

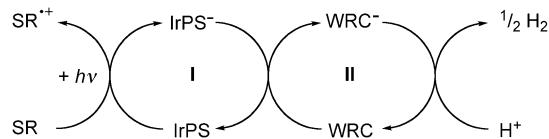
# Einblicke in den Mechanismus der photokatalytischen Wasserreduktion durch DFT-gestützte In-situ-EPR/Raman-Spektroskopie\*\*

Dirk Hollmann, Felix Gärtner, Ralf Ludwig,\* Enrico Barsch, Henrik Junge, Matthias Blug, Sascha Hoch, Matthias Beller\* und Angelika Brückner\*

*Dem Fritz-Haber-Institut zum 100-jährigen Bestehen gewidmet*

Unter Berücksichtigung der voraussehbaren Knappheit der fossilen Ressourcen und der globalen Erwärmung ist die Entwicklung von nachhaltigen Energietechnologien von großem Interesse.<sup>[1]</sup> Eine vielversprechende Möglichkeit für eine größere Nachhaltigkeit im Energiesektor ist dabei die Wasserstoffgenerierung durch photokatalytische Wasserreduktion. Dieses Konzept ermöglicht die Nutzung und Umwandlung der Sonnenenergie in transportable Energieträger wie Wasserstoff. Daher wird zurzeit intensiv daran geforscht, die Aktivität und Stabilität von Wasserspaltungskatalysatoren zu erhöhen.<sup>[2,3]</sup> Die Wasserspaltung kann in zwei Prozesse geteilt werden: Wasseroxidation<sup>[4]</sup> und Wasserreduktion.<sup>[5]</sup> Untersuchungen dieser Teilprozesse im Detail, insbesondere von Bildung, Arbeitszustand und Zerfall des Katalysators, ermöglichen die Entwicklung neuer effektiver und umweltverträglicher Katalysatoren. 2009 entdeckte die Arbeitsgruppe Beller ein sehr effektives Wasserreduktionssystem aus  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$  (ppy: 2-Phenylpyridin, bpy: 2,2'-Bipyridin) als Photosensibilisator (IrPS),<sup>[6]</sup>  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  als Wasserreduktionskatalysator (WRC) sowie Triethylamin (TEA) als Opferreagens (SR; Schema 1).<sup>[7]</sup>

Es wird angenommen, dass der katalytische Zyklus mit der Photoanregung des IrPS beginnt, gefolgt vom reduktiven Quenching des angeregten Zustandes durch TEA (SR, Zyklus I). Die reduzierte IrPS<sup>-</sup>-Form überträgt ein Elektron auf den WRC, der nachfolgend zwei Protonen zu Wasserstoff



**Schema 1.** Prinzip der  $\text{H}_2$ -Bildung durch photokatalytische Wasserreduktion.

reduziert (Zyklus II). In dieser Kaskade (Schema 1) ist das Anion  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  die einzige Zwischenstufe, die mithilfe von In-situ-IR-Spektroskopie identifiziert wurde. Es wird vermutet, dass dieser Eisenkomplex die katalytisch aktive Spezies ist.<sup>[8]</sup> Die Einzelschritte, die zur Bildung und Desaktivierung der Katalysatoren führen, sind jedoch nicht bekannt. Zur Aufklärung dieser Schritte ist die Durchführung weiterer, umfassender In-situ-Studien mit zusätzlichen Methoden erforderlich. Insbesondere paramagnetische Radikalzwischenstufen, die durch Ein-Elektronen-Transfer-Schritte in den katalytischen Zyklen I und II entstehen könnten, wären mithilfe der EPR-Spektroskopie detektierbar. Dagegen sind diamagnetische Formen wie das  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ -Anion, die nicht mit EPR-Spektroskopie nachgewiesen werden können, durch In-situ-Schwingungsspektroskopie zugänglich.

Um einen umfassenden Einblick in den katalytischen Zyklus I/II zu erhalten, wurden die Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen simultan mithilfe der In-situ-EPR/Raman-Spektroskopie-Kopplung vermessen. Nach unserem Kenntnisstand wurde diese einzigartige Kopplung bisher noch nicht in der Wasserspaltung angewendet. Die Interpretation der experimentellen Daten wird durch dichtefunktionaltheoretische (DFT)-Rechnungen und weitergehende In-situ-IR-Spektroskopiestudien gestützt.

Zu Beginn unserer Studien wurde der katalytische Zyklus I untersucht. Wie erwartet, zeigt der IrPS-Komplex (low-spin d<sup>6</sup>, diamagnetisch) in der Mischung THF/TEA/H<sub>2</sub>O = 8:2:1 ohne Eisenkomplex  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  und ohne Bestrahlung kein EPR-Signal. Demgegenüber wird bei Bestrahlung (300 K) ein intensives isotropes Signal mit einem g-Faktor von  $g = 1.9840$  beobachtet (Abbildung 1). Dieses EPR-Signal wird der reduzierten Form des Iridiumsensibilisators (IrPS<sup>-</sup>) zugeordnet, der durch reduktives Quenching des angeregten Zustandes (IrPS<sup>\*</sup>) mit TEA entsteht.<sup>[6]</sup> Dieses Signal wird weder in reinem THF noch in einer Mischung von THF/H<sub>2</sub>O unter Bestrahlung beobachtet. Dies zeigt, dass 1) TEA als Reduktionsmittel wirkt und dass 2) Anregung mit Licht essenziell für den Elektronentransfer ist.

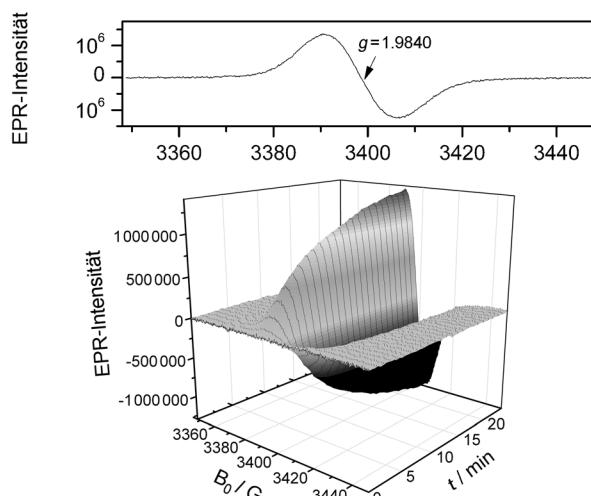
[\*] Dr. D. Hollmann, F. Gärtner, Prof. Dr. R. Ludwig, E. Barsch, Dr. H. Junge, Prof. Dr. M. Beller, Prof. Dr. A. Brückner Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e.V. Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)  
E-Mail: matthias.beller@catalysis.de  
angelika.brueckner@catalysis.de  
Homepage: <http://www.catalysis.de>

Prof. Dr. R. Ludwig, E. Barsch  
Universität Rostock, Institut für Chemie, Abteilung Physikalische Chemie, Dr. Lorenz Weg 1, 18059 Rostock (Deutschland)  
E-Mail: ralf.ludwig@uni-rostock.de

Dr. M. Blug, Dr. S. Hoch  
Evonik Degussa GmbH, Creavis Technologies & Innovation Paul-Baumann-Straße 1, 45772 Marl (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Evonik Degussa GmbH unterstützt (teilfinanziert vom Bundesland Nordrhein-Westfalen und cofinanziert von der Europäischen Union Investing in our Future, European Regional Development Fund). F.G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium. DFT=Dichtefunktionaltheorie.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201103710> zu finden.



**Abbildung 1.** EPR-Spektrum von  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$  in THF/TEA/ $\text{H}_2\text{O}=8:2:1$  unter Bestrahlung bei 300 K; oben: EPR-Signal nach 20 min; unten: zeitabhängige Messung.

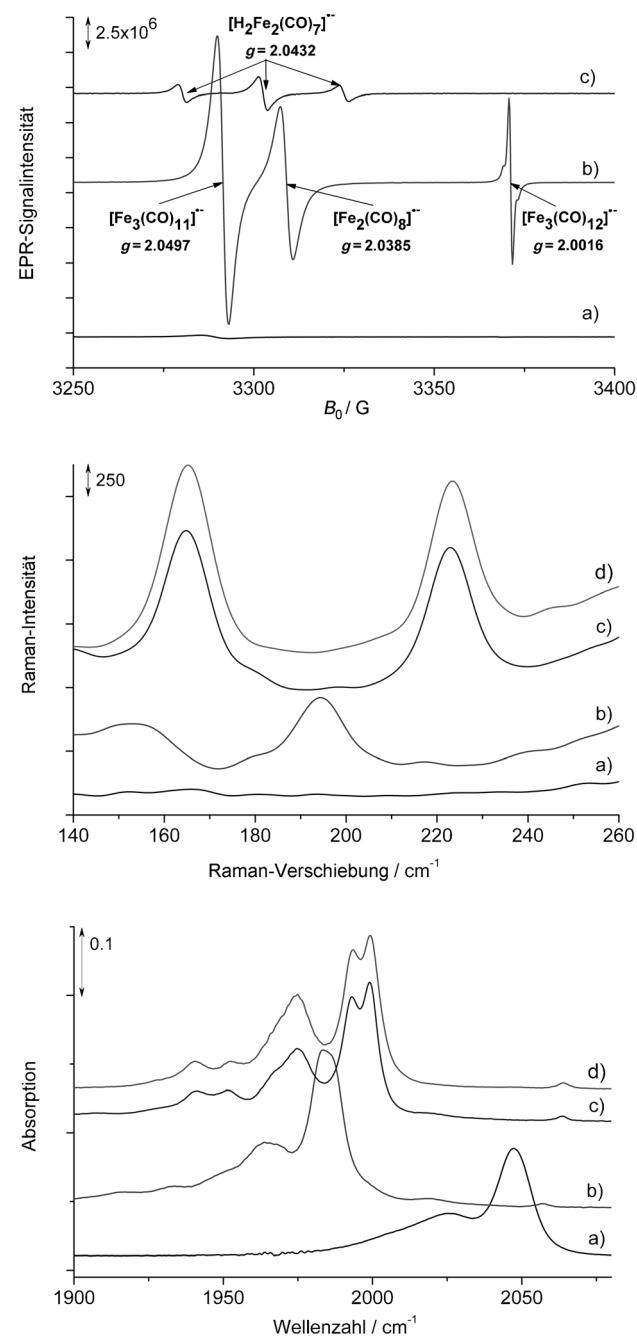
Weiterhin wurde ein schnelles Abklingen des IrPS<sup>-</sup>-Signals beobachtet, was auf eine schnelle Zersetzung durch Ligandendissoziation zurückzuführen ist (Abbildung SI1 der Hintergrundinformationen). Unter Reaktionsbedingungen mit allen Komponenten des Wasserreduktionssystems (THF,  $\text{H}_2\text{O}$ , TEA, IrPS und Fe-WRC) wird bei Bestrahlung kein IrPS<sup>-</sup>-Signal beobachtet. Dies kann durch einen schnellen intermolekularen Elektronentransfer zum Fe-WRC (Abbildung SI2 der Hintergrundinformationen) erklärt werden, der die Lebenszeit der paramagnetischen Spezies verringert.

Während unserer EPR-spektroskopischen Untersuchungen detektierten wir ein unerwartetes TEA-Radikal (Abbildung SI3 der Hintergrundinformationen). In Übereinstimmung mit dem angenommenen Reaktionsmechanismus wird beim Ein-Elektronen-Transfer von TEA zum IrPS eine  $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ -Spezies mit dem ungepaarten Elektron am Stickstoffatom gebildet. Hierbei wird eine Hyperfeinaufspaltung (HFS) durch Kopplung des Elektrons mit dem Kernspin von  $^{14}\text{N}$  ( $I=1$ ) und sechs  $^1\text{H}$  ( $I=\frac{1}{2}$ ) der drei  $\alpha\text{-CH}_2$ -Atome erwartet.<sup>[9–11]</sup> Allerdings ist die Lebensdauer mit einer Halbwertzeit von  $\tau_{1/2} \approx 0.2$  ms bei 300 K sehr kurz, was für das analoge  $\text{Pr}_3\text{N}^+$ -Radikal gezeigt wurde.<sup>[9]</sup>

In unseren Experimenten detektierten wir keine derartige Hyperfeinaufspaltung. Stattdessen wurde ein Multiplett gemessen, das charakteristisch für ein  $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$ -Radikal ( $\text{R}=\text{Et}$  oder  $\text{H}$ ) ist. Die HFS weist auf eine Kopplung des freien Elektrons (am  $\beta\text{-C-Atom}$ ) zu je zwei äquivalenten Protonen am  $\alpha$ - und  $\beta\text{-C-Atom}$  hin. Eine ausführliche Diskussion und Begründung für die Zuordnung des Radikals zu einem  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$ -Radikal bzw. einem  $\text{H}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Radikalkation, die durch einen oxidativen Abbau von TEA entstehen können, ist in den Hintergrundinformationen zu finden (Abbildung SI3 und SI5, Schema SI4).

Außer am Iridiumzyklus I waren wir auch am Eisenzyklus II interessiert. Da aus  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  dia- und paramagnetische Produkte entstehen können, bietet die Kopplung von In-situ-EPR- und Raman-Spektroskopie in Kombination mit

der IR-Spektroskopie eine ideale Möglichkeit, um den Wasserreduktionsmechanismus zu studieren. Die zugehörigen EPR-Signale, Raman- und IR-Schwingungsbanden sind in Abbildung 2 zusammengefasst. Als optimale Temperatur für EPR-spektroskopische Messungen wurde 200 K ermittelt (Abbildung SI6 der Hintergrundinformationen). In den Raman-Spektren wurde die Region der Metall-Metall-Schwingungen ( $< 300 \text{ cm}^{-1}$ ) genutzt, um die entsprechenden



**Abbildung 2.** EPR-Signale der Fe-Radikale (oben), Raman-Banden der Fe-Fe-Schwingungen (Mitte) und FTIR-Banden von terminalen Fe-CO-Schwingungen (unten) während der eisenkatalysierten Wasserreduktion: a)  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  in THF; b)  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  und IrPS in THF/TEA/ $\text{H}_2\text{O}=8:2:1$  ohne Bestrahlung; c)  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  und IrPS in THF/TEA/ $\text{H}_2\text{O}=8:2:1$  nach 2 min Bestrahlung; d)  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  in THF.

Eisenkomplexe zu identifizieren. Basierend auf DFT-Rechnungen (SI-D in den Hintergrundinformationen) konnten diese Banden Fe-Fe-Schwingungen im dreikernigen Eisencluster  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  zugeordnet werden.

Zu Beginn wurde der Eisenkomplex  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  in THF ohne Bestrahlung untersucht. Dabei wurden weder im EPR noch im Raman-Spektrum Signale beobachtet (Abbildung 2a). Das IR-Spektrum von  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  zeigt zwei starke Banden bei  $2047$  und  $2025\text{ cm}^{-1}$ , die den terminalen CO-Schwingungen entsprechen.<sup>[12]</sup> Dagegen zeigt eine Reaktionsmischung aus IrPS und Fe-WRC in THF/TEA/ $\text{H}_2\text{O}=8:2:1$  schon ohne Bestrahlung drei scharfe EPR-Signale (Abbildung 2b). Basierend auf ihren  $g$ -Faktoren konnten sie den Radikalen  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^-(g=2.0016)$ ,  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-(g=2.0497)$  und  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}(g=2.0385)$  zugeordnet werden.<sup>[13,14]</sup> Dabei umfasste die Gesamtspinkonzentration der Radikale  $94\%$  der gesamten Eisenkonzentration, mit einem Verhältnis von  $1:66:32$ .

Im entsprechenden Raman-Spektrum wurde eine Bande bei  $194\text{ cm}^{-1}$  gemessen, die der Fe-Fe-Schwingung im zweikernigen  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ -Radikal zugeordnet wird. Diese Bande stimmt gut mit der Fe-Fe-Raman-Schwingung des zweikernigen Eisenclusters  $[\text{dmited}]^{2+}[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$  ( $\text{dmited}=N,N'$ -Dimethyltriethylendiamin) bei  $178\text{ cm}^{-1}$  überein, der von Onaka und Shriner vermessen wurde.<sup>[15]</sup>

Unter Bestrahlung (Abbildung 2c) verschwanden alle drei EPR-Signale, und ein neues Triplet bei  $g=2.0433$  wurde gebildet, das dem Radikal  $[\text{H}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_7]^-$  zugeordnet wurde. Eine ausführliche Diskussion erfolgt später im Text. Eine typische zeitabhängige EPR-spektroskopische Messung ist in Abbildung SI7 der Hintergrundinformationen dargestellt. Das unter Reaktionsbedingungen auftretende Signal umfasste aber nur  $3\%$  der gesamten Eisenkonzentration. Daher wird vermutet, dass unter Reaktionsbedingungen hauptsächlich diamagnetische Eisenverbindungen gebildet werden. Raman- und IR-Spektren legen nahe, dass es sich dabei um das diamagnetische  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ -Anion handelt, das schon in vorangegangenen Untersuchungen gefunden wurde.<sup>[8]</sup> Im entsprechenden Raman-Spektrum (nach zwei Minuten) wurden zwei neue Banden bei  $223$  und  $165\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die den Fe-Fe-Schwingungen 1 und 2 zugeordnet wurden

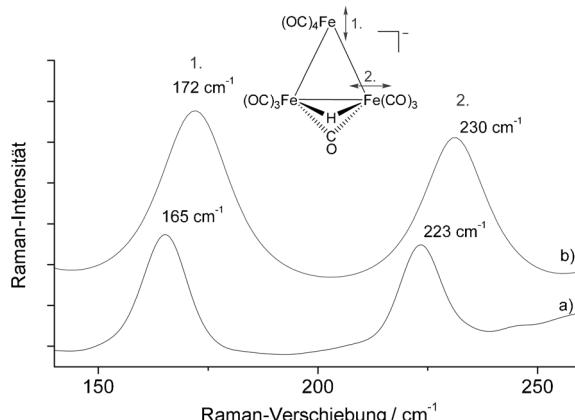


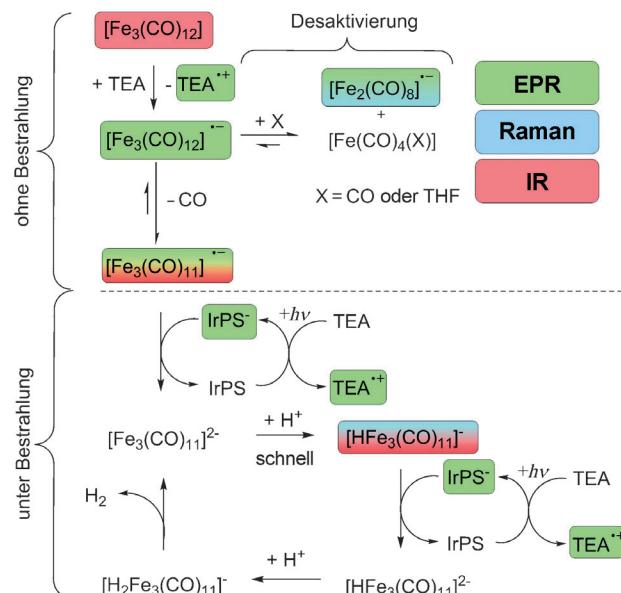
Abbildung 3. a) Experimentelle und b) DFT-berechnete Fe-Fe-Raman-Schwingungen von  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ .

(Abbildung 3). Dies ist die erste Messung von Fe-Fe-Schwingungen von dreikernigen Clustern in Lösung.<sup>[16]</sup> Gestützt wurden diese Messungen von DFT-Berechnungen des  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ -Anions. Die berechneten Raman-Frequenzen von  $172$  und  $230\text{ cm}^{-1}$  stimmen sehr gut mit den experimentellen überein. Im IR-Spektrum wurden ebenfalls neue Banden bei  $1999$ ,  $1993$  und  $1975\text{ cm}^{-1}$  gemessen (Abbildung 2c). Die Zuordnung der IR- und Raman-Banden wurde durch Messungen einer separat hergestellten Vergleichssubstanz  $[\text{HNEt}_3]^+[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ <sup>[17]</sup> in THF bestätigt, die identische FTIR- und Raman-Spektren lieferte (Abbildung 2d).

Auch nach andauernder Bestrahlung wurde keine Änderung des EPR- und des Raman-Spektrums beobachtet. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den In-situ-IR-spektroskopischen Messungen,<sup>[8]</sup> auf deren Basis  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  als katalytisch aktive Verbindung für die Wasserstoffproduktion vorgeschlagen wurde.

Basierend auf den vorangegangenen Resultaten der drei Spektroskopiearten und gestützt durch DFT-Rechnungen kann ein detaillierter Mechanismus zur Bildung des aktiven  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ -Komplexes sowie zu dessen Rolle in der Wasserstoffproduktion aufgestellt werden (Schema 2). In Verbindung mit der Aktivierung können aber auch essenzielle Informationen zur bis dahin wenig untersuchten Desaktivierung des Eisenkomplexes mithilfe der EPR-Spektroskopie erhalten werden. Schon ohne Licht wird der diamagnetische  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ -Komplex durch TEA reduziert, wobei der elektronenreiche, instabile  $19-e^-$ -Komplex  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^-$  entsteht. Dieser bildet durch CO-Dissoziation den elektronenarmen  $17-e^-$ -Komplex  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  oder zerfällt unter Insertion eines CO- oder Lösungsmittelmoleküls in den zweikernigen Komplex  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$  und einen diamagnetischen Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{X}$ .

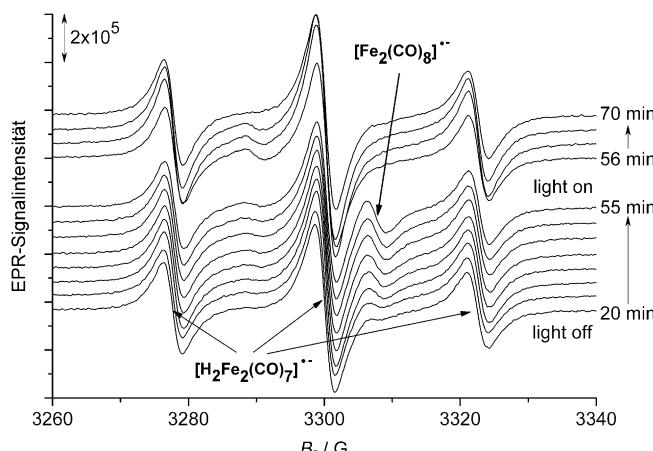
Unter Bestrahlung wird der  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ -Komplex durch Elektronentransfer vom IrPS<sup>-</sup> und nachfolgenden Proton-



Schema 2. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus (spektroskopisch detektierte Zwischenprodukte sind hervorgehoben).

transfer in den aktiven Komplex  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  umgewandelt. Durch einen weiteren Elektronen-/Protonentransfer bildet sich eine instabile Dihydridoeisen-Komponente, die Wasserstoff freisetzen kann. Dabei wird das  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ -Anion erzeugt und der katalytische Zyklus geschlossen.

Während der katalytischen Tests wurde ein schrittweises Abklingen der Reaktivität des Fe-WRC beobachtet, das zeitgleich mit der Freisetzung von CO einherging (bis zu 0.5 Vol.-%<sup>[8]</sup>). Unter Berücksichtigung der Detektion von  $[\text{H}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_7]^-$  ( $g = 2.0433$ ,  $A(\text{H}) = 22.3 \text{ G}$ ,  $\Delta B = 2.36 \text{ G}$ )<sup>[18]</sup> und  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^-$  mit und ohne Bestrahlung (Abbildung 4)



**Abbildung 4.** EPR-Spektren unter Reaktionsbedingungen bei 200 K mit und ohne Bestrahlung.

wird eine Desaktivierung durch Zersetzung in zweikernige Eisenkomponenten unter CO-Freisetzung und Umwandlung der zweikernigen Komplexe ineinander angenommen.

Dies wird durch die Nutzung eines 420-nm-Cut-off-Filters, der das UV-Licht ausblendet, unterstützt.  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^-$  und  $[\text{H}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_7]^-$  werden kaum noch detektiert (Schema SI8 der Hintergrundinformationen), dennoch wird Wasserstoff unter diesen Bedingungen gebildet.<sup>[7]</sup> Weiterhin kann man daraus schließen, dass diese zweikernigen Verbindungen nicht für die katalytische Aktivität verantwortlich sind. Die Abwesenheit von  $[\text{H}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_7]^-$  und damit die verringerte Desaktivierung durch Ausschluss des energiereichen UV-Lichtes stimmen mit der längeren Stabilität unter diesen Reaktionsbedingungen gut überein.<sup>[7]</sup>

Zusammenfassend können wir eine detaillierte Beschreibung des Mechanismus der iridium- und eisenkatalysierten Wasserreduktion vorlegen. In Zyklus I zeigen wir den Elektronentransfer vom Opferreagens (TEA) zum IrPS zusammen mit einer modifizierten Zersetzung des TEA auf. Des Weiteren können wir zeigen, dass die Kopplung von Raman- und EPR-Spektroskopie eine sehr gute Kombination ist, um dia- und paramagnetische Eisenkomplexe bei der Aktivierung von  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  zum aktiven Komplex  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  sowie bei der Desaktivierung zu identifizieren (Zyklus II). Die Zuordnung von neuen Fe-Fe-Raman-Banden wird durch DFT-Rechnungen gestützt. Basierend auf unserer mechanistischen Studie ist die Entwicklung von aktiveren Wasserreduktionskatalysatoren möglich. Darüber hinaus sind diese

Informationen nötig, um die essenzielle Verknüpfung beider Halbreaktionen des Gesamtwasserspaltungsprozesses voranzutreiben.

## Experimentelles

In-situ-EPR-Spektren im X-Band wurden mit einem Bruker-EMX-CW-Mikrospektrometer und einem ER-4119HS-WI-High-Sensitivity-Resonator mit einem Frontgitter gemessen. Die Probe wurde mit einem Bruker-Digital-Temperature-Control-System ER4131VT temperiert. Für EPR/Raman-spektroskopische Messungen unter Lichtbestrahlung wurde der Strahl einer Lot-Oriel-300-W-Xe-Lampe (LSB530) mit einem UV-Cut-Off-Filter (GG420) durch eine Faseroptik auf die Probe fokussiert. Raman-Spektren wurden mit einem faseroptischen RXN-Raman-Spektrometer (Kaiser Optical Systems, 532 nm) gemessen. Um Beeinträchtigungen der Raman-spektroskopischen Messungen durch die UV/Vis-Bestrahlung zu umgehen, wurden die Raman-Spektren vor und nach der Bestrahlung gemessen. Für die Messungen wurden 50  $\mu\text{L}$  einer frisch hergestellten Stammlösung von  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$  (0.60 mg, 0.75  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  (0.93 mg, 1.85  $\mu\text{mol}$ ) in THF/TEA/ $\text{H}_2\text{O} = 8:2:1$  (1 mL) in ein 3-mm-EPR-Röhrchen unter Argon eingefüllt. Für EPR-Messungen wurde der  $g$ -Faktor mithilfe des Resonanzfeldes  $B_0$  und der Resonanzfrequenz  $\nu$  über die Resonanzbedingung  $h\nu = g\beta B_0$  berechnet. Die Standardabweichung betrug  $\pm 0.00004$ . Die Spinkonzentration wurde durch Vergleich der Signalintensitäten (doppelte Integration) mit einer Standardlösung aus TEMPO<sup>[19]</sup> in THF/TEA/ $\text{H}_2\text{O} = 8:2:1$  ermittelt. EPR-Spektren wurden mit den Programmen Sim14S<sup>[20]</sup> (IrPS) und Bruker Simfonia (TEA) simuliert. FTIR-Messungen wurden an einem Bruker-Matrix-Spektrometer mit einem MCT-Detektor vorgenommen. Die Reaktion wurde in inerter Argonatmosphäre durchgeführt. Mithilfe einer Micro-Gear-Pumpe wurde die Reaktionslösung durch die zerlegbare IR-Zelle gepumpt. Das Fenstermaterial bestand aus ZnS. Um Interferenzen in den entsprechenden Spektralbereichen auszuschließen, wurde ein „wedged spacer“ mit der optischen Weglänge von 0.48 mm genutzt. Energieoptimierungen sowie die Berechnung der IR- und Raman-Frequenzen der Struktur  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  erfolgten durch Gaussian 03<sup>[21]</sup> mit der Methode B3PW91 und dem Basisatz 6-31G.<sup>[22]</sup> Da ausschließlich positive Frequenzen gefunden wurden, handelt es sich zumindest um eine lokale Minimumstruktur auf der Energiehyperfläche. Entsprechend dem für diese Methode üblichen Skalierungsfaktor von 0.96 sind die berechneten Frequenzen um ungefähr 4% größer als die gemessenen Frequenzen.<sup>[23]</sup>

Eingegangen am 31. Mai 2011

Online veröffentlicht am 10. August 2011

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen · Eisen · EPR-Spektroskopie · Raman-Spektroskopie · Photokatalytische Wasserspaltung

- [1] a) Q. Schiermeier, J. Tolleson, T. Scully, A. Witze, O. Morton, *Nature* **2008**, *454*, 816; b) N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem. 2007*, *119*, 52; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52.
- [2] Ausgewählte Übersichten zur Wasserspaltung: a) M. Kitano, M. Hara, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 627; b) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253; c) L. L. Tinker, N. D. McDaniel, S. Bernhard, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3328; d) Y. Inoue, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 364; e) F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 35.
- [3] Ausgewählte Beispiele von neuartigen Wasserspaltungskatalysatoren: a) J. Zhang, J. Sun, K. Maeda, K. Domen, P. Liu, M. Antonietti, X. Fu, X. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 675; b) K. Maeda, A. Xiong, T. Yoshinaga, T. Ikeda, N. Sakamoto, T.

- Hisatomi, M. Takashima, D. Lu, M. Kanehara, T. Setoyama, T. Teranishi, K. Domen, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4096; c) K. Maeda, M. Higashi, D. Lu, R. Abe, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5858.
- [4] Ausgewählte Beispiele von homogenen Wasseroxidationskatalysatoren: a) G. Armstrong, *Nat. Chem.* **2010**, DOI: 10.1038/nchem.958; b) Z. Chen, J. J. Concepcion, H. Luo, J. F. Hull, A. Paul, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17670; c) W. C. Ellis, N. D. McDaniel, S. Bernhard, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10990; d) D. J. Wasylenko, C. Ganesamoorthy, B. D. Koivisto, M. A. Henderson, C. P. Berlinguet, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2202; e) J. J. Concepcion, J. W. Jurss, M. R. Norris, Z. Chen, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1277; f) L. Duan, Y. Xu, P. Zhang, M. Wang, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 209; g) J. F. Hull, D. Balcells, J. D. Blakemore, C. D. Incarvito, O. Eisenstein, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8730.
- [5] Ausgewählte Beispiele von homogenen Wasserreduktionskatalysatoren: a) F. Gärtner, D. Cozzula, S. Losse, A. Boddien, G. Anilkumar, H. Junge, T. Schulz, N. Marquet, A. Spannenberg, S. Gladiali, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6998; b) J. D. Knoll, S. M. Arachchige, K. J. Brewer, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 252; c) 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; d) P. Zhang, M. Wang, Y. Na, X. Li, Y. Jiang, L. Sun, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1204; e) D. Streich, Y. Astuti, M. Orlandi, L. Schwartz, R. Lomoth, L. Hammarström, S. Ott, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 60; f) B. Probst, A. Rodenberg, M. Guttentag, P. Hamm, R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6453; g) M. Wang, Y. Na, M. Gorlov, L. Sun, *Dalton Trans.* **2009**, 6458.
- [6] Der Quenching-Prozess von diesem und analogen Iridiumkomplexen wurde hauptsächlich durch Photolumineszenz und UV/Vis-Spektroskopie untersucht: a) L. L. Tinker, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10507; b) P. N. Curtin, L. L. Tinker, C. M. Burgess, E. D. Cline, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10498; c) E. D. Cline, S. E. Adamson, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10378; d) L. L. Tinker, N. D. McDaniel, P. N. Curtin, C. K. Smith, M. J. Ireland, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8726; e) J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7502.
- [7] F. Gärtner, B. Sundararaju, A.-E. Surkus, A. Boddien, B. Loges, H. Junge, P. H. Dixneuf, M. Beller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10147; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9962.
- [8] F. Gärtner, A. Boddien, E. Barsch, K. Fumino, S. Losse, H. Junge, D. Hollmann, R. Ludwig, A. Brückner, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6425.
- [9] CW-EPR-Spektrum von  $\text{Pr}_3\text{N}^{+}$ : W. Miao, J.-P. Choi, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14478.
- [10] CW-EPR-Spektrum von  $\text{Et}_3\text{N}^{+}$  in  $\text{AlPO}_4$ : W. Liu, S. Yamanaka, M. Shiotani, J. Michalik, A. Lund, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1611.
- [11] FT-EPR-Spektrum von  $\text{Et}_3\text{N}^{+}$ : a) J.-M. Lu, D. Beckert, *Res. Chem. Intermed.* **2000**, *26*, 621; b) J. Säuberlich, O. Brede, D. Beckert, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5659.
- [12] S. Dobos, S. Nunziante-Cesaro, M. Maltese, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *113*, 167.
- [13] Übersicht: Y. A. Belousov, *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 41.
- [14] Eine Zuordnung der Eisenradikale mithilfe von markiertem  $^{57}\text{Fe}$  und  $^{18}\text{CO}$  wurde von Krusic et al. vorgenommen: a) P. J. Krusic, J. S. Filippo, Jr., B. B. Hutchinson, R. L. Hance, L. M. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2129; b) P. J. Krusic, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2131.
- [15] S. Onaka, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 915.
- [16] Bei Raumtemperatur wurden kein Raman-Banden der dreikernigen Eisenkomplexe  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  und  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  beobachtet. Shriver et al. konnten das Raman-Spektrum von  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  nur im Festkörper und bei 10 K messen: C. B. Cooper III, S. Onaka, D. F. Shriver, L. Daniels, R. L. Hance, B. Hutchinson, R. Shipley, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *24*, L92.
- [17] W. McFarlane, G. Wilkinson, W. Hübel, *Inorg. Synth.* **1966**, *8*, 181.
- [18] Y. A. Belousov, *Russ. Chem. Bull.* **1997**, *46*, 1010.
- [19] TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl.
- [20] Sim14S-Programm: G. P. Lozos, B. M. Hoffman, C. G. Franz, Quantum Chemistry, Programs Exchange **1973**, no. 265.
- [21] Gaussian 03 (Revision D.01), M. J. Frisch, et al., Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2004**, siehe Hintergrundinformationen.
- [22] a) A. B. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [23] J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11683.