt, wird stark von den Eigenschaften der Redoxpaare (PS^+/PS^* , PS^*/PS^- , $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$, $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$, D^+/ D) und ihren Konzentrationsverhältnissen abhängen (Näheres siehe Abschnitt 3.3).

Elektronen für den Cobalt-Katalysezyklus müssen nicht aus diesem lichtinduzierten Prozess stammen, sie können auch durch eine (thermische) „Dunkelreaktion“ zur Verfügung gestellt werden; in den meisten dieser Photokatalyseexperimente dient ein Amin (Triethanolamin, TEOA, oder Triethylamin, TEA) als stöchiometrischer Elektronendonator. Nach dem Elektronentransfer (auf PS^* oder PS^+) entstehen daraus Radikalkationen, die sich im Reaktionsmedium unter Freisetzung je eines Protons und eines Elektrons zersetzen (Abbildung 16); als weitere Produkte entstehen ein Aldehyd und ein sekundäres Amin.^[118–120] Bei der Berechnung der Quantenausbeute für die photochemische Erzeugung von H_2 sollte diese Dunkelreaktion daher berücksichtigt werden.

3.1. Photokatalytische Mehrkomponentensysteme

Bis in die späten 1970er Jahre nutzten die meisten Studien $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**PS1**, Abbildung 17) als Photosensibilisator und Platinkolloide als Heterogenkatalysator für die H_2 -Entwicklung.^[121,122] Cobaltkomplexe wurden in diesen Systemen ursprünglich alternativ zu Methylviologen^[118,124,125] als Elektro-

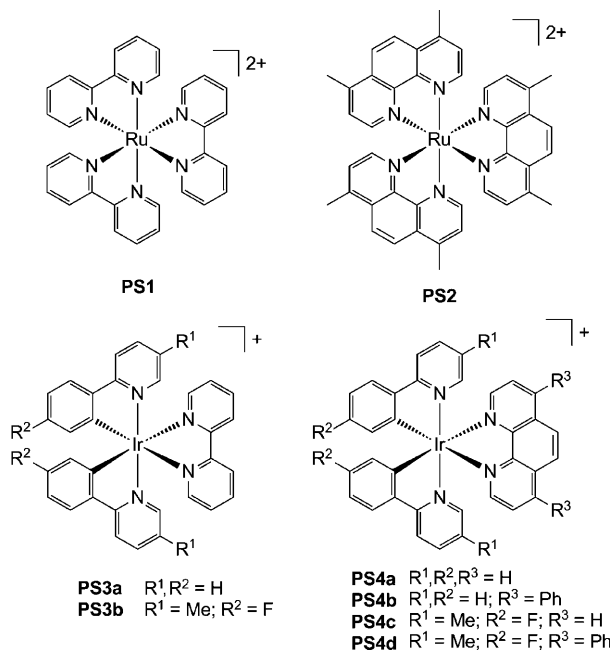


Abbildung 17. Strukturen von Photosensibilisatoren, die mit $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ zu H_2 erzeugenden Systemen kombiniert wurden.

nenüberträger^[123] eingesetzt. Kontrollexperimente zeigten dann aber, dass auch ohne den Pt-Katalysator Wasserstoff gebildet wurde.^[115,118] Diese frühen Berichte ergaben außerdem, dass beim Einsatz von Cobalt-Homogenkatalysatoren, anders als mit Platinkolloiden, kein Elektronenüberträger für die photochemische Wasserstofferzeugung erforderlich ist.

Nach dieser bahnbrechenden Entdeckung wurde ein breites Spektrum an Cobaltkomplexen getestet: von $[\text{Co}(\text{bipy})_n]^{2+}$ ($n = 1-3$, Abbildung 5)^[57,115,126-128] über die Cobalt-Polypyridinium-Komplexe **39** und **40** (Abbildung 18)^[129] bis hin zu Co^{II} -Komplexen (u. a. **1**^[130]) mit makrocyclischen Liganden (Abbildung 19)^[130,131] oder dem Cobaloxim **11**.^[131,132]

3.1.1. Systeme mit $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$

Kombinationen von Co^{II} -Ionen und bipy-Liganden für die photochemische H_2 -Entwicklung wurden gründlich von Sutin und Mitarbeitern untersucht.^[57-60,127] Die Wasserstofferzeugung mithilfe von sichtbarem Licht gelang in wässrigen Lösungen dieser beiden Komponenten mit **PS1** und einem großen Überschuss an Ascorbat-Ionen als stöchiometrischem Elektronendonator optimal bei pH 5.^[127] Dabei trat die Dihydropyridin-Bildung durch Reduktion des bipy-Liganden als Nebenreaktion auf. Durch den Austausch von bipy gegen 4,4'-Dimethylbipyridin konnte die Quantenausbeute der H_2 -Er-

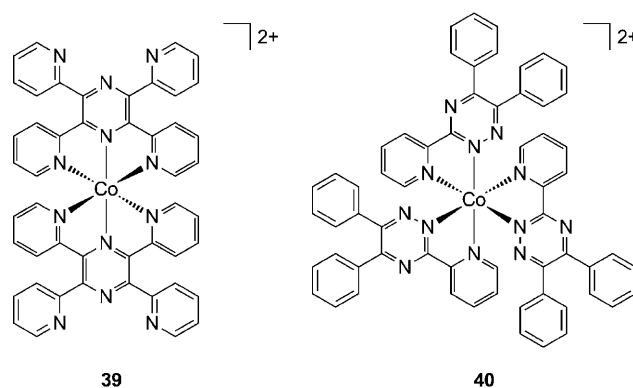


Abbildung 18. Strukturen der Cobalt-Polypyridinium-Komplexe **39** und **40**.

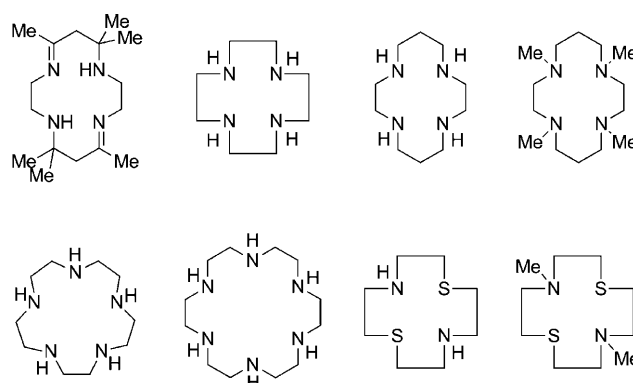


Abbildung 19. Strukturen von makrocyclischen Liganden für Cobaltkomplexe, die in Kombination mit **PS1** zur H_2 -Erzeugung eingesetzt wurden.

zeugung deutlich gesteigert werden.^[127] Weitere Verbesserungen brachte die Kombination des Photosensibilisators $[\text{Ru}(\text{dmphen})_3]^{2+}$ (**PS2**) und des stöchiometrischen Elektronendonors TEOA mit der Katalysatorvorstufe $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (Abbildung 5) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) bei pH 8.^[57]

Kürzlich wurde $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ auch mit cyclometallierten Diimin-Iridium-Komplexen (wie **PS3** und **PS4**, Abbildung 17) kombiniert.^[133] In Gegenwart von LiCl und dem stöchiometrischen Elektronendonator TEOA wurden mit diesem photokatalytischen System in Wasser/Acetonitril 8 Umsätze bezüglich $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ erreicht; während die Iridium-Photosensibilisatoren ähnliche Ergebnisse lieferten, ergab **PS1** lediglich einen einzigen Umsatz. Mit dem Ru-Sensibilisator **PS2** konnte die Effizienz gegenüber **PS1** aber um den Faktor 6 gesteigert werden – ein Trend in der Rutheniumreihe, den schon Sutin und Mitarbeiter festgestellt hatten.^[57]

3.1.2. Mehrkomponentensysteme mit Cobaloxim-Katalysatoren

Seit 2008 hat man sich bei der Entwicklung neuer photokatalytischer Systeme auf Cobaloxime als H_2 -erzeugende Katalysatoren konzentriert (Tabelle 2).^[134] Bei der ersten Anwendung eines Cobaloxim-Katalysators (**11**, Abbildung 3) in Kombination mit **PS1** im Jahr 1983 erhielten Lehn und

Tabelle 2: Mehrkomponentensysteme mit Cobaltkatalysatoren in der photokatalytischen H₂-Erzeugung.

Nr.	PS	Kat.	PS/Kat.	Lösungsmittel	pH _{app}	Licht	t ^[e]	TON _{Co} ^[f]	Φ ^[g]	Lit.	
1	Ru	PS1	11 ^[a]	1:2.4	DMF/TEOA, 2:1	8.8	λ > 400 nm	1 h	16	≥ 13 %	[131]
2		PS1	11 ^[a]	1:2.4	DMF/TEOA, 2:1 + 1 Äquiv. PnBu ₃	10.4	λ > 400 nm	6.5 h	88		[131]
3		PS1	11 ^[a]	1:2	DMF TEOA, AcOH	–	λ > 400 nm	9 h	33		[138]
4		PS1	9	1:1	Aceton, TEA [HTEA]BF ₄ ^[b]	–	weißes Licht λ > 350 nm	1 h	20		[100]
5		PS1	11 ^[a]	1:2.4	Aceton, TEA [HTEA]BF ₄ ^[b]	–	weißes Licht λ > 350 nm	4 h	2		[100]
6	Ir	PS4a	9	1:1	Aceton, TEA [HTEA]BF ₄ ^[c]	–	λ > 380 nm	15 h	165	10 %	[135]
7		PS3a	16	1:1	MeCN/H ₂ O, 1:1 TEA (10 %)	10	λ > 400 nm	4 h	307		[137]
8		PS3a	16 + PPh ₃	1:1	MeCN/H ₂ O, 1:1 TEA (10 %)	10	λ > 400 nm	10 h	696		[137]
7	Pt	PS6a	12 a	1:18	MeCN/H ₂ O, 3:2 TEOA (0.16 mM)	8.5	λ > 410 nm	5 h	11		[116,117]
8		PS6a	12 a	1:18	MeCN/H ₂ O, 24:1 TEOA (0.16 mM)	8.5	λ > 410 nm	5 h	22		[116,117]
9		PS6a	12 a	1:18	MeCN/H ₂ O, 3:2 TEOA (0.27 M)	8.5	λ > 410 nm	10 h	56		[139]
10		PS6a	12 a	1:18	MeCN/H ₂ O, 24:1 TEOA (0.27 M)	8.5	λ > 410 nm	10 h	120		[116,117]
11		PS7a	12 a	1:18	MeCN/H ₂ O, 3:2 TEOA (0.16 mM)	8.5	λ > 410 nm	5 h	9		[116,117]
12		PS6a	12 b	1:18	MeCN/H ₂ O, 3:2 TEOA(0.16 mM)	8.5	λ > 410 nm	5 h	7		[116,117]
13		PS6a	13	1:18	MeCN/H ₂ O, 3:2 TEOA (0.16 mM)	8.5	λ > 410 nm	5 h	6		[116,117]
14		PS6a	14 b	1:18	MeCN/H ₂ O, 3:2 TEOA (0.16 mM)	8.5	λ > 410 nm	5 h	13		[116,117]
15		PS6a	35	1:18	MeCN/H ₂ O, 3:2 TEOA (0.16 mM)	8.5	λ > 410 nm	5 h	< 1		[116,117]
16		PS6a	9	1:18	MeCN/H ₂ O, 3:2 TEOA (0.16 mM)	8.5	λ > 410 nm	5 h	< 1		[116,117]
17		PS6e	12 a	1:18	MeCN/H ₂ O, 1:1 TEOA (0.5 M)	8.5	λ > 420 nm	3 h	44	17 %	[140]
18		PS6e	12 a	1:18	MeCN/H ₂ O, 1:1 TEOA (0.5 M)	8.5	442 nm	1 h	4	17 %	[140]
19		PS6f	12 a	1:18	MeCN/H ₂ O, 1:1 TEOA (0.5 M)	8.5	442 nm	1 h	5	16 %	[140]
20		PS6g	12 a	1:18	MeCN/H ₂ O, 1:1 TEOA (0.5 M)	8.5	442 nm	1 h	7	15 %	[140]
21	Re	PS5a	9	1:1	Aceton, TEA [HTEA]BF ₄ ^[c]	–	λ > 380 nm	15 h	273	16 %	[135]
22		PS5b	11 ^[a]	1:2	DMF TEOA, AcOH	–	λ > 400 nm	9 h	75	26 %	[138]
23		PS5c	11 ^[a]	1:17	DMF, TEOA [HTEOA]BF ₄ ^[d]	–	LED 380 nm	120 h	353		[120]
24		PS5c	11 ^[a]	1:1	DMF, TEOA [HTEOA]BF ₄ ^[d]	–	LED 476 nm	120 h	1850	ca. 90 %	[120]
25	Metall-	PS8	12 a ^[a]	1:5	MeCN/H ₂ O, 1:1 TEOA (5 %)	7	λ > 450 nm	12 h	180	4 %	[141]
26	frei	PS9	12 a ^[a]	1:5	MeCN/H ₂ O, 1:1 TEOA (5 %)	7	λ > 450 nm	12 h	90		[141]
27		PS9	9	4:1	MeCN/H ₂ O, 1:2 TEA (10 %)	10	λ > 400 nm	5 h	327		[136]
28		PS9	10	4:1	MeCN/H ₂ O, 1:2 TEA (10 %)	10	λ > 400 nm	5 h	25		[136]

Tabelle 2: (Fortsetzung)

Nr.	PS	Kat.	PS/Kat.	Lösungsmittel	pH _{app}	Licht	t ^[e]	TON _{Co} ^[f]	Φ ^[g]	Lit.
29	PS10b	12a	1:124	MeCN/H ₂ O, 1:1 TEOA (5%)	7	λ > 455 nm	24 h	ca. 36	12 %	[142]
30	PS10c	12a ^[a]	1:74	MeCN/H ₂ O, 1:1 TEOA (5%)	7	λ > 455 nm	24 h	127	33 %	[142]

[a] Unter Zusatz eines Überschusses an dmgh₂. [b] 300 Äquiv. TEA + 300 Äquiv. [HTEA]BF₄. [c] 600 Äquiv. TEA + 600 Äquiv. [HTEA]BF₄. [d] [HTEOA]BF₄ entsteht in situ durch Mischen von HBF₄ (c = 0.1 m) und TEOA (c = 1 m). [e] Bestrahlungsdauer. [f] Umsatzzahl bezüglich Cobalt. [g] Quantenausbeute.

Mitarbeiter ca. 16 Umsätze pro Stunde in DMF/H₂O bei einem gemessenen pH ≈ 9 und mit TEOA als stöchiometrischem Elektronendonator.^[131] Ein Überschuss an freiem Ligand dmgh₂ erwies sich als notwendig, um die Aktivität aufrechtzuerhalten, weil dieser Ligand in einer Nebenreaktion hydriert wurde. Der Zusatz eines Äquivalents *n*Bu₃ stabilisierte das photokatalytische System zusätzlich und ermöglichte bis zu 88 Umsätze. Im Jahr 2008 ergab das stabilere BF₂-verbrückte Cobaloxim **9** mit **PS1** binnen einer Stunde 20 Umsätze bei Verwendung von Aceton, TEA als stöchiometrischem Elektronendonator und Triethylammonium-(HTEA⁺)-tetrafluoroborat als Protonenquelle.^[100] Unter diesen Bedingungen war Lehns System kaum aktiv (Tabelle 2). Homogene photokatalytische Systeme reagieren folglich sehr empfindlich auf die experimentellen Bedingungen (Zusammensetzung des Mediums, Protonenquelle, gemessener pH-Wert und stöchiometrischer Elektronendonator).

Systeme mit dem Cobaloxim **9** als H₂-erzeugendem Katalysator wurden weiter verbessert durch die Kombination mit anderen Photosensibilisatoren wie dem cyclometallierten Iridium-Diimin-Komplex **PS4a** (Abbildung 17) oder dem Tricarbonylrhenium-Diimin-Komplex **PS5a** (Abbildung 20),^[135] was TONs von 165 (15 h) bzw. 273 (15 h) ergab. Auch der organische Farbstoff **PS9** wurde in diesem Zusammenhang verwendet.^[136] Ferner wurden Cobalt-Diimindioxim-Katalysatoren^[55] mit dem cyclometallierten Iridium-Diimin-Komplex **PS3a** kombiniert.^[137] In Tabelle 2 sind die photokatalytischen Leistungen und die zugehörigen experimentellen Bedingungen für verschiedene Cobaloxim-Systeme zusammengestellt.

Eisenberg und Mitarbeiter testeten das H-verbrückte Cobaloxim **12a** mit axialem Pyridinligand in Kombination mit den Platinchromophoren **PS6a–d**.^[116,117,139] In CH₃CN/H₂O (3:2) mit 0.16 mM TEOA nahm die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung in der Reihe **PS6d** > **PS6b** > **PS6c** > **PS6a** ab. Die cyclometallierten Derivate **PS7a–c** erwiesen sich als weniger effizient; allein **PS7a** war noch mit **PS6a** vergleichbar.^[116,117] Die Ergebnisse ließen sich verbessern, indem entweder die Lösungsmittelmischung variiert (Tabelle 2, Nr. 8) oder mit höheren Konzentrationen an TEOA ge-

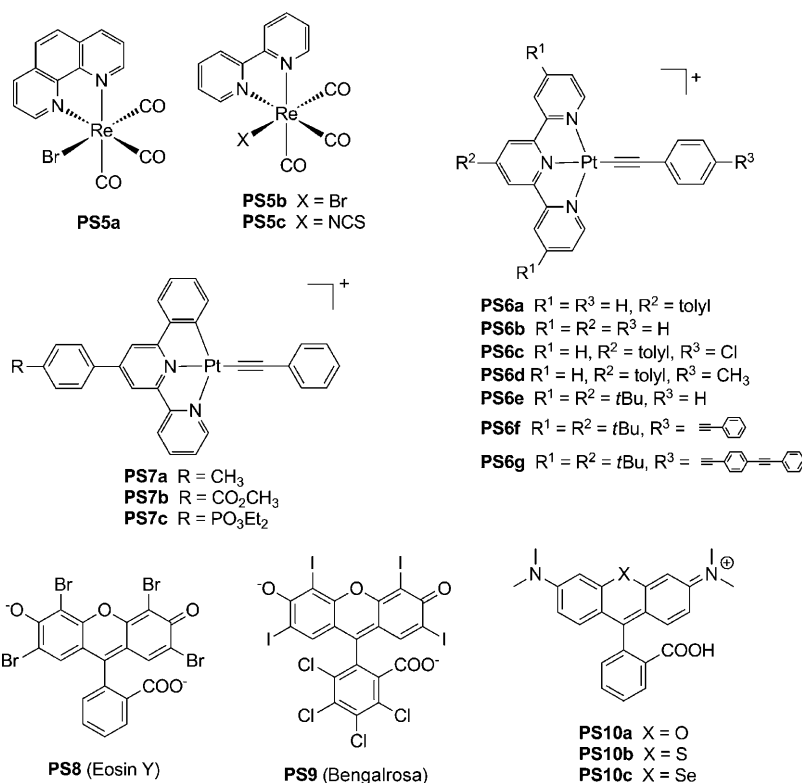


Abbildung 20. Strukturen verschiedenartiger Photosensibilisatoren, die mit Cobaloxim-Katalysatoren zur H₂-Erzeugung kombiniert wurden.

arbeitet wurde (Tabelle 2, Nr. 9), sodass binnen 10 h eine TON_{Co} = 120 erzielt werden konnte (2150 Umsätze bezogen auf den Platinsensibilisator; Tabelle 2, Nr. 10). In einer ähnlichen Studie ermittelten Castellano und Mitarbeiter den Einfluss der Phenylacetylid-π-Konjugationslänge in **PS6e,f** auf die photokatalytische Aktivität von Systemen mit **12a**.^[140] Sie verzichteten auf den Zusatz von freiem Ligand dmgh₂, sodass im Zuge der Umsetzung zersetzter Katalysator nicht regeneriert werden konnte.

Bei einem Vergleich der photokatalytischen Leistung von Cobaloxim-Katalysatoren (**9**, **12–14**, **35**) in Verbindung mit **PS6a** wurden die höchsten Aktivitäten mit **14b** erhalten, das einen Pyridylligand mit elektronenziehendem Substituent trägt (Tabelle 2, Nr. 16).^[116,117] Abweichend hiervon hatten Artero und Mitarbeiter in einer elektrokatalytischen Untersuchung die höchsten Aktivitäten für Cobaloxime wie **13** mit elektronenschiebenden Substituenten beobachtet.^[51] Möglicherweise ist daher der Cobaltkatalysator am geschwindig-

keitsbestimmenden Schritt der photochemischen H_2 -Erzeugung nicht beteiligt.

Alberto und Mitarbeiter stellten kürzlich neuerliche Untersuchungen zu Systemen aus dem Cobaloxim **11** und Tricarbonylrhenium-Diimin-Sensibilisatoren an.^[120,138] Die Verwendung von **PS5b** in DMF mit TEOA als stöchiometrischem Elektronendonator und Essigsäure als Protonenquelle ergab 75 Umsätze nach 9 h Bestrahlung mit $\lambda > 400$ nm.^[138] Im Anfangsstadium dieses Tests war eine hohe Quantenausbeute von 40 % zu verzeichnen. Wurde der Bromidligand in **PS5b** gegen einen Thiocyanatligand ausgetauscht, so resultierte ein verbessertes System in 353 Umsätzen binnen 120 h.^[120] Beim Einsatz von HBF_4 anstelle von Essigsäure (Bildung von $[\text{HTEOA}]\text{BF}_4$) wurde eine Quantenausbeute von 90 % für die Wasserstoffherzeugung bei 380 nm ermittelt. Wenn man berücksichtigt, dass ein Teil der Reduktionsäquivalente aus der Dunkelreaktion stammt (siehe Abbildung 16),^[120] so kommt man aber auf eine kleinere tatsächliche Quantenausbeute von etwa 45 %. Unter diesen Bedingungen waren bis zu 1850 Umsätze pro Cobaltion (ungefähr 300 pro zusätzlich zugegebenem dmgH_2 -Ligand) möglich, was der höchsten Effizienz für ein photokatalytisches System mit Cobaloxim entspricht.

Eisenberg und Mitarbeiter erzielten im Jahr 2009 einen Durchbruch, indem sie das erste homogenkatalytische System beschrieben, das ausschließlich aus häufigen Elementen besteht.^[141] Anstelle edelmetallhaltiger Photosensibilisatoren wurden organische Farbstoffe wie Eosin Y (**PS8**) oder Bengalrosa (**PS9**) eingesetzt. Andere Xanthenderivate wie Fluorescein, ohne Brom- oder Iodsubstituenten, waren unter den Versuchsbedingungen nicht aktiv. Das Vorliegen solcher Schweratome erleichtert das Intersystem-Crossing und somit die Bildung der langlebigen Triplettzustände, die für einen effizienten Elektronentransfer auf den Katalysator benötigt werden. Die höchste TON von 180 wurde erhalten mit **PS8** und dem Katalysator **12a** in Gegenwart eines 12-fachen Überschusses an freiem Ligand dmgH_2 . Die H_2 -Entwicklung endete nach 12 h Bestrahlung, und die photolytierte Lösung wurde farblos. Unter denselben Bedingungen war **PS9** ebenfalls wirksam, allerdings weniger beständig. Wang, Sun und Mitarbeiter kombinierten diesen Photosensibilisator auch mit den BF_2 -verbrückten Cobaloximen **9** und **10**,^[136] wobei das System mit **9** effektiver war (327 Umsätze binnen 5 h). Die Zugabe von weiterem **PS9** zur Photolyse löste führte zu neuerlicher Aktivität und etwa 150 zusätzlichen Umsätzen. Der Katalysator **10** mit Phenyl-Substituenten an den Dioximliganden ist weniger aktiv, obwohl die Triebkraft für den Elektronentransfer vom angeregten PS stärker ist; dies liegt möglicherweise an der geringeren Nucleophilie von **10**.^[52,100] Das Vorliegen von Co^{I} -Spezies wird in diesen Experimenten^[136,141] durch eine starke Absorption im sichtbaren Bereich um 600 nm belegt. Die Clathrochelate-Komplexe **28** und **29** waren unter ähnlichen Bedingungen um den Faktor 4 weniger aktiv als **9**. Eisenberg und Mitarbeiter verbesserten ihr photokatalytisches System weiter, indem sie den Fluoresceinfarbstoff Eosin Y (**PS8**) durch Rhodaminanaloga mit S oder Se anstelle von O im Xanthenring ersetzen (**PS10a–c**).^[142] Diese Modifizierungen erhöhen die Stabilität des Farbstoffs, sodass unter optimierten Bedingungen 9000 Um-

sätze pro Sensibilisatormolekül erreicht wurden. Bezogen auf Co entspricht dies aber nur 127 Umsätzen, und ein Überschuss an dmgH_2 ist erforderlich, um die Aktivität des Systems unter Bestrahlung während der Reaktionszeit von 24 h aufrechtzuerhalten; ohne dmgH_2 -Zusatz beginnt die Zersetzung schon nach 3 h.

3.2. Supramolekulare Cobaloxim-Photokatalysatoren

Die Anfänge dieses Gebiets reichen in das Jahr 2008 zurück, als wir über eine Reihe supramolekularer Photokatalysatoren mit Cobaloxim-Zentren (**41–43**, Abbildung 21) zur H_2 -Erzeugung berichteten.^[100,135] Die Ruthenium-Cobaloxim-Heterozweikernkomplexe wurden durch Koordination eines pyridinfunktionalisierten Rutheniumdiimin-Photosensibilisators an eine axiale Position eines Cobaltzentrums erhalten. Die Aktivität dieser Photokatalysatoren lässt sich einstellen über 1) die Koordinationssphäre des Cobaltzentrums (vergleiche **41a** mit **41b** oder **42**, Tabelle 3) und 2) über die Verknüpfungseinheit (vergleiche **41a** mit **41c** sowie **44** mit **45** und **47a–d**, Tabelle 3). Diesen Studien zufolge waren die supramolekularen Systeme aktiver als entsprechende Mehrkomponentensysteme,^[100] wobei eine konjugierte Brücke nicht zwingend erforderlich war.^[143] Die Verbindung **41a**

Tabelle 3: Supramolekulare Systeme mit Cobaltkatalysatoren zur photokatalytischen H_2 -Erzeugung.

Nr.	Kat.	Bedingungen	$t^{\text{[a]}}$	Licht	TON	Lit.
1	41a	Aceton, TEA [HTEA] BF_4	4 h 15 h	weißes Licht $\lambda > 350$ nm	56 103	[100]
2	42	Aceton, TEA [HTEA] BF_4	4 h	weißes Licht	17	[100]
3	41b	Aceton, TEA [HTEA] BF_4	4 h	weißes Licht	12	[100]
4	41c	Aceton, TEA [HTEA] BF_4	4 h	weißes Licht	104	[100]
5	43	Aceton, TEA [HTEA] BF_4	4 h	$\lambda > 380$ nm	9	[135]
6	44	Aceton, TEA [HTEA] BF_4	8 h	$\lambda > 400$ nm	38	[143]
7	45	Aceton, TEA [HTEA] BF_4	8 h	$\lambda > 400$ nm	48	[143]
8	46	Aceton, TEA [HTEA] BF_4	15 h	$\lambda > 380$ nm	210	[135]
9	47a ^[b]	MeCN/ H_2O , 1:1 TEOA (15 mM)	8 h	$\lambda = 400\text{--}700$ nm	20	[150]
10	47b ^[b]	MeCN/ H_2O , 1:1 TEOA (15 mM)	8 h	$\lambda = 400\text{--}700$ nm	8	[150]
11	47c ^[b]	MeCN/ H_2O , 1:1 TEOA (1.2 M)	8 h	$\lambda = 400\text{--}700$ nm	3.9	[150]
12	47d ^[b]	MeCN/ H_2O , 1:1 TEOA (1.2 M)	8 h	$\lambda = 400\text{--}700$ nm	2.5	[150]
13	48a	THF/ H_2O , 8:2 TEA	5 h	$\lambda > 400$ nm	22	[151]
14	48b	THF/ H_2O , 8:2 TEA	5 h	$\lambda > 400$ nm	3	[151]
15	48c	THF/ H_2O , 8:2 TEA	5 h	$\lambda > 400$ nm	< 1	[151]

[a] Bestrahlungsdauer. [b] Das supramolekulare Aggregat wurde in situ durch Mischen von CoCl_2 mit 3 Äquiv. des bipy-funktionalisierten Iridiumkomplexes gebildet.

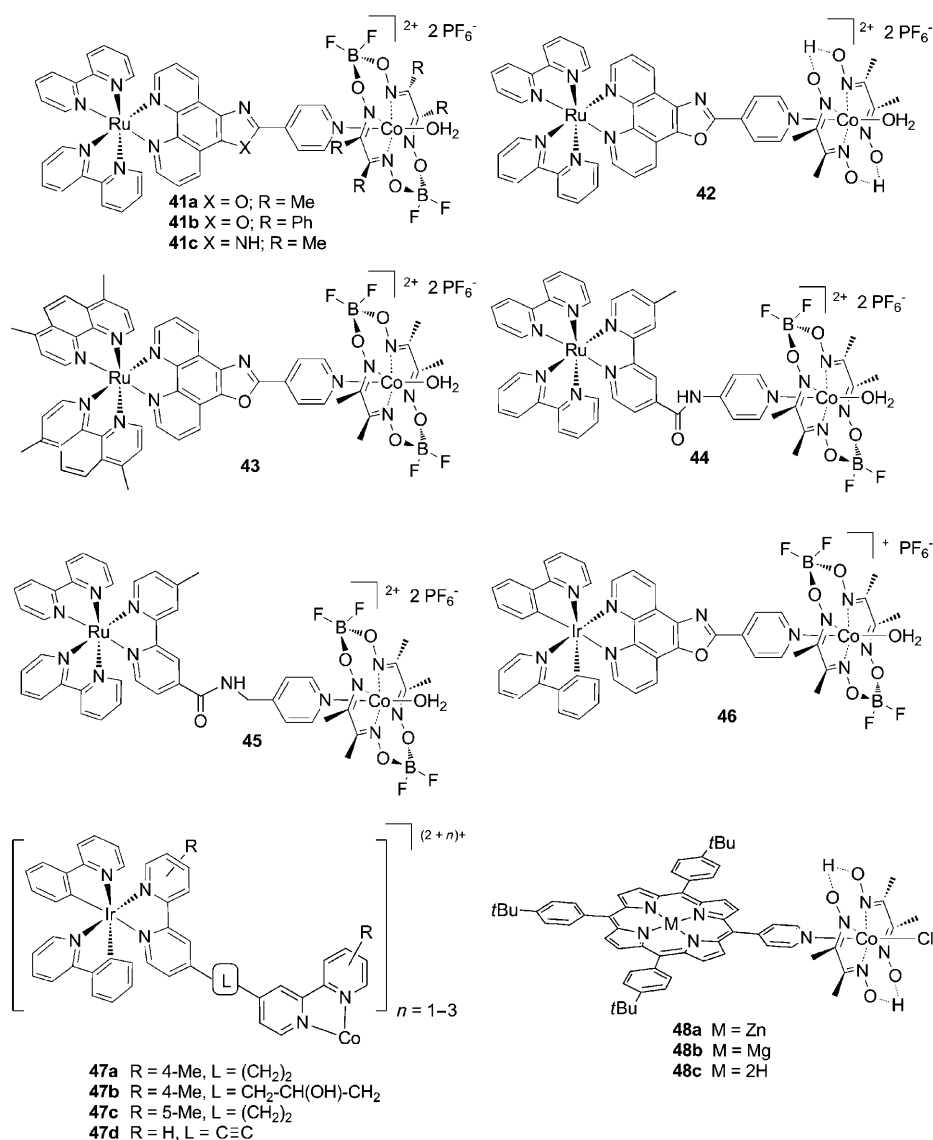


Abbildung 21. Strukturen supramolekularer Photokatalysatoren zur H₂-Erzeugung auf Cobaloxim-Basis.

kann mit 103 Umsätzen während eines 15-stündigen Experiments mit zuvor beschriebenen supramolekularen Ru-Pt-,^[144,145] Ru-Pd-^[146,147] und Ru-Rh-Systemen^[148] konkurrieren, in denen die Katalyse an einem Edelmetallzentrum abläuft, sowie mit dem Dirhodium-Photokatalysator [Rh₂(dfpma)₃(PPh₃)(CO)] (dfpma = Bis(difluorophosphanyl)methylamin) von Nocera und Mitarbeitern.^[149] Ein größerer Nachteil, der immer noch der Erklärung bedarf, besteht darin, dass **41a–c** und **42** für die H₂-Erzeugung Licht aus dem Nah-UV-Bereich benötigen. Die Verbindung **43** mit zwei weiteren substituierten Phenanthrolinliganden am Rutheniumzentrum ist dagegen schon bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht aktiv.^[135]

Außerdem kann die Photosensibilisator-Einheit modifiziert werden. Das System **46** mit einem Iridiumfarbstoff brachte es in einem 15-stündigen Experiment auf 210 Umsätze (Tabelle 3, Nr. 8).^[135] was zuvor beobachtete Vorteile von Ir- gegenüber Rh-Photosensibilisatoren bestätigt.^[133] Auch hier ist der supramolekulare Aufbau stabiler als ein

Zweikomponentensystem aus **9** und **PS9**, das nur 165 Umsätze bewirkt (Tabelle 2, Nr. 6). Weil das Zweikomponentensystem und das supramolekulare System anfangs vergleichbare Umsatzfrequenzen aufweisen, ist der Elektronentransfer vom Photosensibilisator auf das Cobaltzentrum wahrscheinlich nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Sakai und Mitarbeitern entwickelten kürzlich eine andere Strategie, die auf der Selbstorganisation cyclometallierter Ir-Photosensibilisatoren mit bipy-funktionalisierten Liganden in Gegenwart von Co^{II}-Ionen zu [Co(bipy-L-Ir)_n]²⁺ (**47**) beruht (Abbildung 21).^[150] Diese in situ gebildeten Systeme vermitteln in Gegenwart von TEOA die photochemische H₂-Erzeugung in CH₃CN/H₂O mit bis zu 20 Umsätzen (Tabelle 3, Nr. 9–12). Die H₂-Erzeugung wird dabei sichtlich vom Verhältnis CH₃CN/H₂O beeinflusst, ebenso von der TEOA-Konzentration und von der Verknüpfungseinheit zwischen dem PS und dem Cobaltzentrum. Bei Vergleichen unter denselben experimentellen Bedingungen waren Mehrkomponentensysteme nur halb so effizient wie das supramolekulare System.

Schließlich wurden auch edelmetallfreie supramolekulare Systeme beschrieben.^[151] Die Gruppe

um Wang und Sun verknüpfte pyridylfunktionalisierte Porphyrin-Photosensibilisatoren durch axiale Koordination mit einem Cobaloxim-Komplex (Abbildung 21, **48a–c**). Ein Austausch des Metallzentrums im Porphyrin veränderte die photokatalytische Aktivität drastisch: Während mit dem Magnesiumporphyrin **48b** und dem freien Porphyrin **48c** nur eine geringe H₂-Entwicklung verbucht wurde, ergab das System **48a** mit dem Zinkporphyrin bis zu 22 Umsätze binnen 5 h. Auf der Grundlage spektroskopischer Studien schlugen die Autoren eine schwache axiale Koordination von TEA an Zn als Grund für das bessere Abschneiden von **48a** vor, weil dadurch ein Innensphären-Elektronentransfer möglich wird. Unter denselben experimentellen Bedingungen bildete das Dreikomponentensystem [Zn(PyTBPP)] + **12a** + TEA keinerlei H₂.

Kürzlich haben Tiede et al. die Grundzustandsstrukturen in CH₃CN und die Eigenschaften der angeregten Zustände für drei neue supramolekulare Systeme verglichen. In **49** und **50** sind Ruthenium(II)-Bis(terpyridyl)-Photosensibilisatoren

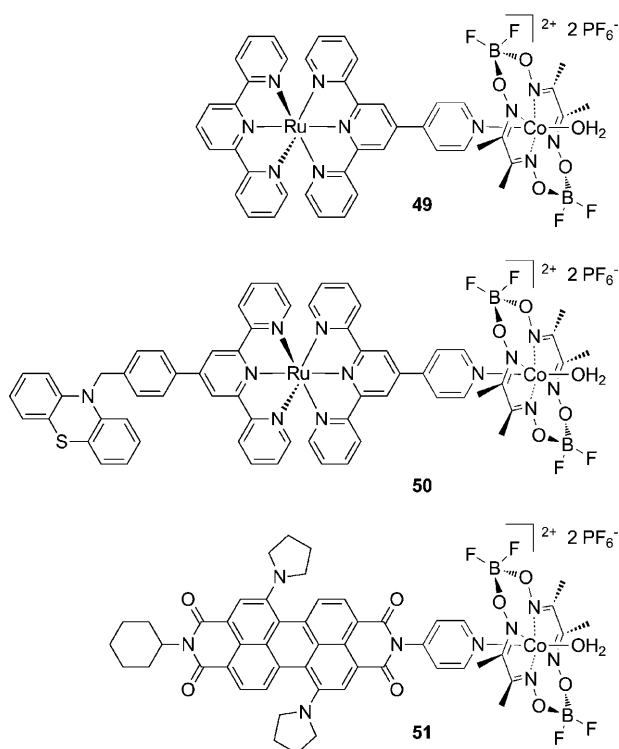


Abbildung 22. Von Tiede et al. untersuchte supramolekulare Aggregate auf Cobaloxim-Basis.^[152]

axial an ein Cobaloxim koordiniert, in **51** nimmt ein Perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (PDI) diesen Platz ein (Abbildung 22).^[152] Für die supramolekularen Systeme stellen sich Gleichgewichte mit den freien Cobaloxim- und PS-Fragmenten ein, wobei **49** zu 90 % aggregiert vorliegt, **51** hingegen zu nur 19 %. Des weiteren wurde eine Phenothiazin(PTZ)-Donoreinheit am PS-Fragment von **50** eingeführt, um den ladungsgetrennten Zustand mit oxidiertem PTZ und reduziertem Cobaloxim durch einen „Push-pull“-Effekt zu stabilisieren, aber ein Test in der photokatalytischen Wasserstoff-erzeugung steht noch aus.

Die schwache koordinative Bindung zwischen dem PS- und dem Cobaloxim-Fragment ist ein beträchtlicher Nachteil dieser Systeme. In photokatalytischen Systemen zum Einsatz in effizienten und stabilen Photokathoden werden diese beiden Fragmente kovalent verknüpft sein müssen.

Vor kurzem wurde überdies noch ein System entwickelt, in dem das Cobaloxim **14c** und der Photosensibilisator $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\{2,2'\text{-Bipyridin-4,4'-diylbis(phosphonsäure)}\}]^{2+}$ elektronisch über ein TiO_2 -Partikel gekoppelt sind.^[153] Die beiden molekularen Verbindungen werden über ihre Phosphonatgruppen im Verhältnis PS/Katalysator = 3 auf der TiO_2 -Oberfläche verankert. Wenn das System in eine gepufferte wässrige TEOA-Lösung (pH 7) eingebracht und mit sichtbarem Licht bestrahlt wird, entsteht Wasserstoff (53 Umsätze). Dieser Aufbau nutzt den extrem schnellen Elektronentransfer von dem angeregten Photosensibilisator in das TiO_2 -Leitungsband und möglicherweise weiter zum Katalysator, die photochemische Zersetzung des Rutheniumfarbstoffs ist aber auch hier ein Problem. Außerdem konnte ein direkter Elektronentransfer nicht ausgeschlossen werden.

3.3. Der Einfluss verschiedener experimenteller Parameter

Die Ermittlung der besten Bedingungen für eine PS-Katalysator-Kombination ist kein einfaches Unterfangen, hängt die photokatalytische Effizienz doch stark von Parametern wie dem Lösungsmittel, dem messbaren pH-Wert oder dem stöchiometrischen Elektronendonator ab, die nicht unabhängig voneinander optimiert werden können. Und wenn man einmal die optimalen Bedingungen für ein System gefunden hat, kann man diese wiederum nicht ohne Weiteres auf ein anderes übertragen.

Für alle literaturbekannten photokatalytischen Systeme wurden deutliche Lösungsmittelleffekte beobachtet. Kombinationen von DMF, CH_3CN oder Aceton mit Wasser (bis 66 %) erscheinen als die besten Reaktionsmedien. In diesen Gemischen wird Wasser häufig als die Protonenquelle betrachtet, obgleich protoniertes TEA oder TEOA auch infrage kommen. Das Arbeiten in wasserhaltigen Lösungsmittelgemischen ist wohl ein erster Schritt in Richtung einer photolytischen Wasserspaltung in rein wässriger Lösung, die bisher beschriebenen Systeme erwiesen sich aber in rein wässrigen Puffern grundsätzlich als inaktiv. Unseres Wissens führten unter den Cobaltsystemen bislang nur die Kombinationen von **PS9** mit **9** (10 % TEA in Wasser, pH 10; 21 Umsätze binnen 5 h)^[136] und von **PS1** mit $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ^[127] zur photokatalytischen Freisetzung von H_2 in wässriger Lösung.

Die Acidität des Mediums ist womöglich der wichtigste Parameter bei der Optimierung der Photokatalysebedingungen. In manchen Fällen messen die Autoren den pH-Wert mithilfe einer Glaselektrode.^[131] Solchermaßen ermittelte pH-Werte (pH_{app}) sind in nichtwässrigen Mischungen keinesfalls klar definiert, und ihre reproduzierbare Bestimmung ist schwierig, weil die erforderliche lineare Beziehung für Glaselektroden nur in wässrigen Lösungen bei $\text{pH} \leq 12$ gilt. Andere Gruppen bestimmten den pH-Wert einer wässrigen Lösung mit 10 Vol.-% TEA oder TEOA, bevor sie diese mit CH_3CN mischten.^[117,141] Bei dieser Vorgehensweise kann pH_{app} des endgültigen Mediums deutlich mit dessen Zusammensetzung variieren. Davon abgesehen wird für die meisten Systeme zur photochemischen H_2 -Erzeugung eine starke pH-Abhängigkeit beobachtet.^[120,131,136,138,139,141] Allgemein wird bei pH_{app} unterhalb 6–8 oder oberhalb 12–13 kein H_2 erzeugt. Bei niedrigen pH-Werten verringert die Protonierung von TEA oder TEOA die Menge an redoxaktiver basischer Form, die als stöchiometrischer Elektronendonator wirken und den Photosensibilisator regenerieren kann, und im stark basischen Bereich ist die Protonierung des Co^I-Katalysator erschwert.^[131,154] Eisenberg und Mitarbeiter erhielten in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ für Systeme aus dem Cobaltkatalysator **12**, dem stöchiometrischen Elektronendonator TEOA und einem Platinphotosensibilisator mit **PS6** maximale Umsatzzahlen bei pH_{app} 8,5,^[117,139] während $\text{pH}_{\text{app}} \approx 7$ für **PS8** optimal war.^[141] Alberto und Mitarbeiter waren sich der Schwierigkeiten bei der Bestimmung von pH-Werten in nichtwässrigen Medien bewusst und nutzten daher das Konzentrationsverhältnis von Säure (CH_3COOH oder HBF_4) und basischem stöchiometrischem Elektronendonator als Parameter. Alternativ kann eine Art Puffer errichtet werden, indem man äquimolare Mengen des Elektronendonors und seiner konjugierten Säure zusetzt

(z.B. TEA/[HTEA]BF₄), wie wir es in unseren Studien getan haben.^[100,135]

Schließlich wird oft nach einigen Stunden eine Desaktivierung des Systems beobachtet, deren Ursachen auf molekularer Ebene aber noch nicht aufgeklärt sind. Die Bildung von Cobaltnanopartikeln ohne jegliche Aktivität in der H₂-Erzeugung^[117] kann nicht ausgeschlossen werden; ähnliches wurde auch für katalytische Systeme mit Edelmetallverbindungen gefunden.^[155] Die photochemische Zersetzung des Katalysators ist ein Hauptgrund für die Desaktivierung bei Systemen mit organischen Farbstoffen.^[136,141] Auch Metall-diimin-Photosensibilisatoren wie **PS1** sind anfällig dafür,^[131] Rhenium-Photosensibilisatoren hingegen sind deutlich beständiger.^[138] Grundsätzlich muss herausgefunden werden, ob die Desaktivierung ein intrinsischer Prozess des photokatalytischen Systems ist, oder ob sie speziell durch Verwendung eines stöchiometrischen Elektronendonors hervorgerufen wird, der schädigende Radikalspezies erzeugt. Im Fall der Farbstoffe **PS10b,c**, die sich in Mischungen mit TEOA, aber ohne Katalysator, unter Lichteinwirkung schnell zersetzen, könnte diese Hypothese zutreffen.^[142]

3.4. Mechanismus

Eine erste Frage zum Mechanismus stellt sich bezüglich der Reduktion des Cobaltzentrums: Tritt diese direkt als oxidativer Löschprozess des angeregten Photosensibilisators PS* auf oder durch Reaktion mit dem reduzierten Photosensibilisator PS⁻, der in einem reduktiven Löschprozess aus PS* und dem stöchiometrischen Elektronendonator entsteht.

Dieser Punkt wurde in photophysikalischen Untersuchungen betrachtet. Rutheniumdiimin-Photosensibilisatoren wie **PS1** oder **PS2** absorbieren sichtbare Photonen (um 450 nm), die je ein Elektron aus einem Metall-d-Orbital in das antbindende π -Orbital eines Diiminliganden anregen. Der dadurch gebildete angeregte Singulett-Zustand ($S=0$) geht schnell in einen Triplett-Zustand ($S=1$) über; dieser Prozess wird als Intersystem-Crossing bezeichnet und beruht auf der Spin-Bahn-Kopplung. Der resultierende angeregte Zustand PS* (Abbildung 16) hat eine vergleichsweise lange Lebensdauer von einigen Mikrosekunden und kann als ein Ru^{III}-Zentrum mit einem reduzierten Diimin-Radikalanion als Ligand aufgefasst werden.^[156] Weil das π^* -Orbital des Bipy-Liganden ein Elektron enthält, ist dieser angeregte Zustand ein starkes Reduktionsmittel mit einem Standardpotential von -0.86 V gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE) im Fall von **PS1**. Gleichzeitig kann PS*, wegen eines unbesetzten d-Orbitals am Metallzentrum, aber auch stark oxidierend wirken ($E^\circ = 0.84$ V gegen NHE für **PS1**).^[157] Im Grunde bestimmen daher die Art und Konzentration der verfügbaren Redoxpartner, ob PS* reduzierend oder oxidierend wirkt.

In einem System zur photochemischen H₂-Erzeugung mit [Co(bipy)₃]²⁺ als Katalysator und Ascorbat als stöchiometrischem Elektronendonator wird PS* (**PS1** oder **PS2**) zuerst durch Ascorbat zu PS⁻ reduziert (reduktiver Löschprozess, Abbildung 16). Beim Einsatz von TEOA ist jedoch der oxidative Löschprozess (Abbildung 16) unter Bildung von

[Co(bipy)₃]⁺ schneller als die Umwandlung von PS* in PS⁻.^[57,60,128]

Mit Cobaloxim-Katalysatoren und in Gegenwart von TEOA ist der reduktive Löschprozess vorherrschend. Im Fall der H-verbrückten Cobaloxime ist dies im Einklang mit dem hohen negativen Co^{II}/Co^I-Redoxpotential.^[131] Optische Transientspektroskopie^[100,152] mit den supramolekularen Aggregaten **41a**, **49** und **50**, die BF₂-verbrückte Cobaloxim-Einheiten enthalten, zeigte, dass das Cobaltzentrum die Lebensdauer des angeregten Ru^{II}-MLCT-Zustands nur wenig beeinflusst; somit ist der reduktive Löschprozess durch den stöchiometrischen Elektronendonator der hauptsächliche Reaktionsweg. Dagegen ist der oxidative Löschprozess möglich, wenn das katalytische Zentrum im Co^{III}-Zustand vorliegt.^[100,152]

Ähnliche Studien wurden auch mit anderen Photosensibilisatoren ausgeführt. So wirkt im Fall von Rhenium-Photosensibilisatoren wie **PS5b,c** der diffusionsbegrenzte reduktive Löschprozess,^[152] für Platin-Sensibilisatoren wie **PS6a** wurde hingegen der oxidative Löschvorgang nachgewiesen,^[152] und mit den Iridium-Photosensibilisatoren **PS3** und **PS4** können, je nach dem Konzentrationsverhältnis von Katalysator und Elektronendonator, beide Mechanismen auftreten.^[133]

Der Elektronentransfer von organischen Farbstoffen wurde mithilfe von Fluoreszenzspektroskopie und Laserblitzphotolysetechniken untersucht. Bei den Xanthenfarbstoffen **PS8** und **PS9** erfolgt der Elektronentransfer zu Cobaloxim (mit Co^{II} oder Co^{III}) aus dem Triplett-Zustand.^[136,141] Oxidative wie reduktive Löschmechanismen können zum Katalyseprozess beitragen. Dagegen können die Co^{III}-Clathrochelate-Komplexe **28** und **29** den angeregten Singulett- wie Triplett-Zustand von **PS9** oxidativ löschen.^[136] Für **51** wurde kein oxidatives Löschen des angeregten Zustands der Perylen-3,4,9,10-bis(dicarboximid)-Einheit durch das Co^{II}-Zentrum nachgewiesen, was aber auch an der weitgehenden Dissoziation dieses supramolekularen Komplexes in Lösung liegen kann.^[152]

Ein zweiter wichtiger Punkt ist der Mechanismus der H₂-Freisetzung. Polypyridin-Cobalt-Komplexe liegen in Lösung vorrangig als Cobalt(II)-Spezies wie [Co(bipy)_n]²⁺ ($n = 1$ oder 2) vor. Die Entstehung von Cobalt(I)-Komplexen unter Bestrahlung ist an einer Blaufärbung der Lösung erkennbar, und die Dissoziation von bipy-Liganden aus [Co(bipy)₃]⁺ wurde unter Katalysebedingungen bereits nachgewiesen.^[58] Der Hydridkomplex **22**, der auf einem anderen Weg – durch Pulsradiolyse wässriger Lösungen mit CoSO₄ und bipy in Gegenwart von Radikalfängern – erzeugt werden kann,^[59] ist vermutlich das Schlüsselintermediat der katalytischen photochemischen Wasserstoffherzeugung in wässriger Lösung.^[57,60]

Die Bildung von Co^I-Spezies wurde spektroskopisch bei Reaktionen mit Cobaloxim-Katalysatoren und Platin-Sensibilisatoren^[117] oder organischen Farbstoffen in Lösung nachgewiesen.^[136] Die Protonierung photochemisch erzeugter Co^I-Spezies ergibt Co^{III}-Hydrid-Komplexe, von denen aus drei Reaktionspfade zur Freisetzung von H₂ in einem geschlossenen Zyklus führen können. Erstens kann das Co^{III}-Hydrid direkt mit einem Proton reagieren und H₂ freisetzen, bevor eine nachfolgende Reduktion wieder die Co^{II}-Spezies liefert

(heterolytischer Reaktionspfad A in Abbildung 13). Zweitens kann die Reduktion des Co^{III} -Hydrids zum Co^{II} -Hydrid der H_2 -Freisetzung durch Reaktion mit einem Proton vorausgehen (heterolytischer Reaktionspfad B in Abbildung 13), wie es für das BF_2 -verbrückte Cobaloxim **9** vorgeschlagen wurde.^[52,101] Diese beiden Mechanismen erfordern die Zufuhr eines zusätzlichen Elektrons, das entweder aus einem zweiten photochemischen Zyklus oder aus einer Dunkelreaktion stammen kann (d. h., aus der Zersetzung des Radikalkations D^+ unter Freisetzung eines Protons und eines Elektrons; Abbildung 16). Drittens kommt ein homolytischer Reaktionspfad in Betracht, bei dem Wasserstoff durch reduktive Eliminierung aus zwei Co^{III} -Hydriden oder zwei Co^{II} -Hydriden entsteht (homolytische Reaktionspfade A und B in Abbildung 13).

Bei der Untersuchung der katalytischen photochemischen H_2 -Erzeugung durch **PS5b** und **11** beobachteten Alberto und Mitarbeiter eine Abhängigkeit der H_2 -Bildungsgeschwindigkeit vom Quadrat der Gesamtkonzentration an Cobaltkatalysator. Dies spricht für einen Prozess zweiter Ordnung bezüglich Co als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, wie beispielsweise beim homolytischen Mechanismus. In anderen Systemen besteht eine lineare Beziehung zwischen der H_2 -Bildungsgeschwindigkeit und der Cobaltkonzentration.^[117,135] Hier kann man nicht ohne weiteres auf einen heterolytischen H_2 -Bildungsschritt am Cobaltzentrum schließen, weil auch andere Prozesse, die erster Ordnung bezüglich der Cobaltkonzentration sind, – etwa der Elektronentransfer vom Photosensibilisator auf das Cobaltzentrum – Teil des Mechanismus sind (Abbildung 15) und gleichfalls geschwindigkeitsbestimmend sein können.^[158]

Schließlich sind Cobaloxim-Komplexe, anders als $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$, nicht sonderlich effizient beim Löschen angeregter Zustände von Metalldiimin-Photosensibilisatoren. Die photochemische H_2 -Erzeugung mit Cobaloxim-Katalysatoren beginnt deshalb meistens mit einem reduktiven Löschprozess unter Beteiligung des stöchiometrischen Elektronendonors. Ausnahmen begegnet man beim Einsatz von organischen Xanthenfarbstoffen.^[136,141,142] Diese Systeme bestehen außerdem ausschließlich aus häufigen Elementen; von daher sind sie gute Kandidaten für den Aufbau H_2 -erzeugender Photokathoden nach ihrer Verankerung auf transparenten leitfähigen Materialien.

4. Elektrodenmaterialien

Einige Gruppen haben nicht nur die H_2 -Erzeugung an Metallkatalysatoren untersucht (siehe Abschnitt 2), sondern auch deren Immobilisierung auf Oberflächen, z. B. von Kohlenstoffmaterialien. Das Ziel dabei ist es, billige und robuste Elektroden für die H_2 -Erzeugung zu entwickeln.

Die kovalente Verankerung erscheint als die beste Methode zum Aufbau stabiler elektrokatalytischer Materialien.^[84,159] Spiro et al. befestigten ein Cobalt-*meso*-tetrakis(2-aminophenyl)porphyrin auf einer Glaskohlenstoffelektrode, indem sie Amidbindungen mit Carbonsäuregruppen auf der Oberfläche knüpften. Diese Elektroden waren hoch aktiv bei der H_2 -Erzeugung in wässrigem Phosphatpuffer und wiesen

niedrige Überpotentiale auf (200 mV). Ihre Beständigkeit ließ aber zu wünschen übrig, wohl weil die Verknüpfung unter den Arbeitsbedingungen nicht stabil war.^[160] Peters und Mitarbeiter verankerten den Diimindioxim-Komplex **20a** über anorganische Esterbrücken zwischen Carbonsäuregruppen der Liganden und metallgebundenen Hydroxygruppen auf der Oberfläche einer ITO-Elektrode. Die Oberflächenbedeckung entsprach dabei schätzungsweise einer Monoschicht. Es gelang allerdings nicht, eine höhere elektrokatalytische Leistungsfähigkeit als für unbehandelte ITO-Elektroden unter ähnlichen Bedingungen zweifelsfrei nachzuweisen, und überdies begann sich der Katalysator schon nach einigen Stunden von der Oberfläche zu lösen.^[56]

Als Alternative wurden dicke elektrochemisch aktive Filme durch Copolymerisation des Cobaltkomplexes **7** mit *p*-Xylyl- α - α' -dibromid erhalten, wobei ein vernetztes Pyridinium-Polykation entstand. Dieses Polymer wurde dann aus CHCl_3 /Ethanol-Lösung auf eine Glaskohlenstoffelektrode aufgezogen. Der resultierende Film vermittelte die katalytische H_2 -Entwicklung, der Kathodenstrom nahm allerdings beim Durchfahren mehrerer Zyklen zusehends ab. Physikalische Zerstörung (durch die Bildung von H_2 -Blasen) und eine chemische Veränderung der Grenzfläche zwischen Film und Elektrode, die den Elektronentransfer an dieser Stelle erschwerte, wurden als Erklärungen vorgeschlagen, weil spektroskopische Messungen vor und nach dem Einsatz keinerlei Ablösen oder Zersetzung des Katalysators erkennen ließen. Cobalt-Protoporphyrin-Filme, die durch elektrochemische Polymerisation an der Oberfläche oder über die elektrochemische Oxidation peripherer Vinylsubstituenten erhalten wurden, lieferten ähnliche Ergebnisse.^[160]

Spiro et al. erhielten stabile Katalysatormaterialien auf einfache Weise durch Einlagerung der kationischen Cobaltporphyrinkomplexe **6** und **8** (Abbildung 2) in einen Nafion-Film, der auf einer Glaskohlenstoffelektrode auflag. Wegen der schlechten Elektronenleitung durch den Nafion-Film wurden aber nur geringe Aktivitäten in wässriger TFA-Lösung (0.1 mol L^{-1}) erhalten (26 Umsätze nach 90 min bei -0.95 V gegen SCE mit **6**).^[160] Nach Einschluss in den Nafion-Film und Auflegen auf eine blanken Elektrode aus Pyrolysegraphit konnte der Neutralkomplex $[\text{Co}(\text{TPP})]$ (Abbildung 2) Protonen reduzieren – allerdings mit einem hohen Überpotential (-0.7 V gegen Ag/AgCl ; pH 1) und einer recht niedrigen Umsatzfrequenz von 70 h^{-1} .^[70] Eine höhere katalytische Aktivität ($\text{TOF} = 2 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ bei -0.90 V gegen Ag/AgCl und pH 1) ergab das Cobaltphthalocyanin **52a** (Abbildung 23) eingelagert in einem Poly(4-vinylpyridin-*co*-styrol)-Film auf einer Graphitelektrode.^[71] Die Derivate **52b** und **52c** waren unter ähnlichen Bedingungen weniger aktiv. Auch in diesem Fall war der begrenzende Faktor der katalytischen Protonenreduktion der Elektronentransfer innerhalb der Matrix.

Wenn Glaskohlenstoffelektroden in einer CH_3CN -Lösung mit Cobaloxim **9** und *p*-Toluolsulfonsäure (0.05 mol L^{-1}) zyklisch oder konstant auf negatives Potential gebracht wurden,^[56] resultierten modifizierte Elektroden, die starke katalytische Ströme für die H_2 -Erzeugung in wässrigen Lösungen (pH 2–7) bei geringen Überspannungen zeigten. Durch Mischen von **9** mit Kohlen schwarz und Nafion erhält man ebenfalls elektrochemisch aktive Materialien, die H_2 aus

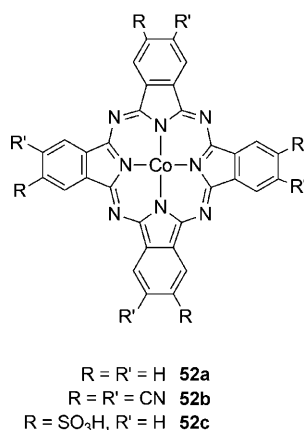


Abbildung 23. Strukturen von Cobalt-Phthalocyanin-Komplexen, die in Polymerfilme eingelagert und auf Elektrodenoberflächen aufgebracht wurden.

wässriger Schwefelsäure schon ab einem Potential von -0.45 V gegen SCE freisetzen.^[54] In diesen beiden Beispielen ist aber nicht erwiesen, dass **9** in den modifizierten Elektrodenmaterialien während der Katalyse immer noch als solches vorliegt. Die elektrochemische Abscheidung von Cobaltmetall oder Cobaltoxid/hydroxid auf Elektrodenoberflächen ist ein bekannter Prozess, der unter diesen Bedingungen ebenfalls ablaufen kann. Elektrochemisch abgeschiedene Cobaltschichten katalysieren die H_2 -Erzeugung bei ähnlichen Potentialen wie die Elektroden, die ausgehend von **9** erhalten wurden.^[161]

5. Cobaltkatalysatoren für die Wasseroxidation

Für die Wasseroxidation gilt Entsprechendes wie für die Wasserspaltung: Auch hier müssen ökonomische Materialien gefunden werden, was die bislang aktivsten Edelmetall- (Pt, Pt/Ru) und Edelmetalloxid-Katalysatoren (RuO_2 oder IrO_2),^[162–165] die unter sauren Bedingungen Überpotentiale von weniger als 150–200 mV erfordern, allerdings ausschließt.^[166] In der Natur bewirkt wiederum ein Übergangsmetall der ersten Periode – Mangan – die katalytische Wasseroxidation im neutralen pH-Bereich. Das Sauerstoff entwickelnde Zentrum im Photosystem II enthält eine $CaMn_4$ -Einheit: Es besteht aus einem $CaMn_3$ -Cubancuster mit verbrückenden Oxoliganden, an den das vierte Manganion angeknüpft ist.^[4,167]

Nach der Beschreibung des „blauen Dimers“, eines zweikernigen oxoverbrückten Ru-Komplexes, durch Meyer und Mitarbeiter^[169] wurden in jüngster Vergangenheit große Fortschritte bei molekularen Mn- und Ru-Komplexen^[41,43,159,168] für die homogenkatalysierte Wasseroxidation erzielt. All diese Verbindungen enthalten aber organische Liganden, die unter den stark oxidierenden Bedingungen der Reaktion thermodynamisch instabil sind und folglich abgebaut werden sollten. Es verwundert daher nicht, dass die meisten dieser Katalysatoren schon nach sehr kurzer Zeit oxidativ deaktiviert werden. Davon abgesehen ermöglichen sie aber einzigartige Einblicke in den Prozess der Sauer-

stofferzeugung, wie er in biologischen Photosystemen ablaufen könnte. Um mit den robusteren und aktiveren oxidischen Heterogenkatalysatoren zu konkurrieren, reicht es aber noch nicht – vielleicht mit der Ausnahme von kürzlich beschriebenen Polyoxometallaten, die aktive Zentren für die katalytische Wasseroxidation in einem oxidationsbeständigen, gänzlich anorganischen Gerüst umschließen.^[39,40,170,171] Außerdem besteht ein neuerliches Interesse an festen Metall-oxid/hydroxid-(Nano)Materialien als aussichtsreiche Katalysatoren für die Wasseroxidation, möglicherweise auch in photochemischen Systemen.

5.1. Co^{III}/Co^{II} : ein Redoxpaar für die Wasseroxidation

Die Eignung von Cobaltkomplexen zur katalytischen Sauerstoffherzeugung aus Wasser wurde schon früh erkannt.^[172] Betrachtet man die $[M(H_2O)_6]^{3+}/[M(H_2O)_6]^{2+}$ -Standardpotentiale in der ersten Übergangsmetallperiode, so stellt Cobalt das am stärksten oxidierende System dar ($E^0 = 1.84$ V gegen NHE in saurer Lösung), gefolgt von Mangan (1.59 V gegen NHE) und Eisen (0.77 V gegen NHE). Co^{III} wird grundsätzlich durch Wasser reduziert, und umgekehrt ist die Oxidation von Co^{II} äußerst unvorteilhaft, wenn keine den Co^{III} -Zustand stabilisierenden Liganden verfügbar sind. Dass Mangan und nicht Cobalt im katalytischen Zentrum von Photosystem II den Vorzug erhielt, lässt sich nicht nur mit der deutlich geringeren Konzentration von Co in der Erdkruste begründen, sondern auch damit, dass die Redoxpotentiale hochvalenter Cobaltspezies zu weit über dem für die Wasseroxidation benötigten Wert liegen.

Bahnbrechende Veröffentlichungen in den 70er und 80er Jahren zeigten, dass Co^{II} -Salze die Oxidation von Wasser durch Permanganat,^[173,174] Hypochlorit,^[175] Persulfat,^[175] Per-ruthenat und Ferrat^[174] sowie durch $[IrCl_6]^{2-}$ und $[Ru(bipy)_3]^{3+}$ katalysieren können.^[176] Im Jahr 1967 schlugen Anbar und Pecht einen Mechanismus für die Wasseroxidation in sauren bis neutralen Lösungen vor, bei dem zunächst eine Bis(μ -hydroxo)dicobalt(III)-Spezies über einen Innensphären-Prozess HO_2^{\cdot} -Radikale erzeugt, aus denen dann O_2 entsteht.^[177] 1978 wiesen Shafirovich et al. erstmals nach, dass Co^{II} -Ionen die elektrokatalytische Wasseroxidation im basischen bis neutralen pH-Bereich bewirken können.^[178] Weil bei basischen pH-Werten eine katalytische Welle beobachtet wurde, deren Potential (0.9–1 V gegen SCE bei pH 10) deutlich unter demjenigen des Co^{III}/Co^{II} -Redoxpaares lag (1.6 V gegen SCE), wurde als aktiver Katalysator eine auf der Elektrodenoberfläche adsorbierte Cobalt-Hydroxo-Spezies vorgeschlagen; folglich ergäbe sich die elektrokatalytische Welle als Folge von „Volumen“- und „Oberflächen“-Prozessen. In diesem System sollte die elektrochemische Oxidation von Co^{II} hochvalente Co^{IV} -Hydroxo-Komplexe erzeugen. Diese wiederum könnten Wasser durch Zweielektronenoxidation (unter Reduktion zu Co^{II}) in Wasserstoffperoxid überführen, das sich dann in Sauerstoff (Abbildung 24) und Wasser zersetzt. Den in Abbildung 24 gezeigten Mechanismus postulierten Sutin et al. im Jahr 1983 auf der Grundlage von kinetischen Studien zur Co^{II} -katalysierten Wasseroxidation durch $[Ru(bpy)_3]^{3+}$.^[179] Die Geschwindigkeitskonstante

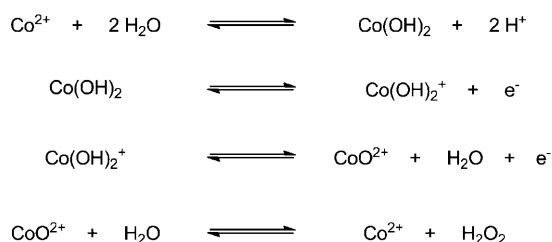


Abbildung 24. Mechanismus der Co^{II} -katalysierten Wasseroxidation durch $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ in basischer Lösung, erhalten auf der Grundlage kinetischer Studien.

für die Reaktion von Co^{IV} mit Wasser oder Hydroxidionen wurde auf 100 s^{-1} geschätzt, mechanistische Details zur O-O-Bindungsbildung an Co^{IV} sind aber bis heute nicht bekannt.

Vor kurzem beschrieben Hill und Mitarbeiter die homogenkatalytische Wasseroxidation durch das anorganische Polyoxometallat $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, das eine Co_4 -Einheit als aktives Zentrum trägt (Abbildung 25).^[180] Dieser

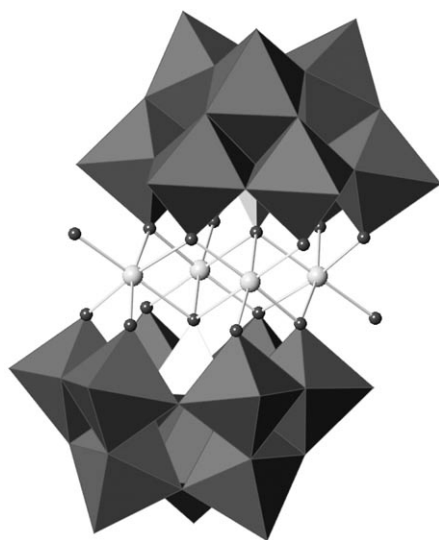


Abbildung 25. Struktur von $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$. Die $\{\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}\}$ -Untereinheiten sind durch dunkelgraue $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaeder und hellgraue $\{\text{PO}_4\}$ -Tetraeder dargestellt. Graue Kugeln bezeichnen Cobaltionen, dunkelgraue Kugeln an Cobalt koordinierte Sauerstoffatome.

Komplex, der zum ersten Mal im Jahr 1973 hergestellt wurde,^[181] enthält keinerlei organische Liganden und sollte daher oxidationsbeständig sein. Cyclovoltammetrische Messungen für die Wasseroxidation mit $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ zeigten einen großen Katalysestrom bei einem geringen Überpotential ($E = 1.1 \text{ V}$ gegen Ag/AgCl , pH 8). Mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ als Oxidationsmittel wurde bei pH 8 aus Wasser O_2 erzeugt (60 % Ausbeute, 75 Umsätze, $\text{TOF} = 5 \text{ s}^{-1}$). Die Reaktion wird durch die Oxidation des Bipyridinliganden beschränkt. Mit einer großen Konzentration des Oxidationsmittels (2.4 mmol L^{-1}) und mit $0.12 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ Katalysator wurden 1000 Umsätze binnen 3 min verzeichnet. Die Autoren wiesen auch nach, dass die beobachtete Aktivität weder auf Cobaltionen noch auf Cobalthydroxid/oxid-

Spezies zurückgeht, die durch einen oxidativen Abbau des Polyoxometallats entstanden sein könnten.

5.2. Cobaltoxide

Zum Einsatz von Cobaltoxid/hydroxid-Materialien als Elektrodenbeschichtungen für die katalytische Wasseroxidation gibt es reichlich Literatur. Verschiedene Methoden, die unterschiedliche Zusammensetzungen liefern können, gehen von löslichen Co^{II} -Salzen aus (anodische Abscheidung aus basischer^[161,182–185] oder saurer bis neutraler^[186,187] Lösung, kathodische Abscheidung ausgehend von CoCl_2 ,^[188–196] auch in Gegenwart von Acetationen,^[197,198] Passivierung einer Cobaltelektrode,^[199] chemische Dampfabscheidung^[200] oder reaktives „Sputtern“ mit O_2 -Plasma^[201]). Auch Co_3O_4 -Nanowürfel wurden als aktiv beschrieben.^[202,203] All diese Verbindungen werden üblicherweise in Form von Elektrodenbeschichtungen getestet. Zur katalytischen Wasseroxidation benötigen sie Überpotentiale von 200 bis 400 mV ^[204] in stark basischer wässriger Lösung; unter diesen Bedingungen sind sie überdies beständiger als Edelmetalloxide. Um die katalytische Aktivität zu erklären, wurden verschiedene Mechanismen angeführt.^[199,205] Vor nicht allzu langer Zeit ist dieses Forschungsgebiet wieder schlagartig ins Blickfeld gerückt, und die mögliche Verwendung solcher Cobaltoxid-Beschichtungen für die katalytische Wasseroxidation in neutralen wässrigen Lösungen wird zurzeit intensiv erforscht.

Die Oxidation von Co^{II} in wässriger Lösung wurde in der Arbeitsgruppe von Nocera im Jahr 2008 aufs Neue geprüft. Die Elektrolyse von Co^{II} -Salzen in Phosphat(P_i)-Puffer (pH 7) bei einem konstanten Potential von 1.3 V gegen NHE führte zur Bildung von amorphem Co^{III} -Oxid/Hydroxid.^[206,207] Dieser Feststoff lässt sich auf die Oberfläche verschiedener leitfähiger Materialien abscheiden (z. B. auf ITO, FTO ($\text{F}:\text{SnO}_2$) oder Glaskohlenstoff). Der Niederschlag widersteht Dehydratisierung, Lufteinwirkung und mechanischer Behandlung. Aus dem Fehlen von Anzeichen für Kristallinität in den Pulver-Röntgenbeugungsmustern und den TEM-Beugungsmustern kann abgeleitet werden, dass die aktive Einheit weniger als 5 nm groß und folglich molekularer Natur ist.^[207] Die Kernzahl der Cluster in den Materialien hängt von der Dicke der Beschichtung ab.^[208] Einer chemischen Analyse und röntgenabsorptionsspektroskopischen Messungen zufolge waren die meisten Cobaltatome oktaedrisch durch sechs Sauerstoffliganden umgeben ($d(\text{Co}-\text{O}) = 1.89 \text{ \AA}$, $d(\text{Co}-\text{Co}) = 2.8 \text{ \AA}$). Zwei Strukturen für molekulare Cluster an der Oberfläche und/oder im Festkörper wurden vorgeschlagen (Abbildung 26). Die erste besteht aus Co^{III} -Oxo/Hydroxo-Cubanen, wobei vollständige oder unvollständige Cubane über eine gemeinsame Cobaltecke verknüpft sind.^[208–210] Die zweite beruht auf kantenverknüpften CoO_6 -Oktaedern in unvollständigen Cobaltoxo/hydroxo-Cubanclustern, die Einheiten mit analoger Struktur wie in Alkalimetallcobaltaten bilden.^[208] Phosphationen können als terminale, nicht aber als verbrückende Liganden an den Cobaltzentren vorliegen.^[209]

Filme mit vergleichbarer Struktur und Zusammensetzung entstehen, wenn durch „Sputter“-Abscheidung erzeugte 800 nm dünne Cobaltfilme in einem Phosphatelektrolyt

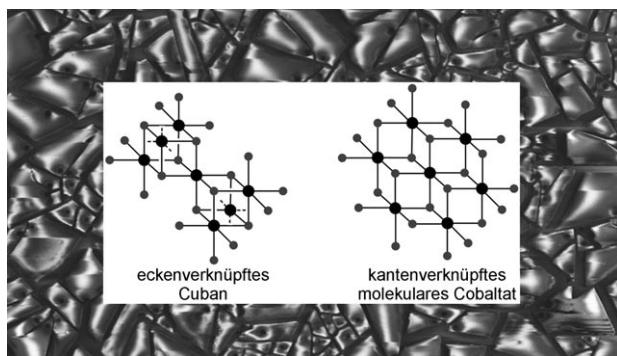


Abbildung 26. Rasterelektronenmikroskopiebild eines aktiven Films, der nach Noceras Methode erhalten wurde, und ein Vorschlag für das Strukturmotiv, abgeleitet aus XAS-Daten für den gesamten Film. Schwarze Kugeln bezeichnen Cobaltionen, graue Kugeln Sauerstoffatome.

anodisiert werden. Demnach gibt es Ähnlichkeiten zwischen Metalloxid-Oberflächenschichten, die durch Passivierung von Cobaltelektroden erhalten werden, und durchgängigen Metalloxidfilmen, die aus Co^{II} -Lösungen abgeschieden werden.^[211]

Die so erhaltenen festen Materialien katalysierten die elektrochemische Wasseroxidation im neutralen pH-Bereich (Phosphatpuffer) in Co^{II} -freien Lösungen. Eine Elektrolyse bei 1.3 V gegen NHE (0.5 V Überpotential) führte zur Bildung von O_2 , dessen Herkunft aus Wasser durch Markierungsexperimente und Massenspektrometrie bestätigt wurde. Die Faraday-Effizienz lag nahe bei 100%, und die Stromdichten erreichten $1\text{--}10\text{ mA cm}^{-2}$. (Eine Stromdichte von 1 mA cm^{-2} erfordert eine Überspannung von 0.4 V.) Die Umsatzfrequenz wurde auf 0.001 s^{-1} geschätzt. Unter den angewendeten neutralen Bedingungen oxidiert der Katalysator eher Wasser als Chloridionen.^[207] Ähnliche, aber dickere aktive Filme für die Wasseroxidation, die elektrochemisch aus Methylphosphonat- (bei pH 8.5) und Borat-Elektrolyten (bei pH 9.2) abgeschieden wurden, erreichten eine höhere Stromdichte von 100 mA cm^{-2} bei 442 bzw. 363 mV Überpotential.^[212]

Der in Abbildung 23 für die Wasseroxidation mit Cobaltoxo/hydroxo-Katalysatoren gezeigte Mechanismus gilt auch für das hier beschriebene System. Die aktiven Filme bilden sich durch Oxidation von Co^{II} zu Co^{III} , das sich in Gegenwart von Phosphat erwartungsgemäß auf der Elektrodenoberfläche niederschlägt. Die weitere Oxidation erzeugt Co^{IV} -Oxo-Spezies, die O_2 unter Regenerierung von Co^{II} freisetzen.^[213] EPR-spektroskopische Studien haben eindeutige Hinweise auf die Bildung von Co^{IV} -Spezies während der elektrokatalytischen Wasseroxidation geliefert.^[214] Auch die Ergebnisse von XAS-Messungen sind in Einklang mit Cobalt in einer höheren Oxidationsstufe als +III.^[208] Beim Umschalten von 1.25 V gegen NHE auf einen offenen Stromkreis wird der Film weiterhin reduziert (unter O_2 -Entwicklung). Diese Beobachtung bestätigt den molekularen Aufbau des Films; Cobaltat-Festkörper mit Cobalt in ähnlich hohen Oxidationsstufen sind unter vergleichbaren Bedingungen gegenüber Wasser kinetisch inert. Der Mechanismus umfasst gekoppelte Proton- und Elektronentransfers, die dem, im Allgemeinen ge-

schwindigkeitsbestimmenden, O_2 -Freisetzungsschritt vorgelagert sind. Für die Bildung der O-O-Bindung müssen die beteiligten Wassermoleküle oder Hydroxidionen vermutlich durch Deprotonierung aktiviert sein. Phosphationen könnten dabei als Protonenakzeptoren eine wichtige Rolle spielen.^[213]

Eine weitere Funktion der Phosphationen besteht darin, dass sie kontinuierlich die während der Katalyse in Lösung gehenden Co^{II} -Ionen durch Fällung als Co^{III} -Ionen wieder in den Film integrieren.^[215,216] Während der Umsetzung, oder wenn die Elektrode auf dem Potential eines offenen Stromkreises gehalten wird, gehen Co^{II} -Ionen, die in Gegenwart von Sauerstoffliganden in einer labilen High-spin-Konfiguration vorliegen, wieder in Lösung (was einem Auflösen des Oxids entspricht), doch unter oxidierenden Bedingungen werden substitutionsinerte Low-spin- $\text{d}^6\text{-Co}^{\text{III}}$ -Ionen erzeugt, die in Gegenwart von Phosphat sofort wieder auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden werden. Dieser Reparaturprozess und die Beteiligung der Phosphationen wurden belegt durch Experimente an ^{57}Co - und ^{32}P -markierten Filmen, wobei die Freisetzung und Aufnahme der Radioisotope während der katalytischen Wasseroxidation beobachtet wurden.^[215]

Dies ist eines von wenigen Metalloxiden, für die eine Aktivität im neutralen pH-Bereich nachgewiesen wurde. Über ein Material der Zusammensetzung $\text{CoO}_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($m = 1.4\text{--}1.7$ und $n = 0.1\text{--}1$) wurde schon 1964 berichtet.^[186] Dieses Material wurde durch anodische Abscheidung von Cobaltsalzen (z. B. Nitrat, Sulfat, Acetat oder Tetrafluoroborat) bei 0.7 V gegen SCE in wässriger Lösung (pH 6 oder 7) erhalten und war oberhalb pH 1 stabil in chlorid-, sulfat- oder nitrat-haltigen Lösungen. Es katalysierte die Wasseroxidation in 0.5 mol L^{-1} K_2SO_4 -Lösung bei 1.43 V gegen SCE. Später schieden Stahl und Mitarbeiter auf einer FTO-Elektrode aus CoSO_4 -Lösung (pH 3.5) in Gegenwart von Fluoridionen ein fluoridhaltiges Cobaltoxid ab.^[217] Dieses Material vermittelte die Wasseroxidation bei 1.6 V gegen NHE in Lösungen mit einem anfänglichen pH-Wert von 3.7 in Gegenwart von Fluoridionen dauerhaft für $\text{pH} > 3$. Die Stromdichte (ca. 2 bis 6 mA cm^{-2}) an der Elektrode stieg mit der Fluoridkonzentration in der Lösung an (0.1 bis 1 mmol L^{-1}). Analog zu den Phosphationen in Noceras Studien^[218] wurden die Fluoridionen folglich als Protonenakzeptoren vorgeschlagen. Das Material unterscheidet sich bezüglich des Überpotentials der O_2 -Entwicklung nicht allzu sehr von den Materialien der Gruppen um Nocera^[207] oder Chen und Noufi.^[187] Es werden aber von der Dicke und/oder Leitfähigkeit der Schicht abhängige Stromdichten beobachtet. Die starke Abhängigkeit der Stromdichten von der Art des Elektrolyts (F^- oder P) wird damit begründet, dass dieser während der Umsetzung mit Wasser um die Koordination an Co konkurriert.

5.3. Photochemische Wasseroxidation: von homogenen Systemen zu Materialien für Photoanoden

5.3.1. Lösliche Systeme und Partikel

Cobaltsalze als Katalysatoren der photochemischen Wasseroxidation wurde zuerst von Shafirovich et al. im Jahr 1980 untersucht.^[176] Die Bestrahlung einer Lösung von

$[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ in einem wässrigen Phosphatpuffer (pH 5–7) ergab geringe Mengen an O_2 . Dabei soll die Hydrolyse von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ Co^{II} -Ionen als Vorstufe der aktiven Spezies freisetzen; der Zusatz von CoSO_4 verstärkte die O_2 -Entwicklung in der Tat deutlich^[219] und führte zu einer Quantenausbeute von 12 %. Sutin und Mitarbeiter studierten den Mechanismus dieser Reaktion, konnten den Katalysator aber nicht genau charakterisieren.^[179] Kürzlich beobachteten Strying und Mitarbeiter die Bildung katalytischer kolloidaler Nanokügelchen mit 10–60 nm Radius bei Zugabe von Methylendiphosphonat zur Photolyse. Eine wässrige Lösung (pH 7) mit dem Photosensibilisator $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ und Peroxodisulfat als Elektronenakzeptor lieferte unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht Sauerstoff mit $\text{TON} \approx 20$.^[220]

Harriman und Mitarbeiter kombinierten verschiedene Metalloxidpulver mit $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ als Photosensibilisator und Peroxodisulfat als Elektronenakzeptor für die photochemische Wasseroxidation in einer entgasten wässrigen NaSO_4 -Lösung (pH 5).^[221] Die Spinelle NiCo_2O_4 waren Co_3O_4 unter diesen Bedingungen vergleichsweise aktiv: Co_3O_4 war aktiver als RuO_2 und reichte nahe an IrO_2 heran.

Ein ähnliches System wurde vor kurzem durch die Gruppe von Frei beschrieben. Sie verwendeten Cobaltoxid-Nanopartikel auf Siliciumdioxid.^[222] Imprägnieren von SBA-15 mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in Ethanol mit anschließendem kontrolliertem Kalzinieren führte zur Bildung von Cobaltoxid-Nanostrukturen in den Mesoporen des Siliciumdioxids. Diese eingelagerten Cluster sind sphäroide Bündel mit 35 nm Durchmesser, aufgebaut aus jeweils 14 parallelen, über kurze Brücken verbundenen Co_3O_4 -Spinell-Nanostäben mit 8 nm Durchmesser und 50 nm Länge. Wässrige Suspensionen von Siliciumdioxidpartikel mit 4 % Co_3O_4 oxidierten Wasser (pH 5.8) zu O_2 unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht in Gegenwart des Photosensibilisators $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ und des Elektronenakzeptors Peroxodisulfat mit einer Quantenausbeute von 18 %. Die TOF-Werte im Bereich von 1000 s^{-1} pro Nanocluster waren bemerkenswerterweise um drei Größenordnungen höher als solche für Co_3O_4 -Mikropartikel, was sowohl auf die größere Oberfläche des nanostrukturierten Materials als auch auf eine höhere Aktivität der Cobaltzentren an der Oberfläche ($\text{TOF} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ pro Cobaltzentrum) zurückzuführen ist.

Das Polyoxometallat $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ (Abbildung 25) war in Kombination mit $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ebenfalls aktiv bei der photochemischen Sauerstoffherzeugung. Bei pH 8 und mit Peroxodisulfat als Elektronenakzeptor wurden Quantenausbeuten von 30 % und über 220 Umsätze erzielt.^[223]

Hier muss darauf hingewiesen werden, dass die Bedingungen solcher Photokatalyseexperimente genau überprüft werden sollten, insbesondere durch rigorose Negativproben. Collomb und Mitarbeiter beobachteten beispielsweise eine O_2 -Entwicklung bei der Bestrahlung einer wässrigen Lösung von $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ und Peroxodisulfat bei pH 3 (Chloracetat-Puffer) auch ohne jeglichen Katalysator.^[224] Der pH-Wert der Lösung kann demnach eine wichtige Rolle spielen. Abgesehen davon zersetzt sich $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ in wässriger Lösung schon bei UV-Bestrahlung unter Bildung von O_2 .^[225]

5.3.2. Cobalthaltige Photoanoden für die O_2 -Erzeugung

Eine von wenigen Photoanoden, die Cobaltverbindungen enthalten, ist die ITO-PTCBI-**52a**-Elektrode mit dem organischen n-Halbleiter 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-Bisbenzimidazol (PTCBI; Abbildung 27). In dieser Elektrode ist

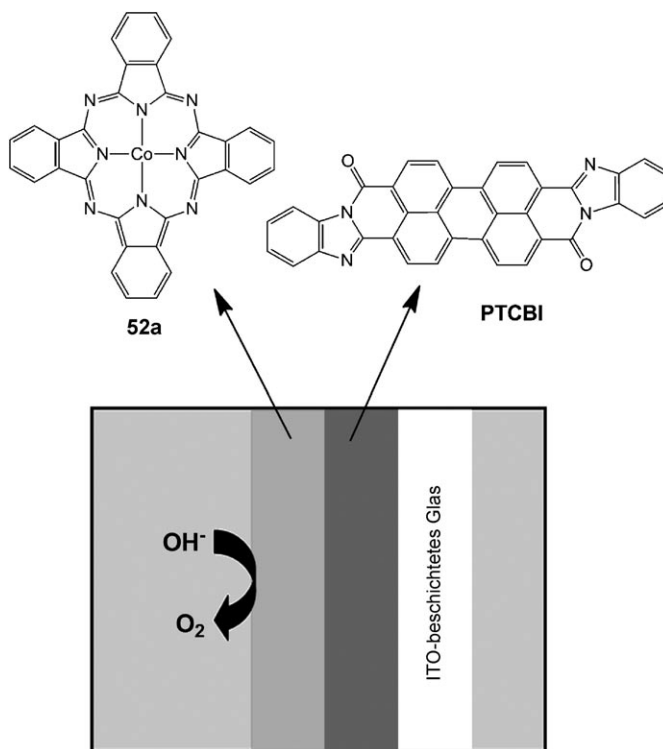


Abbildung 27. Struktur einer Doppelschicht-Photoanode aus Filmen eines Perylenderivats und des Cobalt-Phthalocyanins **52a**, die von Abe et al. in der photokatalytischen Wasseroxidation eingesetzt wurde.^[226]

ein Film des Halbleiters auf ITO-beschichtetem Glas mit einem zweiten Film des Katalysators **52a** überzogen. In Kombination mit einer Platin-Gegenelektrode ermöglichte diese Photoanode die kontinuierliche Wasserspaltung in O_2 und H_2 bei pH 11 unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Anlegen einer Vorspannung von 0.4 V gegen Ag/AgCl ergab 3500 Umsätze pro Stunde. Daher könnte der stabile PTCBI-**52a**-Doppelfilm, in dem ein Co^{III} -Phthalocyanin-Komplex die Wasseroxidation zu O_2 bewirkt, ein interessantes Material für künstliche Photosynthesysteme sein.

Cobaltverbindungen wurden auch in Anoden von photoelektrochemischen Zellen zur O_2 -Erzeugung verwendet, die zumindest teilweise durch die Lichtabsorption eines halbleitenden Substrats angetrieben werden. Für eine optimale Verwertung des einfallenden Lichts zur Wasseroxidation sollten die Katalysatoren hohe Umsatzfrequenzen (in der Größenordnung von 10 s^{-1}) und Oberflächendichten (in der Größenordnung von 10 katalytisch aktiven Zentren pro Quadratnanometer) aufweisen; so wäre eine oberflächenspezifische TOF um $100 \text{ s}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ zu erreichen.^[204] Grätzel und Mitarbeiter untersuchten dünne Filme von Si-dotiertem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, erhalten durch chemische Dampfabcheidung bei At-

mosphärendruck. Eine einfache Cobaltnitrat-Imprägnierung der Hämatitoberfläche senkte das Überpotential der photochemischen Wasseroxidation um 80 mV und führte zu einem kleinen Anstieg des Photostroms.^[227] Allerdings ist das Überpotential auch danach noch recht hoch (um 1 V), denn das Einsetzen der Welle wird in 1 M NaOH-Lösung unter Bestrahlung bei 0.9 V gegen NHE beobachtet.

Die von Nocera und Mitarbeitern beschriebenen katalytischen Filme wurden jüngst in Verbundphotoanoden genutzt, wo sie die Effizienz der photoelektrochemischen Wasseroxidation nach Abscheidung auf mesostrukturierten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -^[228,229] und ZnO-Photoanoden^[230] deutlich erhöhten. Im ersten Fall ergaben sich eine kathodische Verschiebung des Potentials für das Einsetzen der Wasseroxidation bei pH 8 um 500 mV sowie stark verbesserte Quantenausbeuten (incident photon-to-current efficiency, IPCE).^[228,229] Ein Cobaltoxidfilm auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ senkt den Energieaufwand für die Katalyse somit merklich. Im zweiten Fall wurde Cobaltoxid photochemisch aufgebracht. Photochemisch erzeugte Löcher in dem n-Halbleiter ZnO wurden genutzt, um Co^{II} zu Co^{III} zu oxidieren und Cobaltoxid an der Oberfläche abzuscheiden.^[230] Dieser Prozess bildet Cobaltoxid vor allem an Stellen, wo diese Löcher reichlich verfügbar waren, also genau da, wo die O_2 -Erzeugung am effektivsten ist. Der Vorteil gegenüber einer elektrochemischen Abscheidung ist eine stärkere O_2 -Entwicklung mit weniger Katalysator. Die neue Verbundphotoanode ergab einen etwas stärkeren Photostrom und ein um 0.2 V niedrigeres Überpotential für die photochemische Wasseroxidation. Weitere Verbundphotoanoden mit den Halbleitern CdS, TiO_2 und GaInP_2 (dieses in Tandemkonfiguration mit einer p,n-GaAs-Photovoltaikeinheit) wurden ebenfalls von Noceras Gruppe beschrieben.^[231]

6. Zusammenfassung und Ausblick

Cobaltverbindungen, seien es molekulare Spezies oder dreidimensionale Festkörper, bieten sich als Katalysatoren für den reduktiven (Wasserstofferzeugung) wie den oxidativen Teilprozess (Sauerstofferzeugung) der Wasserspaltung an. Bevor sie aber industriell genutzt werden können, sind noch einige Hürden zu nehmen.

Erstens sollte eine hohe Stabilität der Katalysatoren nicht auf neutrale Bedingungen beschränkt sein, denn die meisten industriellen Elektrolyseprozesse laufen in stark sauren oder basischen Lösungen ab. Entsprechend ist auch die Stabilität der Photosensibilisatoren vor einem Sprung in die technologische Praxis zu verbessern. In dieser Hinsicht sind detaillierte Studien zu den Ursachen und Mechanismen der Zersetzung von Katalysatoren und Photosensibilisatoren von entscheidender Bedeutung.

Zweitens müssen sich lösliche, molekulare aktive Verbindungen effizient und kostengünstig durch Verankern auf Oberflächen in Elektrodenmaterialien umwandeln lassen.^[146] Eine solche Immobilisierung auf nanostrukturierten Elektrodenoberflächen kann die Stabilität molekularer Katalysatoren erhöhen und in manchen Fällen sogar ihre Aktivität steigern.^[84] Dass Ähnliches auch für Photosensibilisatoren

zutrifft, wurde kürzlich für Rutheniumfarbstoffe und TiO_2 in Farbstoffsolarzellen nachgewiesen.^[232]

Drittens müssen Katalysatoren und Photosensibilisatoren miteinander gekuppelt werden. Dadurch wurden bereits neue Systeme zur photochemischen H_2 - oder O_2 -Erzeugung geschaffen, diese Systeme wurden aber generell in homogener Lösung und in Gegenwart von stöchiometrischen Elektronendonoren oder -akzeptoren getestet. McDaniel und Bernhard schlugen vor kurzem vor, als Gütezahl die Leistungsausbeute solcher Systeme zu berechnen.^[233] Diese Rechnungen sind alles andere als einfach – und auch nicht verlässlich –, weil thermodynamische Daten wie Redoxpotentiale einfließen, die in den üblicherweise für Photolyseexperimente verwendeten Lösungsmittelgemischen schwer zu bestimmen sind. Solche Studien beleuchten zwar, wie Katalysator-Photosensibilisator-Kombinationen funktionieren (bezüglich Kinetik, Mechanismus usw.), unserer Meinung ist es aber verfrüht, homogene Systeme als Energiespeicherelemente zu erwägen. In einigen Fällen wird unter den experimentellen Bedingungen auch wirklich keinerlei Energie gespeichert.^[234] So hat das $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ -Redoxpaar, das in Tests zur photochemischen O_2 -Erzeugung verwendet wird, ein Potential von beinahe 2 V – und ist somit aus thermodynamischer Sicht in der Lage, Wasser im Alleingang zu oxidieren.^[235]

Viertens wird die Photokatalyse in den meisten Studien durch den Photonenfluss beschränkt. Ein Vergleich verschiedener Systeme, die unter abweichenden Bestrahlungsbedingungen getestet wurden, erfordert deshalb eine sorgfältige Charakterisierung hinsichtlich der Quantenausbeute, was aber nicht immer gegeben ist.

Die Ausarbeitung solcher Photokatalysesysteme zu maßgeschneiderten molekularen Photoelektrodenmaterialien bleibt weiterhin ein Ziel. Das Forschungsfeld ist aber mittlerweile so weit entwickelt, dass schon in naher Zukunft ein vollständig molekulares Photoelektrokatalysesystem für eine komplette Wasserspaltung zu erwarten ist. Die Hauptaufgabe besteht jetzt darin, experimentelle Bedingungen zu finden, unter denen die (photo)katalytische Wasseroxidation und -reduktion nebeneinander ablaufen können.^[236]

Wir danken allen Studenten, Doktoranden, Postdoktoranden und Nachwuchswissenschaftlern, die zu unseren hier vorgestellten Arbeiten beigetragen haben. Eugen S. Andreiadis gilt ein besonderer Dank für die Erstellung der Vortitelbilds.

Eingegangen am 17. Dezember 2010

Online veröffentlicht am 11. Juli 2011

Übersetzt von Dr. Volker Jacob, Weinheim

- [1] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 20142.
- [2] T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets, D. G. Nocera, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6474–6502.
- [3] R. B. Gordon, M. Bertram, T. E. Graedel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 1209–1214.
- [4] Y. Umena, K. Kawakami, J. R. Shen, N. Kamiya, *Nature* **2011**, *473*, 55–65.
- [5] A. Melis, L. P. Zhang, M. Forestier, M. L. Ghirardi, M. Seibert, *Plant Physiol.* **2000**, *122*, 127–135.

- [6] A. Melis, T. Happe, *Plant Physiol.* **2001**, *127*, 740–748.
- [7] M. L. Ghirardi, J. P. Zhang, J. W. Lee, T. Flynn, M. Seibert, E. Greenbaum, A. Melis, *Trends Biotechnol.* **2000**, *18*, 506–511.
- [8] S. T. Stripp, T. Happe, *Dalton Trans.* **2009**, 9960–9969.
- [9] A. C. Benniston, A. Harriman, *Mater. Today* **2008**, *11*, 26–34.
- [10] D. Gust, D. Kramer, A. Moore, T. A. Moore, W. Vermaas, *MRS Bull.* **2008**, *33*, 383–387.
- [11] J. Barber, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 185–196.
- [12] J. C. Fontecilla-Camps, A. Volbeda, C. Cavazza, Y. Nicolet, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4273–4303.
- [13] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40–48.
- [14] S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2283–2297.
- [15] N. Aratani, D. Kim, A. Osuka, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1922–1934.
- [16] O. S. Wenger, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1439–1457.
- [17] B. Albinsson, J. Martensson, *J. Photochem. Photobiol. C* **2008**, *9*, 138–155.
- [18] A. Harriman, J. P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 41–48.
- [19] L. Flamigni, J. P. Collin, J. P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 857–871.
- [20] H. Dürr, S. Bossmann, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 905–917.
- [21] M. R. Wasielewski, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5051–5066.
- [22] M. R. Wasielewski, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1910–1921.
- [23] T. Hasobe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 44–57.
- [24] C. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245–2274.
- [25] S. Canaguier, V. Artero, M. Fontecave, *Dalton Trans.* **2008**, 315–325.
- [26] Y. Oudart, V. Artero, J. Pécaut, C. Lebrun, M. Fontecave, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2613–2626.
- [27] S. Canaguier, L. Vaccaro, V. Artero, R. Ostermann, J. Pécaut, M. J. Field, M. Fontecave, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9350–9365.
- [28] Y. Oudart, V. Artero, L. Norel, C. Train, J. Pécaut, M. Fontecave, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2866–2869.
- [29] L. Vaccaro, V. Artero, S. Canaguier, M. Fontecave, M. J. Field, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3043–3049.
- [30] S. Canaguier, M. Fontecave, V. Artero, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1094–1099.
- [31] V. Fourmond, S. Canaguier, B. Golly, M. J. Field, M. Fontecave, V. Artero, *Energy Environ. Sci.* **2011**, DOI: 10.1039/c1030ee00736f.
- [32] B. E. Barton, C. M. Whaley, T. B. Rauchfuss, D. L. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6942–6943.
- [33] S. Canaguier, M. Field, Y. Oudart, J. Pécaut, M. Fontecave, V. Artero, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5876–5878.
- [34] B. E. Barton, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14877–14885.
- [35] R. Brimblecombe, G. F. Swiegers, G. C. Dismukes, L. Spiccia, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7445–7448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7335–7338.
- [36] Y. H. Xu, T. Akermark, V. Gyollai, D. P. Zou, L. Eriksson, L. L. Duan, R. Zhang, B. Akermark, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2717–2719.
- [37] L. Duan, Y. Xu, P. Zhang, M. Wang, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 209–215.
- [38] Y. Xu, A. Fischer, L. Duan, L. Tong, E. Gabrielsson, B. Åkermark, L. Sun, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9118–9121; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8934–8937.
- [39] Y. V. Geletii, B. Botar, P. Koegerler, D. A. Hillesheim, D. G. Musaev, C. L. Hill, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3960–3963; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3896–3899.
- [40] A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, R. De Zorzi, S. Geremia, N. D. McDaniel, S. Bernhard, M. Bonchio, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5006–5007.
- [41] X. Sala, I. Romero, M. Rodriguez, L. Escriche, A. Llobet, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2882–2893; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2842–2852.
- [42] G. C. Dismukes, R. Brimblecombe, G. A. N. Felton, R. S. Pryadun, J. E. Sheats, L. Spiccia, G. F. Swiegers, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1935–1943.
- [43] R. Brimblecombe, G. C. Dismukes, G. F. Swiegers, L. Spiccia, *Dalton Trans.* **2009**, 9374–9384.
- [44] M. Wang, L. Sun, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 551–554.
- [45] V. Artero, M. Fontecave, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1518–1535.
- [46] S. Losse, J. G. Vos, S. Rau, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2492–2504.
- [47] B. Fisher, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7361–7363.
- [48] X. Hu, B. S. Brunshawig, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8988–8998.
- [49] R. M. Kellett, T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2373–2377.
- [50] P. Connolly, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2684–2688.
- [51] M. Razavet, V. Artero, M. Fontecave, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4786–4795.
- [52] C. Baffert, V. Artero, M. Fontecave, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1817–1824.
- [53] X. L. Hu, B. M. Cossairt, B. S. Brunshawig, N. S. Lewis, J. C. Peters, *Chem. Commun.* **2005**, 4723–4725.
- [54] O. Pantani, E. Anxolabehere-Mallart, A. Aukauloo, P. Millet, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 54–58.
- [55] P.-A. Jacques, V. Artero, J. Pécaut, M. Fontecave, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 20627–20632.
- [56] L. A. Berben, J. C. Peters, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 398–400.
- [57] C. V. Krishnan, B. S. Brunshawig, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2005–2015.
- [58] H. A. Schwarz, C. Creutz, N. Sutin, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 433–439.
- [59] C. Creutz, H. A. Schwarz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3036–3037.
- [60] C. Creutz, N. Sutin, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 321–341.
- [61] J. P. Bigi, T. E. Hanna, W. H. Harman, A. Chang, C. J. Chang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 958–960.
- [62] P. V. Bernhardt, L. A. Jones, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5086–5090.
- [63] V. Houlding, T. Geiger, U. Kölle, M. Grätzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 681–683.
- [64] O. Pantani, S. Naskar, R. Guillot, P. Millet, E. Anxolabehere-Mallart, A. Aukauloo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10096–10098; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9948–9950.
- [65] U. Kölle, S. Ohst, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2689–2694.
- [66] U. Kölle, E. Raabe, C. Krüger, F. P. Rotzinger, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 979–985.
- [67] G. M. Jacobsen, J. Y. Yang, B. Twamley, A. D. Wilson, R. M. Bullock, M. R. DuBois, D. L. DuBois, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 167–174.
- [68] E. S. Wiedner, J. Y. Yang, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, R. M. Bullock, M. Rakowski DuBois, D. L. DuBois, *Organometallics* **2010**, *29*, 5390–5401.
- [69] N. K. Szymczak, L. A. Berben, J. C. Peters, *Chem. Commun.* **2009**, 6729–6731.
- [70] T. Abe, F. Taguchi, H. Imai, F. Zhao, J. Zhang, M. Kaneko, *Polym. Adv. Technol.* **1998**, *9*, 559–562.
- [71] F. Zhao, J. Zhang, T. Abe, D. Wöhrle, M. Kaneko, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *145*, 245–256.
- [72] V. Fourmond, P.-A. Jacques, M. Fontecave, V. Artero, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10338–10347.
- [73] M. T. M. Koper, E. Bouwman, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3810–3812; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3723–3725.
- [74] G. A. N. Felton, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, D. H. Evans, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9181–9184.
- [75] Homokonjugation – die Stabilisierung einer Base durch Bildung von Wasserstoffbrücken zu ihrer konjugierten Säure – ist ein weiterer Faktor, der die Bestimmung des Überpotentials erschwert.

- [76] C. P. Andrieux, C. Blocman, J. M. Dumasbouchiat, F. Mhalla, J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *113*, 19–40.
- [77] M. Rudolph, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *543*, 23–39.
- [78] M. Rudolph, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *571*, 289–307.
- [79] M. Rudolph, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *558*, 171–176.
- [80] M. Rudolph, *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 619–632.
- [81] M. Rudolph, *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 633–641.
- [82] M. Rudolph, *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1193–1204.
- [83] Die lineare Beziehung gilt allgemein nicht für höhere Säurekonzentrationen, weil dann die Substratdiffusion nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend ist.
- [84] A. Le Goff, V. Artero, B. Jusselme, P. D. Tran, N. Guillet, R. Metaye, A. Fihri, S. Palacin, M. Fontecave, *Science* **2009**, *326*, 1384–1387.
- [85] P. D. Tran, A. Le Goff, J. Heidkamp, B. Jusselme, N. Guillet, S. Palacin, H. Dau, M. Fontecave, V. Artero, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1407–1410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1371–1374.
- [86] G. N. Schrauzer, R. J. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1505–1506.
- [87] L. J. L. Haller, E. Mas-Marza, A. Moreno, J. P. Lowe, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, P. S. Pregosin, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9618–9619.
- [88] A. J. M. Caffyn, S. G. Feng, A. Dierdorf, A. S. Gamble, P. A. Eldredge, M. R. Vossen, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1991**, *10*, 2842–2848.
- [89] J. S. Figueroa, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4020–4021.
- [90] E. Szajna-Fuller, A. Bakac, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2488–2494.
- [91] A. M. Tait, M. Z. Hoffman, E. Hayon, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 86–93.
- [92] E. Fujita, J. F. Wishart, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1579–1583.
- [93] A. M. Bond, G. A. Lawrance, P. A. Lay, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2010–2021.
- [94] Dieser Prozess wird nur bei sehr hohen negativen Potentialen beobachtet und wird von einer schnellen irreversiblen Zweielektronenreduktion in den Co^0 -Zustand gefolgt.
- [95] T. H. Chao, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 129–133.
- [96] K. Izutsu, *Acid-Base Dissociation Constants in Dipolar Aprotic Solvents*, Blackwell Scientific, Oxford, Großbritannien, **1990**.
- [97] Eine Berechnung für den heterolytischen Reaktionspfad lässt sich nur vornehmen, wenn der Katalysezyklus zwei aufeinander folgende Protonierungsschritte umfasst, die zu dem H_2 -Freisetzungsschritt kombiniert werden.
- [98] I. Bhugun, D. Lexa, J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3982–3983.
- [99] Schwache Säuren wie Et_3NH^+ in CH_3CN können zwar nicht Co^I protonieren, wohl aber „ Co^{0+} “. Die H_2 -Freisetzung kann dann unter Bildung einer Cobalt(II)-Hydridspezies erfolgen.
- [100] A. Fihri, V. Artero, M. Razavet, C. Baffert, W. Leibl, M. Fontecave, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 574–577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 564–567.
- [101] J. L. Dempsey, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16774–16776.
- [102] In diesem Fall liegt Co^I gegenüber Protonen in großem Überschuss vor.
- [103] J. P. Collman, Y. Y. Ha, P. S. Wagenknecht, M. A. Lopez, R. Guilard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9080–9088. Wörtlich zitiert: „... modification of the reduction potentials of a closely related set of catalysts, that is, varying remote substituents of the ligands, results in insignificant changes in the overpotential requirement for proton reduction.“
- [104] P. J. Toscano, T. F. Swider, L. G. Marzilli, N. Brescianipahor, L. Randaccio, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3416–3421.
- [105] M. Fontecave, V. Artero, C. R. Chim. **2011**, *14*, 362–371.
- [106] C. J. Curtis, A. Miedaner, R. Ciancanelli, W. W. Ellis, B. C. Noll, M. Rakowski DuBois, D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 216–227.
- [107] A. D. Wilson, R. H. Newell, M. J. McNevin, J. T. Muckerman, M. Rakowski DuBois, D. L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 358–366.
- [108] In diesem Fall wird der Ligand protoniert, bevor das Cobaltzentrum reduziert wird. Dies resultiert in der schnellen Abspaltung des Liganden aus der Koordinationssphäre.
- [109] K. A. Vincent, A. Parkin, F. A. Armstrong, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4366–4413.
- [110] M. Wang, Y. Na, M. Gorlov, L. C. Sun, *Dalton Trans.* **2009**, 6458–6467.
- [111] S. Matsuoka, K. Yamamoto, T. Ogata, M. Kusaba, N. Nakashima, E. Fujita, S. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 601–609.
- [112] T. Ogata, Y. Yamamoto, Y. Wada, K. Murakoshi, M. Kusaba, N. Nakashima, A. Ishida, S. Takamuku, S. Yanagida, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11916–11922.
- [113] J. Grodkowski, P. Neta, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1848–1853.
- [114] T. Dhanasekaran, J. Grodkowski, P. Neta, P. Hambright, E. Fujita, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7742–7748.
- [115] J. M. Lehn, R. Ziessel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1982**, *79*, 701–704.
- [116] P. W. Du, J. Schneider, G. G. Luo, W. W. Brennessel, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8646.
- [117] P. W. Du, J. Schneider, G. G. Luo, W. W. Brennessel, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4952–4962.
- [118] M. Kirch, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1345–1384.
- [119] S. F. Chan, M. Chou, C. Creutz, T. Matsubara, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 369–379.
- [120] B. Probst, A. Rodenberg, M. Guttentag, P. Hamm, R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6453–6460.
- [121] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *New J. Chem.* **1977**, *1*, 449–451.
- [122] A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller, H. Kagan, *New J. Chem.* **1978**, *2*, 547–549.
- [123] S. M. Feldt, E. A. Gibson, E. Gabrielson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16714–16724.
- [124] I. I. Creaser, L. R. Gahan, R. J. Geue, A. Launikonis, P. A. Lay, J. D. Lydon, M. G. McCarthy, A. W. H. Mau, A. M. Sargeson, W. H. F. Sasse, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2671–2680.
- [125] P. A. Lay, A. W. H. Mau, W. H. F. Sasse, I. I. Creaser, L. R. Gahan, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2347–2349.
- [126] R. Ziessel, J. Hawecker, J. M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1065–1084.
- [127] C. V. Krishnan, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2141–2142.
- [128] C. V. Krishnan, C. Creutz, D. Mahajan, H. A. Schwarz, N. Sutin, *Isr. J. Chem.* **1982**, *22*, 98–106.
- [129] C. Königstein, R. Bauer, *Int. J. Hydrogen Energy* **1997**, *22*, 471–474.
- [130] G. M. Brown, B. S. Brunshwig, C. Creutz, J. F. Endicott, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1298–1300.
- [131] J. Hawecker, J. M. Lehn, R. Ziessel, *New J. Chem.* **1983**, *7*, 271–277.
- [132] $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ war in Kombination mit einem Photosensibilisator auch zur photochemischen H_2 -Erzeugung mit Alkoholen als stöchiometrischen Elektronendonoren befähigt: M. B. Rozenkevich, J. A. Sakharovsky, *Int. J. Hydrogen Energy* **1989**, *14*, 431–436.
- [133] J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7502–7510.
- [134] J. L. Dempsey, B. S. Brunshwig, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1995–2004.
- [135] A. Fihri, V. Artero, A. Pereira, M. Fontecave, *Dalton Trans.* **2008**, 5567–5569.

- [136] P. Zhang, M. Wang, J. Dong, X. Li, F. Wang, L. Wu, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15868–15874.
- [137] P. Zhang, M. Chavarot-Kerlidou, P.-A. Jacques, M. Wang, L. Sun, M. Fontecave, V. Artero, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [138] B. Probst, C. Kolano, P. Hamm, R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1836–1843.
- [139] P. W. Du, K. Knowles, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12576–12577.
- [140] X. Wang, S. Goeb, Z. Ji, N. A. Pogulaichenko, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 705–707.
- [141] T. Lazarides, T. McCormick, P. W. Du, G. G. Luo, B. Lindley, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9192–9194.
- [142] T. M. McCormick, B. D. Calitree, A. Orchard, N. D. Kraut, F. V. Bright, M. R. Detty, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15480–15483.
- [143] C. Li, M. Wang, J. X. Pan, P. Zhang, R. Zhang, L. C. Sun, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2814–2819.
- [144] H. Ozawa, M. A. Haga, K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4926–4927.
- [145] H. Ozawa, K. Sakai, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 920–921.
- [146] 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.
- [147] S. Tschierlei, M. Karnahl, M. Presselt, B. Dietzek, J. Guthmüller, L. Gonzalez, M. Schmitt, S. Rau, J. Popp, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4073–4076; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3981–3984.
- [148] M. Elvington, J. Brown, S. M. Arachchige, K. J. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10644–10645.
- [149] A. F. Heyduk, D. G. Nocera, *Science* **2001**, *293*, 1639–1641.
- [150] S. Jasimuddin, T. Yamada, K. Fukuju, J. Otsuki, K. Sakai, *Chem. Commun.* **2010**, *39*, 8466–8468.
- [151] P. Zhang, M. Wang, C. Li, X. Li, J. Dong, L. Sun, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8806–8809.
- [152] K. L. Mulfort, D. M. Tiede, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14572–14581.
- [153] F. Lakadamyali, E. Reisner, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1695–1697.
- [154] U. Kölle, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 157–169.
- [155] P. Lei, M. Hedlund, R. Lomoth, H. Rensmo, O. Johansson, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 26–27.
- [156] Eine ähnliche Beschreibung der angeregten und oxidierten Zustände trifft auch für andere Ir- und Re-Diimin-Photosensibilisatoren in diesem Abschnitt zu.
- [157] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelli, S. Campagna, P. Belser, A. Vonzelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277.
- [158] Dies widerspricht Elektrokatalysestudien, in denen der Elektronentransfer an der Elektrodenoberfläche allgemein nicht als geschwindigkeitsbestimmend für die H₂-Freisetzung angesehen wird.
- [159] P. D. Tran, V. Artero, M. Fontecave, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 727–747.
- [160] R. M. Kellett, T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2378–2382.
- [161] A. B. Soto, E. M. Arce, M. Palomar-Pardavé, I. Gonzalez, *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 2647–2655.
- [162] S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1503–1512.
- [163] M. R. Tarasevich, B. N. Efremov, *Electrodes of Conductive Metal Oxides* (Hrsg.: S. Trasatti), Elsevier, Amsterdam, **1980**, Kap. 5, zit. Lit.
- [164] S. D. Tilley, M. Cornuz, K. Sivula, M. Grätzel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6549–6552; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6405–6408.
- [165] W. J. Youngblood, S. H. A. Lee, Y. Kobayashi, E. A. Hernandez-Pagan, P. G. Hoertz, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 926–927.
- [166] Nickeloxid, ein klassischer Grundstoff für aktive Anoden in der Elektrolyse unter alkalischen Bedingungen, erfordert ein ähnliches Überpotential.
- [167] H. Dau, I. Zaharieva, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1861–1870.
- [168] L. Li, L. L. Duan, Y. H. Xu, M. Gorlov, A. Hagfeldt, L. C. Sun, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7307–7309.
- [169] S. W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4029–4030.
- [170] R. Cao, H. Y. Ma, Y. V. Geletii, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5596–5598.
- [171] Y. V. Geletii, Z. Q. Huang, Y. Hou, D. G. Musaev, T. Q. Lian, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7522–7523.
- [172] A. A. Noyes, T. J. Deahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1337–1344.
- [173] J. Veprek-Siska, V. Ettel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 789–798.
- [174] J. Veprek-Siska, V. Ettel, *Chem. Ind.* **1967**, 548–549.
- [175] M. Anbar, I. Pecht, *Trans. Faraday Soc.* **1968**, *64*, 744–750.
- [176] V. Y. Shafirovich, N. K. Khannanov, V. V. Strelets, *New J. Chem.* **1980**, *4*, 81–84.
- [177] M. Anbar, I. Pecht, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2553–2556.
- [178] V. Y. Shafirovich, V. V. Strelets, *New J. Chem.* **1978**, *2*, 199–201.
- [179] B. S. Brunshwig, M. H. Chou, C. Creutz, P. Ghosh, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4832–4833.
- [180] Q. S. Yin, J. M. Tan, C. Besson, Y. V. Geletii, D. G. Musaev, A. E. Kuznetsov, Z. Luo, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Science* **2010**, *328*, 342–345.
- [181] T. J. R. Weakley, H. T. Evans, J. S. Showell, G. F. Tourne, C. M. Tourne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 139–140.
- [182] R. Vittal, H. Gomathi, G. P. Rao, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *497*, 47–54.
- [183] T. Schmidt, H. Wendt, *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1763–1767.
- [184] P. Benson, G. W. D. Briggs, W. F. K. Wynne-Jones, *Electrochim. Acta* **1964**, *9*, 275–280.
- [185] P. Benson, G. W. D. Briggs, W. F. K. Wynne-Jones, *Electrochim. Acta* **1964**, *9*, 281–288.
- [186] O. Suzuki, M. Takahashi, T. Fukunaga, J. Kuboyama, US-Patent 3,399,966, **1968**.
- [187] Y. W. D. Chen, R. N. Noufi, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 1447–1451.
- [188] C. Q. Cui, S. P. Jiang, A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 1535–1544.
- [189] C. Q. Cui, S. P. Jiang, A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 1276–1282.
- [190] C. Q. Cui, S. P. Jiang, A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 60–66.
- [191] S. P. Jiang, W. R. Ashton, A. C. C. Tseung, *J. Catal.* **1991**, *131*, 88–93.
- [192] S. P. Jiang, Y. Z. Chen, J. K. You, T. X. Chen, A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3374–3380.
- [193] S. P. Jiang, C. Q. Cui, A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 3599–3605.
- [194] S. P. Jiang, A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3381–3386.
- [195] S. P. Jiang, A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3387–3393.
- [196] S. P. Jiang, A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1216–1222.
- [197] Y. H. Ni, X. W. Ge, Z. C. Zhang, H. R. Liu, Z. L. Zhu, Q. Ye, *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 2383–2387.
- [198] W. L. Guo, Y. F. E, L. Gao, L. Z. Fan, S. H. Yang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1290–1292.
- [199] M. E. G. Lyons, M. P. Brandon, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2008**, *3*, 1425–1462.
- [200] J. Tyczkowski, R. Kapica, J. Lojewska, *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 6590–6595.

- [201] L. C. Schumacher, I. B. Holzhuetter, I. R. Hill, M. J. Dignam, *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 975–984.
- [202] A. J. Esswein, M. J. McMurdo, P. N. Ross, A. T. Bell, T. D. Tilley, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15068–15072.
- [203] R. N. Singh, D. Mishra, Anindita, A. S. K. Sinha, A. Singh, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 1369–1373.
- [204] F. Jiao, H. Frei, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1018–1027.
- [205] M. E. G. Lyons, M. P. Brandon, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *641*, 119–130.
- [206] M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* **2008**, *321*, 1072–1075.
- [207] Y. Surendranath, M. Dinca, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2615–2620.
- [208] M. W. Kanan, J. Yano, Y. Surendranath, M. Dinca, V. K. Yachandra, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13692–13701.
- [209] M. Risch, V. Khare, I. Zaharieva, L. Gerencser, P. Chernev, H. Dau, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6936–6937.
- [210] H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 724–761.
- [211] E. R. Young, D. G. Nocera, V. Bulovic, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1726–1728.
- [212] A. J. Esswein, Y. Surendranath, S. Y. Reece, D. G. Nocera, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 499–504.
- [213] Y. Surendranath, M. W. Kanan, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16501–16509.
- [214] J. G. McAlpin, Y. Surendranath, M. Dinca, T. A. Stich, S. A. Stoian, W. H. Casey, D. G. Nocera, R. D. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6882–6883.
- [215] D. A. Lutterman, Y. Surendranath, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3838–3839.
- [216] Ein ähnlicher Reparaturmechanismus für Cobaltoxid-Filme in Gegenwart von Phosphationen wurde schon 1950 beobachtet: S. E. S. El Wakkad, A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.* **1950**, *46*, 820.
- [217] J. B. Gerken, E. C. Landis, R. J. Hamers, S. S. Stahl, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1176–1179.
- [218] Dasselbe gilt für andere Anionen wie Borat und Methylphosphonat.^[213]
- [219] A. Harriman, G. Porter, P. Walters, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1981**, *77*, 2373–2383.
- [220] D. Shevchenko, M. F. Anderlund, A. Thapper, S. Styring, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1284–1287.
- [221] A. Harriman, I. J. Pickering, J. M. Thomas, P. A. Christensen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 2795–2806.
- [222] F. Jiao, H. Frei, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1873–1876; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1841–1844.
- [223] Z. Huang, Z. Luo, Y. V. Geletii, J. W. Vickers, Q. Yin, D. Wu, Y. Hou, Y. Ding, J. Song, D. G. Musaev, C. L. Hill, T. Lian, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2068–2071.
- [224] C. Baffert, S. Romain, A. Richardot, J. C. Lepretre, B. Lefebvre, A. Deronzier, M. N. Collomb, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13694–13704.
- [225] K. Nagashima, M. Inoue, H. Namiki, *Electrochemistry* **2000**, *68*, 651–652.
- [226] T. Abe, K. Nagai, S. Kabutomori, M. Kaneko, A. Tajiri, T. Noritnatsit, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2844–2847; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2778–2781.
- [227] A. Kay, I. Cesar, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15714–15721.
- [228] D. K. Zhong, J. W. Sun, H. Inumaru, D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6086–6087.
- [229] D. K. Zhong, D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4202–4207.
- [230] E. M. P. Steinmiller, K. S. Choi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 20633–20636.
- [231] D. G. Nocera, M. W. Kanan, T. A. Moore, Y. Surendranath, S. Y. Reece, A. J. Esswein, WO 042197A1, **2010**.
- [232] M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338–344.
- [233] N. D. McDaniel, S. Bernhard, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10021–10030.
- [234] A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7559–7567.
- [235] Der erste Reduktionsschritt, von $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ zu $\text{SO}_4^{\cdot-}$ und SO_4^{2-} , tritt schon bei 0.6 V gegen NHE auf: R. Memming, *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116*, 785–790.
- [236] Seit der Annahme dieses Aufsatzes sind einige weitere Berichte über molekulare Cobaltsysteme für die (photo)katalytische Wasserstoffherzeugung und Wasseroxidation erschienen. Für Wasser oxidierende Systeme wurde die molekulare Natur des Katalysators wiederholt infrage gestellt. Beispielsweise ist im Fall eines immobilisierten Mangankatalysators bestätigt worden, dass ein Metalloxid die aktive Spezies für die Wasseroxidation ist: R. K. Hocking, R. Brimblecombe, L.-Y. Chang, A. Singh, M. H. Cheah, C. Glover, W. H. Casey, L. Spiccia, *Nature Chemistry*, **2011**, *3*, 461–466. Ähnliche Beobachtungen wurden für molekulare Cobaltkomplexe gemacht, die unter den Bedingungen der katalytischen Wasseroxidation in Kaliumphosphatpuffer einen amorphen Cobaltoxid-Film bilden. J. Luo, N. P. Rath, L. M. Mirica, *Inorg. Chem.* **2011**, DOI: 10.1021/ic201031s.