

Einkernige Katalysatoren zur Wasseroxidation

Dennis G. H. Hetterscheid* und Joost N. H. Reek

Homogene Katalyse · Koordinationschemie · Redox-chemie · Wasserchemie · Wasserspaltung

Vor Kurzem wurde eine Reihe einkerniger Wasseroxidationskatalysatoren beschrieben – ein Durchbruch angesichts der Lehrmeinung, dass mindestens zwei Metallzentren für eine effiziente Wasseroxidation erforderlich wären. Dieser Kurzaufsatz bietet einen Überblick über die einkernigen Katalysatoren, die innerhalb der letzten fünf Jahre beschrieben wurden. Vorgestellt wird auch ihr Einsatz in einem Prototyp, der eine Kopplung der Bildung von molekularem Sauer- und Wasserstoff ermöglicht.

1. Einleitung

Die globale Klimaänderung und die Erschöpfung der natürlichen Ressourcen gehören zu den wichtigsten Problemen, für die Wissenschaftler in den kommenden Jahrzehnten eine Lösung finden müssen. Eine Entwicklung weg von fossilen Brennstoffen würde die Eingliederung von Solarenergie in die energetische Infrastruktur erfordern, da dies die einzige Quelle erneuerbarer Energie ist, die in ausreichenden Mengen für die Versorgung der Erdbevölkerung gewonnen werden kann.^[1] Allerdings variiert die Solarstrahlung, die die Erde erreicht, in Abhängigkeit von Ort und Zeit beträchtlich. Zusätzlich werden für einige Anwendungen Brennstoffe benötigt, da die Etablierung elektrischer Alternativen deutliche technologische Änderungen voraussetzen würde, die Zeit erfordern oder schlicht unmöglich sind. Dementsprechend ist die effiziente Umwandlung von Solarstrahlung in eine Form chemischer Energie (z. B. H₂) ein entscheidender Punkt. Eine solche Energieumwandlung könnte durch die Spaltung von Wasser mit Licht unter Bildung von O₂ und H₂ erreicht werden. Soll dies effizient gelingen, sind robuste Katalysatoren für die Wasseroxidation erforderlich, die auf effiziente Weise Sauerstoff produzieren, d. h. mit hoher Geschwindigkeit bei geringer Überspannung.

Ursprünglich galt die größte Aufmerksamkeit mehrkernigen Komplexen auf Grundlage des natürlichen Systems, mit der Begründung, dass solche Komplexe unter stark oxidativen Bedingungen besser eine Reihe von Oxidationsstufen durchlaufen könnten als einkernige Katalysatoren. Infolge-

dessen wurden mehrere Mangan-, Ruthenium- und Cobalt-cluster für die Wasseroxidation beschrieben.^[2] Außerdem wurden zweikernige Komplexe ins Auge gefasst, und insbesondere Rutheniumsysteme lieferten interessante Ergebnisse.^[2] 2005 wurde der erste einkernige Wasseroxidationskatalysator präsentiert^[3] und damit die Lehrmeinung geändert, dass mindestens zwei Metallzentren für die katalytische Oxidation von Wasser erforderlich seien. Dieser ersten Veröffentlichung folgten zahlreiche Beispiele, einschließlich Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Iridium- und Rutheniumkatalysatoren. Einige davon erwiesen sich als sehr aktiv und können in Bezug auf die Turnover-Frequenz sogar mit dem Sauerstoff entwickelnden Zentrum des Photosystems II konkurrieren.^[4] Folglich könnte diese Klasse von Wasseroxidationskatalysatoren große Bedeutung für zukünftige Technologien zur Umwandlung von Solarenergie in Brennstoffe haben.

Wir bieten hier einen Überblick über die kürzlich publizierten einkernigen Katalysatoren zur Wasseroxidation, ohne Anspruch auf Vollständigkeit. Es werden Katalysatoren beschrieben, die auf diversen Metallen beruhen, und außerdem Beispiele präsentiert, in denen diese Katalysatoren in Baueinheiten implementiert wurden.

2. Katalysator und katalytische Aktivität

2.1. Mangankomplexe

Mangancorrole sind unseres Wissens die einzigen einkernigen Mangansysteme, die bei der Wasseroxidation katalytisch aktiv sind (Abbildung 1).^[5] Die Katalyse der Wasseroxidation wurde elektrochemisch durchgeführt, und die Bildung von molekularem Sauerstoff wurde mit einer Sauerstoffelektrode detektiert.

[*] Dr. D. G. H. Hetterscheid, Prof. Dr. J. N. H. Reek
Van 't Hoff Institute for Molecular Sciences
University of Amsterdam
Sciencepark 904, 1098 XH, Amsterdam (Niederlande)
E-Mail: d.g.h.hetterscheid@uva.nl
Homepage: <http://www.science.uva.nl/research/imc/HomKat/>

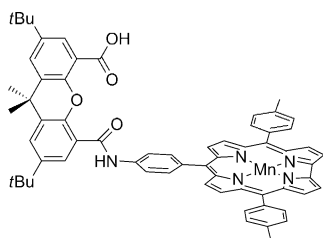


Abbildung 1. Ein Mangan-Corrol-Katalysator.

2.2. Rutheniumkomplexe

In den letzten Jahren wurden zahlreiche einkernige Rutheniumkatalysatoren für die Wasseroxidation publiziert. Eine repräsentative Auswahl an Katalysatoren wird nachfolgend genauer betrachtet.

2.2.1. Polypyridylliganden

2005 wurde $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{MePy})_2(\text{OH}_2)]^{2+}$ (Py = Pyridin) als erster wohldefinierter einkerniger Rutheniumkatalysator beschrieben, der bei der Oxidation von Wasser katalytisch aktiv war.^[3,6] Seitdem wurden einige Strukturvariationen entwickelt,^[7] und außer Stickstoffdonoren wurden auch stabile Carbenliganden^[8] eingesetzt [Beispiele siehe Abbildung 2 (Liste nicht vollständig)]. $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ ist nicht der aktivste oder robusteste Katalysator, ist aber erwähnenswert, da er von mehreren Forschungsgruppen gründlich untersucht wurde.^[9]

Katalytische Aktivitäten konnten durch die Substitution des tpy-Liganden mit elektronenziehenden Gruppen vergrößert werden. Veränderungen an den Liganden beeinflussen die $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte und Oxidationspotentiale der Komplexe. Diese Veränderung im Oxidationspotential wirkt sich direkt auf die Geschwindigkeiten der elementaren Schritte des Katalysezyklus und damit auch auf die Katalyseleistung dieser Spezies aus. Bei $[\text{Ru}(\text{Mebimpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ handelt es sich um den Katalysator dieser Familie, der die höchste Turnover-Frequenz ergibt (0.057 s^{-1}). Bei diesen Komplexen läuft die Wasseroxidation typischerweise über einen Mechanismus, bei dem der nucleophile Angriff von Wasser auf eine hochvalente Metalloxidspezies erfolgt (Schema 1).

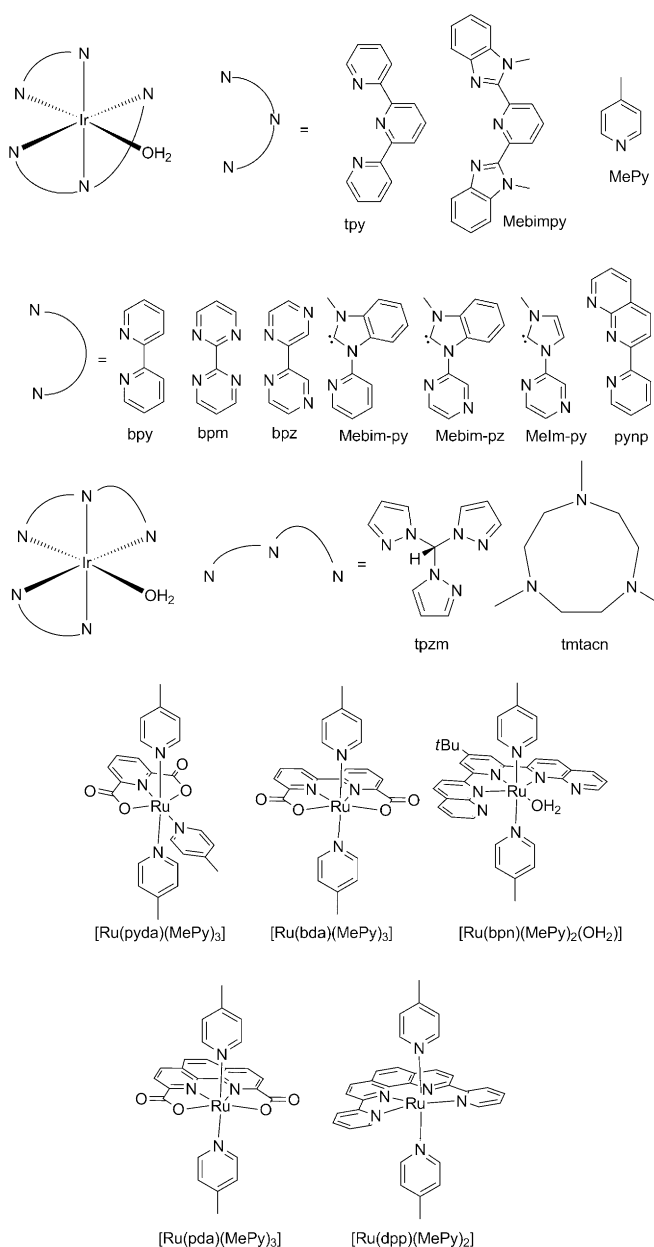


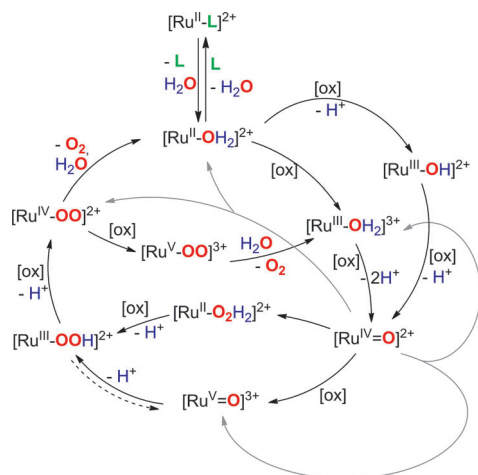
Abbildung 2. Ausgewählte Rutheniumkatalysatoren.



Dennis Hetterscheid promovierte an der University of Nijmegen unter der Anleitung von Dr. Bas de Bruin. Er wechselte dann als Rubicon-Stipendiat an das Massachusetts Institute of Technology, wo er in den Laboratorien von Prof. Richard Schrock arbeitete. Zurzeit ist er über ein unabhängiges VENI-Forschungsspendium an der University of Amsterdam im Arbeitskreis von Prof. Joost Reek beschäftigt, wo sich seine Forschungen auf die katalytische Wasseroxidation konzentrieren.



Joost Reek promovierte 1996 bei Prof. Nolte, und nach einem Postdoktorat in Sydney (bei Prof. Maxwell J. Crossley) wurde er Lecturer an der University of Amsterdam im Arbeitskreis von Prof. Piet Van Leeuwen. 2006 wurde er ordentlicher Professor an der University of Amsterdam. Er forscht auf verschiedensten Themengebieten im Bereich der supramolekularen Chemie und der Übergangsmetallkatalyse, die Anwendung in der asymmetrischen Katalyse, der Umwandlung von regenerativen Energieträgern und der Katalyse zur Nutzung umweltfreundlicher Energie finden.



Schema 1. Mechanismus der Wasseroxidation mithilfe von $[\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{tpy})(\text{bpy})]^{2+}$ und einigen Analoga.^[9]

2.2.2. Anionische Liganden

Die zuvor beschriebenen dikationischen Katalysatoren funktionieren typischerweise mit einer hohen Überspannung. Eine signifikante Minderung der Überspannung für die katalytische Wasseroxidation kann durch die Verwendung anionischer Liganden erreicht werden.^[10] So erhält man Komplexe mit einem elektronenreicheren Metallzentrum und damit niedrigeren Oxidationspotentialen. Da die Überspannung für die katalytische Wasseroxidation bei pH 7 ausreichend niedrig ist, konnte auch $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ effektiv als Oxidationsmittel auf photokatalytische Weise verwendet werden (Abbildung 3).^[11] Der Komplex $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{isoq})_2]^0$, in

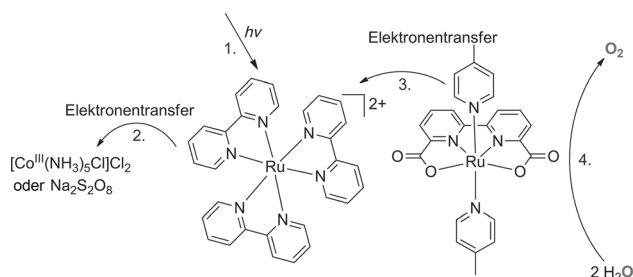
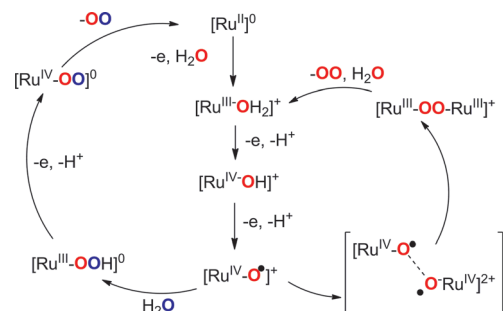


Abbildung 3. Sequenzielle Redoxreaktionen der lichtgetriebenen Wasseroxidation unter Verwendung eines $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Photosensibilisators. Der Photosensibilisator wird durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht angeregt und gibt ein Elektron ab (1), das durch einen Elektronenfänger eingefangen wird (2). Das verbleibende oxidierte $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ wirkt im Gegenzug als Oxidationsmittel bei der katalytischen Wasseroxidation (3 und 4), wodurch $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ regeneriert wird.

dem Isochinolin (isoq) anstelle von 4-Methylpyridin als axialer Ligand eingesetzt wurde, weist eine sehr hohe Turnover-Frequenz von 300 s^{-1} auf, die mit der des Sauerstoff entwickelnden Zentrums von Photosystems II vergleichbar ist ($100\text{--}400 \text{ s}^{-1}$).^[12] Im Unterschied zum zuvor beschriebenen, dikationischen Systemen kann dieses neutrale System auch über einen bimolekularen Mechanismus reagieren, wo-



Schema 2. Konkurrierende Reaktionspfade unter der Verwendung von $[\text{Ru}(\text{pda})(\text{MePy})_2(\text{=O})]$ und $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{MePy})_2(\text{=O})]$.

bei der bevorzugte Reaktionspfad von subtilen Ligandenänderungen abhängt (Schema 2).^[13]

2.2.3. Anorganische Liganden

Die vollständig anorganischen Komplexe $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})(\text{OH}_2)]^{5-}$ und $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{GeW}_{11}\text{O}_{39})(\text{OH}_2)]^{5-}$ sind ebenfalls in der Wasseroxidation aktiv.^[14] Trotz des Fehlens organischer Liganden, die anfällig für oxidative Zersetzung sind, waren die Turnover-Zahlen niedrig (50).

2.3. Iridiumkomplexe

Seit der Entdeckung des ersten homogenen Iridiumkatalysators für die Wasseroxidation im Jahr 2008^[15] steigt die Zahl beschriebener Iridiumkatalysatoren, die aktiv bei der Wasseroxidation sind, rasch an. Zusätzlich zu homogenen Iridiumkatalysatoren katalysieren auch Iridiumoxonanopartikel^[16] und heterogene Iridiumoxide^[17] sehr effizient die Wasseroxidation. Außerdem können sich molekulare Iridiumkomplexe sehr einfach zu Iridiumnanopartikeln zersetzen.^[18]

2.3.1. $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{OH}_2)_2]^+$

Die Umsetzung von $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{OH}_2)_2]\text{OTf}$ (Tf = Trifluormethansulfonyl), dem ersten molekularen Iridiumkatalysator für die Wasseroxidation, mit Cerammoniumnitrat (CAN) führt zur Bildung von molekularem Sauerstoff.^[15] Auch wenn die katalytische Aktivität dieses Komplexes relativ gering war, wurden Turnover-Zahlen von mehr als Eintausend beschrieben (Abbildung 4).

2.3.2. Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden

$[\text{IrCp}^*]$ -Komplexe ($\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$) stellten sich als besonders geeignetes Strukturelement für Iridiumkatalysatoren zur Wasseroxidation heraus, und es wurden mehrere ähnliche Komplexe beschrieben (Abbildung 4). Die Komplexe $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy})(\text{Cl})]$ und $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{Cl})]\text{Cl}$ erwiesen sich als potente Wasseroxidationskatalysatoren bei Oxidation mit CAN (Tabelle 1), und es wurde gezeigt, dass sie die Wasseroxidation über einen sehr ähnlichen Mechanismus katalysieren wie die Bipyridylrutheni-

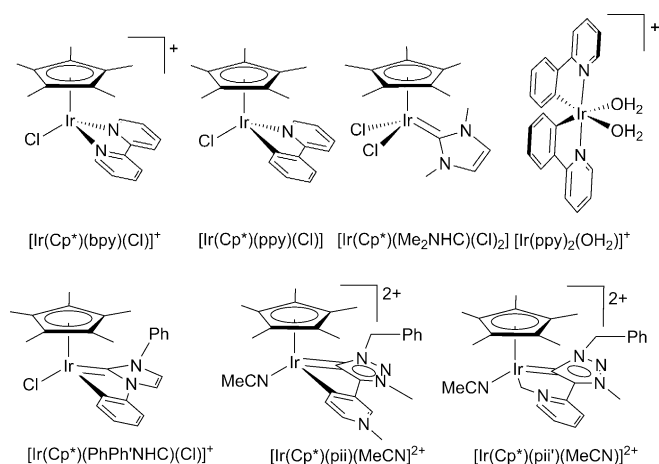


Abbildung 4. Ausgewählte homogene Iridiumkatalysatoren.

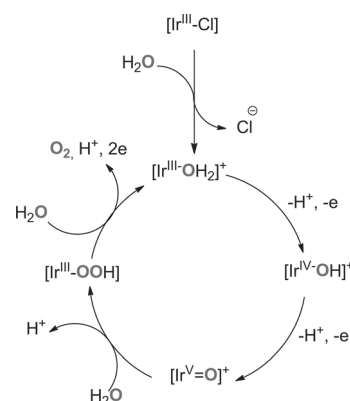
Tabelle 1: Katalyseleistung ausgewählter Wasseroxidationskatalysatoren in Gegenwart von CAN.

Katalysator	TOF [s ⁻¹]	TON	Konz. [μM] ^[a]	CAN [mM] ^[a]	Lit.
[Ru(Mebimpy)(bpz)(OH ₂) ₂] ²⁺	0.18	–	51	1.5	[9b]
[Ru(pyda)(MePy) ₃]	0.23	550	–	–	[11a]
[Ru(tpy)(MePy) ₂ (OH ₂) ₂](ClO ₄) ₂	0.092	450	67	320	[10a]
[Ru(dpt)(MeCN) ₄] ²⁺	1.1	19	1000	100	[7b]
[Ru(pda)(MePy) ₂]	0.10	310	–	–	[10c]
[Ru(bda)(MePy) ₂]	4.5	1200	–	–	[10c]
[Ru(bda)(isoq) ₂]	300	8360	216	480	[12]
[Ir(ppy) ₂ (OH ₂) ₂ OTf]	0.005	2500	0.5	150	[15]
[Ir(Cp*)(bpy)Cl]Cl	0.24	320	5.0	78	[19]
[Ir(Cp*)(ppy)Cl]	0.17	1500	5.0	78	[19]
[Ir(Cp*)(OH ₂) ₃](NO ₃) ₂	0.26	1250	5.3	2	[23]
[Ir(Cp*)(Ph ₂ NHC)Cl]	0.13	–	4.5	78	[21a]
[Ir(Cp*)(pii)(MeCN)] ²⁺	0.09	10000	0.2	10	[21b]
[Ir(Cp*)(pii')(MeCN)] ²⁺	0.04	8350	0.2	10	[21b]
[Ir(Cp*)(Me ₂ NHC)(OH) ₂]	0.34	2000	1.0	90	[22]
[Fe(mcp)(OTf) ₂]	0.23	360	12.5	125	[28]
[Fe(TAML)(OH ₂)]	1.3	16	–	0.15	[27]

[a] Katalysator- und CAN-Konzentrationen unter den Bedingungen, für die die höchste Turnover-Frequenz (TOF) aufgenommen wurde. Dies sind nicht notwendigerweise die Bedingungen, unter denen die maximalen Turnover-Zahlen (TON) erfasst wurden. dpt = 3,4-Di(2-pyridyl)-1,2,5-thiadiazol.

umkomplexe (Schema 3).^[19] Ähnliche Komplexe mit Cp anstelle von Cp*-Liganden (Cp = Cyclopentadienyl) waren katalytisch etwas weniger aktiv, erwiesen sich aber als robuster gegen katalytische Desaktivierung,^[19] die wahrscheinlich durch die Oxidation der Cp*-Methylgruppen ausgelöst wird.^[20] N-heterocyclische Carbene (NHCs) und irreguläre Carbene fungieren als gute Liganden,^[21] selbst auf einzählige Weise.^[22] Außer der Cp*-Einheit sind zur Generierung einer aktiven Spezies keine weiteren Liganden erforderlich. [Ir(Cp*)(OH₂)₃]²⁺^[23] ist katalytisch aktiv, auch wenn die relative Katalysatoraktivität nicht mit der Konzentration des Katalysators ansteigt.^[19]

Im Unterschied dazu werden eindeutige Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für [Ir(Cp*)(Me₂N-



Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus für die Iridium-katalysierte Wasseroxidation.^[19]

HC)(OH)₂], [Ir(Cp*)(ppy)(Cl)] und [Ir(Cp*)(bpy)(Cl)]Cl beobachtet, was auf eine andere aktive Spezies schließen lässt. Daher kann hier keine Abspaltung der Liganden unter Bildung derselben aktiven Spezies wie bei [Ir(Cp*)(OH₂)₃]²⁺ stattfinden.^[19,22] Die elektrochemische Oxidation von [[IrCp*Cl₂]₂], [Ir(Cp*)(OH₂)₃]SO₄ und [[IrCp*]₂(μ-OH)₃]OH in wässrigen Lösungen hat die Ablagerung einer blauen Iridiumoxidschicht an der Elektrode zur Folge.^[17] Die Bildung dieser blauen Schicht aus Iridiumoxid wird für [Cp*Ir]-Spezies beobachtet, die drei freie Bindungsstellen aufweisen. Die Tatsache, dass drei freie Positionen zur Produktion von Iridiumoxid erforderlich sind, bedeutet nicht, dass andere Komplexe definitionsgemäß molekular sind, da diese Nanopartikel bilden können, die sich nicht auf der Elektrode niederschlagen.

2.3.3. Nanopartikel?

Für einige weitere Iridiumvorstufen wie IrCl₃,^[19,24] K₂[IrCl₆]^[19] und [Ir(acac)₃]^[24] (acac = Acetylacetonato) ließ sich katalytische Aktivität für die Wasseroxidation nachweisen. Höchstwahrscheinlich handelt es sich in diesen Fällen bei der eigentlichen katalytisch aktiven Spezies um Iridiumoxo-nanopartikel statt eines definierten molekularen Katalysators. Damit übereinstimmend wurden Kinetiken gebrochener Ordnungen bezüglich CAN und den Katalysator gefunden, und für verdünnte Systeme wurden längere Inkubationszeiten beobachtet, was auf die Bildung von Nanopartikeln schließen lässt. Die Gegenwart solcher Spezies wurde im Fall von IrCl₃ nachgewiesen.^[24] Auch [Ir(ppy)₂(OH₂)₂OTf], [Ir(Cp*)(ppy)(Cl)], [Ir(Cp*)(Me₂NHC)(OH)₂], [Ir(Cp*)(pii)(MeCN)]²⁺ und [Ir(Cp*)(pii')(MeCN)]²⁺ (Abbildung 4) zersetzten sich rasch in Gegenwart von CAN, was anhand von transmissionselektronenmikroskopischen (TEM-)Messungen oder Signalen im UV/Vis-Spektrum der dunkelblauen Gemische gezeigt wurde, die der Bildung von Nanopartikeln zugeordnet wurden.^[18] In den meisten Fällen wurde die katalytische Aktivität allerdings aus kinetischen Gründen trotzdem einer molekularen Spezies zugeschrieben. Mit der Interpretation dieser Daten sollte allerdings sehr vorsichtig umgegangen werden, da es immer mehr Belege dafür gibt, dass mehrere einkernige Komplexe katalytisch aktive Me-

talloxide bilden;^[18,25] es wäre am besten, auf CAN als chemisches Oxidationsmittel zu verzichten, besonders weil CAN sich nicht immer als unschuldiges Einelektronenoxidationsmittel verhält.^[26]

2.4. Eisenkomplexe

[Fe(TAML)(OH₂)] ist ein effizienter Wasseroxidationskatalysator mit einer sehr hohen Anfangsaktivität (Abbildung 5).^[27] Die maximale Turnover-Frequenz von 1.3 s⁻¹ ist

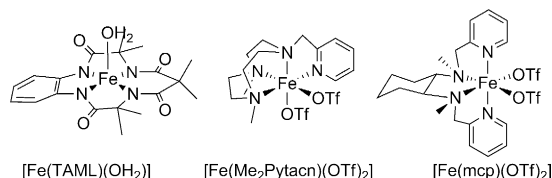


Abbildung 5. Ausgewählte homogene Eisenkatalysatoren.

beeindruckend hoch. Der Katalysator zersetzt sich allerdings schnell, und es wurde eine Turnover-Zahl von nur 16 beobachtet. Höhere Turnover-Zahlen wurden für Komplexe mit vierzähligen Stickstoffliganden erhalten, die es dem Eisenzentrum ermöglichen, zwei freie *cis*-ständige Bindungsstellen zu haben.^[28] Es wurden Turnover-Zahlen zwischen 40 und 360 erreicht. Ähnliche Katalysatoren mit freien *trans*-ständigen Bindungsstellen oder mit nur einer freien Bindungsstelle waren inaktiv (Abbildung 5 und Tabelle 1).

2.5. Cobaltkomplexe

Während heterogene Cobaltkatalysatoren sehr erfolgreich sind,^[29] wurden kaum einkernige Cobaltkatalysatoren publiziert. Dies ist teilweise auf die einfache Zersetzung des Katalysators zurückzuführen, da der Ligand gegenüber von der Co=O-Bindung nur sehr schwach koordiniert ist. Eine Dekoordination der Liganden kann durch die Verwendung eines fünfzähligen Pyridinliganden unterdrückt werden (Abbildung 6).^[30] In der resultierenden geometrischen Anordnung ist das dem Wasserliganden gegenüberstehende Pyridin wegen der Rigidität des Liganden und der Koordination der anderen vier Pyridine an das Cobaltzentrum eng im Komplex gebunden. Infolgedessen ist der Komplex oxidationsstabil und dazu fähig, zwischen den für die katalytische Aktivität erforderlichen Co^{II}-, Co^{III}- und Co^{IV}-Oxidations-

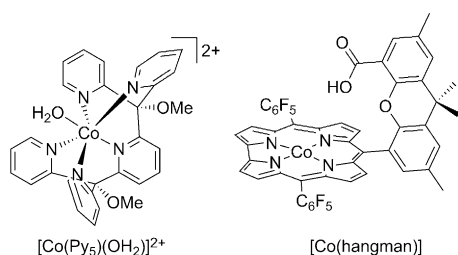


Abbildung 6. Homogene Cobaltkatalysatoren.

stufen hin- und herzuwechseln. Die Aktivität für die Wasseroxidation wurde durch elektrochemische Experimente ermittelt.^[30] Die Turnover-Frequenz liegt bei 79 s⁻¹ und damit wesentlich höher als bei den meisten anderen Katalysatoren. Sehr ähnliche Cyclovoltammogramme wurden auch im Falle von [Co(OH₂)₆]²⁺ beobachtet,^[31] und mehrere andere Cobaltkomplexe zersetzten sich leicht zu Nanopartikeln.^[32] Cobaltcorrole wie [Co(hangman)] sind ebenfalls katalytisch aktiv, und zwar sowohl bei der Wasseroxidation^[33] als auch bei der Reduktion von molekularem Sauerstoff.^[34] Im Falle der Wasseroxidation ist die Gegenwart einer nahegelegenen Base für die Aktivität erforderlich.

3. Prototypen für wasserspaltende Anordnungen

Außer der Optimierung des Katalysators müssen noch mehrere weitere Ziele angegangen werden, bevor Vorrichtungen zur Umwandlung von Solarenergie in Brennstoff zur praktischen Anwendung gelangen können. Zunächst ist die Frage zu beantworten, ob der Wasseroxidationskatalysator noch funktioniert, wenn er in Konverter eingebaut ist, in denen die Halbreaktionen zur O₂- und H₂-Generierung miteinander kombiniert sind.

3.1. Elektrochemische Zellen

Eine effiziente Wasserspaltung kann durch die Immobilisierung des Katalysators auf der Elektrode erreicht werden. In Kombination mit einem Katalysator zur Protonenreduktion, im Allgemeinen einem Platindraht, kann die Elektrolyse von Wasser unter relativ milden Bedingungen stattfinden. Der Komplex [Ru(Mebimpy){bpy(PO₃H₂)₂}(Cl)]⁺ wurde auf fluordotiertem SnO₂ (FTO), Sn^{IV}-dotiertem In₂O₃ (ITO) und auf optisch transparenten Filmen aus TiO₂-Nanopartikeln auf FTO immobilisiert (Abbildung 7a).^[35] Durch elektrochemische Experimente konnte gezeigt werden, dass die Rutheniumkatalysatoren ihre katalytischen Eigenschaften beim Anbinden an die Oberfläche beibehalten. Hervorragende Geschwindigkeiten wurden für ein System beschrieben, das zwischen dem Katalysatorkomplex und der Elektrode einen Redoxmediator enthält (Abbildung 7b). Die Turnover-Zahlen betragen über 28000, ohne jedes Anzeichen für eine Desaktivierung des Katalysators (Tabelle 2).^[36] Für den Katalysator auf der Elektrode wurde eine Turnover-Frequenz von etwa 1 s⁻¹ gefunden, was deutlich schneller ist als für den Katalysator in Lösung (TOF = 0.06 s⁻¹) bei Oxidation mit CAN (Tabelle 1).

In einem anderen Konverter wurde [Ru(bda)(Py-pyren)₂] an auf ITO-Glas abgelagerte mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (MWCNTs) gebunden (Abbildung 7c).^[37] Die Redoxpotentiale des immobilisierten Katalysators ähneln denjenigen des Katalysators in Lösung.^[11] Für das immobilisierte System werden bei relativ niedrigen Überspannungen hohe Geschwindigkeiten beobachtet. Tabelle 2 zeigt, dass sich diese heterogenisierten Architekturen durch hervorragende Katalysatoraktivitäten auszeichnen und deutlich robuster als homogene Analoga mit CAN-Oxidation sind.

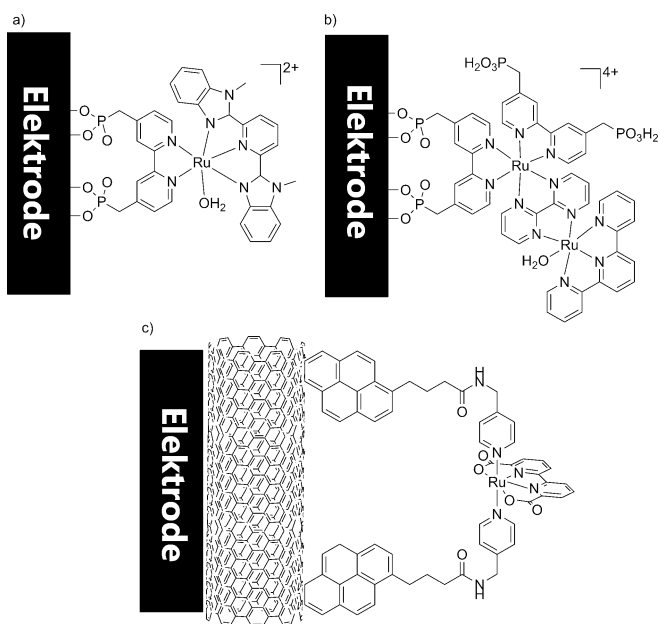


Abbildung 7. Immobilisiertes $[\text{Ru}(\text{Mebimpy})\{\text{bpy}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\}(\text{OH}_2)]^{2+}$ (a), ein $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})]$ -Redoxmediatorkomplex (b) und $\text{ITO}|\text{MWCNT}||[\text{Ru}(\text{dpa})(\text{Py-pyren})_2]$ (c).

Tabelle 2: Prototypische elektrochemische Zellen.

Katalysatoraufbau	Stromdichte [$\mu\text{A cm}^{-2}$]	Γ [mol cm^{-2}]	TOF [s^{-1}]	TON	pH	E [V gg. NHE]
$\text{ITO} \text{MWCNT} [\text{Ru}(\text{bda})(\text{Py-Pyren})_2]$	220	1.8×10^{-9}	0.3	11 000	7.0	1.4
$\text{ITO} \text{Redoxmediator mit tpy}$	6.7	7×10^{-10}	0.3	8900	1.0	1.8
$\text{ITO} \text{Redoxmediator mit Mebimpy}$		3×10^{-10}	0.6	28 000	1.0	1.8
$\text{ITO} \text{Redoxmediator mit Mebimpy}$	1.5	5.7×10^{-10}	0.007	70	1.0	1.5
$\text{FTO} \text{TiO}_2 \text{Redoxmediator mit tpy}$	83	8.5×10^{-8}	0.0027	82	1.0	1.8

3.2. Photoanoden für die lichtgetriebene Wasserspaltung

Letztlich sollten Konverter ohne eine externe Spannung funktionieren, indem die Wasseroxidationsreaktion vollständig durch Licht mithilfe von Photosensibilisatoren zur Erzeugung der Ladungstrennung angetrieben wird. 2008 wurde ein erstes Beispiel publiziert, in dem Iridiumoxonanopartikel als aktive Wasseroxidationskatalysatoren eingesetzt wurden (Tabelle 3).^[38] Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die Ablagerung des $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy-COOH})(\text{Cl})]$ -Wasseroxidationskatalysators auf TiO_2 -Nanopartikeln zusammen mit einem Zinkporphyrin als Chromophor eine funktionierende Photoanode ergibt (Abbildung 8).^[39] Das sichtbare Licht wurde durch das Zinkporphyrin absorbiert, das ein Elektron in das

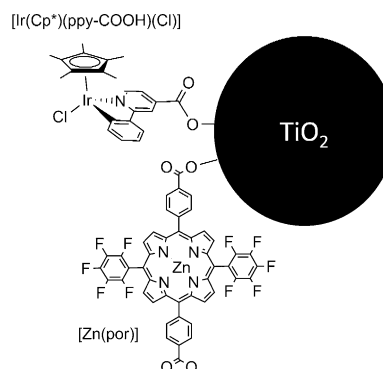


Abbildung 8. Der Porphyrinchromophor und Iridium-Wasseroxidationskatalysatoren als Komponenten einer Photoanode einer lichtgetriebenen Vorrichtung zur Wasseroxidation.

Leitungsband von TiO_2 abgibt, was die Bildung oxidierter Zinkporphyrinkomplexe an der Oberfläche der TiO_2 -Nanopartikel zur Folge hat. Die Oxidation des Iridium-Wasseroxidationskatalysators erfolgt über das photooxidierte Zinkporphyrin. Bei Bestrahlung des Systems mit sichtbarem Licht und einer geringen Vorspannung von 300 mV wird ein Photostrom von ca. $30 \mu\text{A cm}^{-2}$ erzeugt.

Eine ähnliche Photoanode wurde unter der Verwendung von $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{MePy})_2]$ als Katalysator und $[\text{Ru}\{\text{bpy}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\}(\text{bpy})_2]$ als Chromophor hergestellt.^[40] Ein TiO_2 -Film wurde mit $[\text{Ru}\{\text{bpy}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\}(\text{bpy})_2]$ beschichtet und auf einem leitfähigen FTO-Glas platziert (Abbildung 9). Die Anode wurde mit einem Film aus neutralisiertem Nafion beschichtet, das den $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{MePy})_2]$ -Katalysator enthielt. Sobald die Photoanode mit einer Platinelektrode als Reduktionskatalysator verbunden wurde, konnten bei Bestrahlung der Vorrichtung sowohl Wasserstoff als auch Sauerstoff detektiert werden. Für dieses System wurde eine Vorspannung von 325 mV angewendet, um die Wasserspaltung zu erreichen.

Die heterogenisierten $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{ppy-COOH})(\text{Cl})]$ - und $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\{\text{bpy}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\}]$ -Systeme wiesen ähnliche katalytische Aktivitäten auf wie die vor Kurzem beschriebenen Systeme auf Basis von heterogenem Iridiumoxid^[38] und Manganoxid (Tabelle 3).^[41] Die auf dem Manganoxidcluster beruhende Vorrichtung benötigte keine Vorspannung, um Wasser zu oxidieren. Einkernige Wasseroxidationskatalysatoren können mit den heterogenen Katalysatoren konkur-

Tabelle 3: Prototypische photoanodische Zellen.

Katalysatoraufbau	Grenzwellenlänge [nm]	Lichtintensität [mW cm^{-2}]	Stromdichte [$\mu\text{A cm}^{-2}$]	Vorspannung [mV]
$\text{FTO} \text{TiO}_2 [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} \text{Ir}_2\text{O}_3$	450	7.8	12.7	325
$\text{FTO} \text{TiO}_2 [\text{Zn}(\text{por})][\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{Cl})(\text{ppy-COOH})]$	400	200	30	300
$\text{FTO} \text{TiO}_2 [\text{Ru}(\text{bpy})_2\{\text{bpy}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\}^{2+}][\text{Ru}(\text{MePy})_2\{\text{bpy}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\}]$	400	100	50	325
$\text{FTO} \text{TiO}_2 [\text{Ru}(\text{bpy})_2\{\text{bpy}(\text{COOH})_2\}^{2+} \text{Mn}_2\text{O}_3$	250	100	25	0

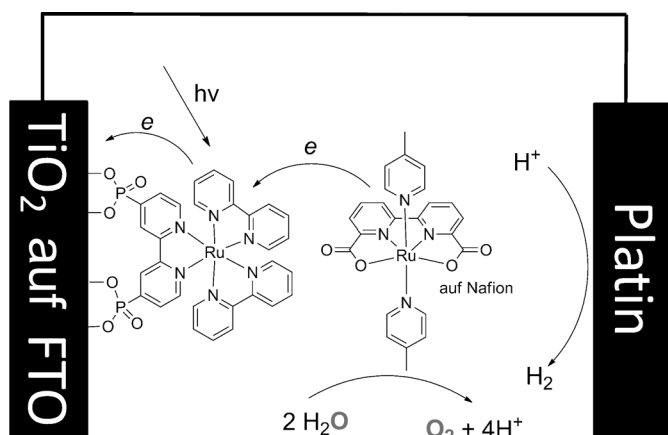


Abbildung 9. Eine photoelektrochemische Zelle, bestehend aus einer Pt-Kathode, einem wässrigen Elektrolyten für die lichtgetriebene Wasserspaltung sowie einer Anode auf Basis eines mit $[\text{Ru}\{\text{bpy}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\}(\text{bpy})_2]$ sensibilisierten TiO_2 -Films auf einem leitfähigen FTO-Glas, das mit einem $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{MePy})_2]$ -haltigen Nafionfilm beschichtet ist.

rieren. Die beste bisher beschriebene Vorrichtung beruht auf einem heterogenen Cobaltkatalysator zur Wasseroxidation, wenn auch mit einer deutlich unterschiedlichen Konverter-Architektur, mit ITO, amorphem Triple-Junction-Silicium und einem komplementären NiMoZn-Hydrogenasekatalysator.^[42]

4. Zusammenfassung und Ausblick

In den letzten Jahren wurden viele einkernige Katalysatoren für die Wasseroxidation beschrieben. Noch ist es nicht lange her, dass die ersten Katalysatoren dieser Art entdeckt wurden, aber bereits jetzt belegen erste Daten das immense Potenzial dieser Systeme. Was die katalytische Aktivität und die Turnover-Zahlen angeht, können diese einkernigen Komplexe mühelos mit den molekularen Katalysatoren mit mehr als einem Metallzentrum konkurrieren oder diese gar übertreffen. Die katalytische Aktivität kann durch geringe Variationen am Ligandensystem eingestellt werden, wodurch Katalysatoraktivitäten erreicht wurden, die einem Vergleich mit dem Sauerstoff entwickelnden Zentrum des Photosystems II standhalten können. Während die Robustheit vieler Katalysatoren zumindest unter CAN-Bedingungen fraglich ist, ergaben erste Versuche, bei denen Katalysatoren in elektrochemischen Zellen immobilisiert wurden, hervorragende Turnover-Zahlen ohne signifikanten Verlust der Katalysatoraktivität. Darüber hinaus haben sich die katalytischen Aktivitäten dieser immobilisierten Architekturen gegenüber denen ihrer vollständig solvatisierten Äquivalente meist erheblich verbessert.

Ein entscheidender Engpass dieses Prototyps für Konverter, die direkt Solarenergie zu Brennstoff umwandeln, ist die relativ kurze Lebensdauer der Ladungstrennung (h^+) im Vergleich zur Turnover-Frequenz der Wasseroxidationskatalysatoren (beispielsweise reagiert h^+ schneller über einen Elektronenrücktransport ab als mit dem Wasseroxidations-

katalysator). Infolgedessen sind die Umsätze bei direkten lichtgetriebenen Vorrichtungen noch niedrig und erfordern oftmals eine Vorspannung. Zur Umgehung dieses Problems sind Wasseroxidationskatalysatoren nötig, die direkt auf eine genau definierte Weise mit dem Halbleiter/Photosensibilisator verbunden sind und so einen effizienten Elektronentransport von dem Katalysator zu h^+ ermöglichen. Typischerweise enthalten einkernige Katalysatoren relativ simple Liganden, die einfach mit geeigneter Linkern substituiert werden können, um sie an verschiedene Trägermaterialien anzuhängen. Dagegen erfordert die Substitution des Ligandensystems zweikerniger Katalysatoren oft einen höheren Synthesaufwand, und die Immobilisierung heterogener Systeme auf genau definierte Weise ist alles andere als unkompliziert. Dementsprechend scheint der Weg hin zu Anwendungen der direkten Umwandlung von Solarenergie in Brennstoff über monomolekulare Systeme zu verlaufen.

Diese Arbeit wurde von der Netherlands' Organization for Scientific Research (NWO-CW, VENI grant 700.59.410) gefördert.

Eingegangen am 17. April 2012

Online veröffentlicht am 31. August 2012

Übersetzt von Dr. Farina Schill, Göttingen

- [1] a) N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15279; b) D. G. H. Hetterscheid, J. I. Van der Vlugt, B. De Bruin, J. N. H. Reek, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8178; c) N. D. McDaniel, S. Bernhard, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10021.
- [2] Beispiele für Wasseroxidationskatalysatoren mit mehr als einem Metallzentrum: a) H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 724; b) X. Sala, I. Romero, M. Rodriguez, L. Escriche, A. Llobet, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2842; c) L. Duan, L. Tong, Y. Xu, L. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3296, zit. Lit.
- [3] R. Zong, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12802.
- [4] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature* **2011**, *473*, 55; J. Yano, J. Kern, K. Sauer, M. J. Latimer, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, W. Saenger, J. Messinger, A. Zouni, V. K. Yachandra, *Science* **2006**, *314*, 821; J. Barber, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1700.
- [5] Y. Gao, J. Liu, M. Wang, Y. Na, B. Åkermark, L. Sun, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1987.
- [6] H.-W. Tseng, R. Zong, J. T. Muckerman, R. Thummel, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11763.
- [7] Siehe zum Beispiel: a) N. Kaveevivitchai, R. Zong, H. W. Tseng, R. Chitta, R. P. Thummel, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2930; b) L. Bernet, R. Lalrempuia, W. Ghattas, H. Mueller-Bunz, L. Vigara, A. Llobet, M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8058; c) B. Radaram, J. A. Ivie, W. M. Singh, R. M. Grudzien, J. H. Reibenspies, C. E. Webster, X. Zhao, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10564; d) D. E. Polyansky, J. T. Muckerman, J. Rochford, R. Zong, R. P. Thummel, E. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14649; e) X. Sala, M. Z. Ertem, L. Vigara, T. K. Todorova, W. Chen, R. C. Rocha, F. Aquilante, C. J. Cramer, L. Gagliardi, A. Llobet, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7745; f) M. Yoshida, S. Masaoka, K. Sakai, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 702.
- [8] Z. Chen, J. J. Concepcion, T. J. Meyer, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3789.

- [9] a) J. J. Concepcion, J. W. Jurss, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16462; b) J. J. Concepcion, J. W. Jurss, M. R. Norris, Z. Chen, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1277; c) D. J. Wasylenko, C. Ganesamoorthy, M. A. Henderson, B. D. Koivisto, H. D. Osthoff, C. P. Berlinguette, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16094; d) J. J. Concepcion, M.-K. Tsai, J. T. Muckerman, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1545; e) D. J. Wasylenko, C. Ganesamoorthy, B. D. Koivisto, M. A. Henderson, C. P. Berlinguette, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2202; f) M. Yagi, S. Tajima, M. Komi, H. Yamazaki, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3802; g) T. F. Hughes, R. A. Friesner, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 9280; h) Z. Chen, J. J. Concepcion, X. Hu, W. Yang, P. G. Hoertz, T. J. Meyer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 7225.
- [10] a) L. Duan, Y. Xu, L. Tong, L. Sun, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 238; b) L. Duan, A. Fischer, Y. Xu, L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10397; c) L. Tong, L. Duan, Y. Xu, T. Privalov, L. Sun, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 445.
- [11] a) L. Duan, Y. Xu, M. Gorlov, L. Tong, S. Andersson, L. Sun, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4659; b) L. Duan, Y. Xu, P. Zhang, M. Wang, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 209.
- [12] L. Duan, F. Bozoglian, S. Mandal, B. Stewart, T. Privalov, A. Llobet, L. Sun, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 418.
- [13] a) Y. Gao, T. Åkermark, J. Liu, L. Sun, B. Åkermark, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8726; b) T. Privalov, L. Sun, B. Åkermark, J. Liu, Y. Gao, M. Wang, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7075; c) Y. Xu, A. Fischer, L. Duan, L. Tong, E. Gabrielsson, B. Åkermark, L. Sun, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8934.
- [14] M. Murakami, D. Hong, T. Suenobu, S. Yamaguchi, T. Ogura, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11605.
- [15] N. D. McDaniel, F. J. Coughlin, L. L. Tinker, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 210.
- [16] a) T. Nakagawa, C. A. Beasley, R. W. Murray, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12958; b) T. Nakagawa, N. S. Bjorge, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15578; c) Y. Zhao, E. A. Hernandez-Pagan, N. M. Vargas-Barbosa, J. L. Dysart, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 402; Y. Zhao, N. M. Vargas-Barbosa, E. A. Hernandez-Pagan, T. E. Mallouk, *Small* **2011**, *7*, 2087.
- [17] a) J. D. Blakemore, N. D. Schley, G. W. Olack, C. D. Incarvito, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 94; b) N. D. Schley, J. D. Blakemore, N. K. Subbaiyan, C. D. Incarvito, F. D'Souza, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10473.
- [18] a) D. B. Grotjahn, D. B. Brown, J. K. Martin, D. C. Marelus, M.-C. Abadjian, H. N. Tran, G. Kalyuzhny, K. S. Vecchio, Z. G. Specht, S. A. Cortes-Llamas, V. Miranda-Soto, C. Van Niekerk, C. E. Moore, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19024; b) D. Hong, M. Murakami, Y. Yamada, S. Fukuzumi, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5708; c) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1536.
- [19] a) J. D. Blakemore, N. D. Schley, D. Balcells, J. F. Hull, G. W. Olack, C. Incarvito, O. Eisenstein, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16017; b) 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.
- [20] a) C. Zuccaccia, G. Bellachioma, S. Bolano, L. Rocchigiani, A. Savini, A. Macchioni, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1462; b) A. Savini, P. Belanzoni, G. Bellachioma, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, A. Macchioni, *Green Chem.* **2011**, *13*, 3360.
- [21] a) T. P. Brewster, J. D. Blakemore, N. D. Schley, C. D. Incarvito, N. Hazari, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2011**, *30*, 965; b) R. Lalrempuia, N. D. McDaniel, H. Muller-Bunz, S. Bernhard, M. Albrecht, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9959; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9765.
- [22] D. G. H. Hettterscheid, J. N. H. Reek, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2712.
- [23] A. Savini, G. Bellachioma, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, A. Macchioni, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 9218.
- [24] N. Marquet, F. Gartner, S. Losse, M.-M. Pohl, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1598.
- [25] B. Limburg, E. Bouwman, S. Bonnet, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1451.
- [26] a) M. Yoshida, S. Masaoka, J. Abe, K. Sakai, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 2369; b) D. J. Wasylenko, C. Ganesamoorthy, M. A. Henderson, C. P. Berlinguette, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3662.
- [27] W. C. Ellis, N. D. McDaniel, S. Bernhard, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10990.
- [28] J. L. Fillol, Z. Codola, I. Garcia-Bosch, L. Gomez, J. J. Pla, M. Costas, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 807.
- [29] M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* **2008**, *321*, 1072.
- [30] D. J. Wasylenko, C. Ganesamoorthy, J. Borau-Garcia, C. P. Berlinguette, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4249.
- [31] D. J. Wasylenko, R. D. Palmer, E. Schott, C. P. Berlinguette, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2107.
- [32] D. Hong, J. Jung, J. Park, Y. Yamada, T. Suenobu, Y.-M. Lee, W. Nam, S. Fukuzumi, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7606.
- [33] D. K. Dogutan, R. McGuire, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9178.
- [34] R. McGuire, Jr., D. K. Dogutan, T. S. Teets, J. Suntivich, Y. Shao-Horn, D. G. Nocera, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 411.
- [35] Z. Chen, J. J. Concepcion, J. W. Jurss, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15580.
- [36] J. J. Concepcion, J. W. Jurss, P. G. Hoertz, T. J. Meyer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9473.
- [37] F. Li, B. Zhang, X. Li, Y. Jiang, L. Chen, Y. Li, L. Sun, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12484–12487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12276–12279.
- [38] 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.
- [39] C. F. Moore, J. D. Blakemore, R. L. Milot, J. F. Hull, H.-E. Song, L. Cai, C. A. Schmuttenmaer, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2389.
- [40] L. Lin, L. Duan, Y. Xu, M. Gorlov, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7307.
- [41] R. Brimblecombe, A. Koo, C. Dismukes, G. F. Swiegers, L. Spiccia, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2892; R. K. Hocking, R. Brimblecombe, L.-Y. Chang, A. Singh, M. H. Cheah, C. Glover, W. H. Casey, L. Spiccia, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 461.
- [42] S. Y. Reece, J. A. Hamel, K. Sung, T. D. Jarvi, A. J. Esswein, J. J. H. Pijpers, D. G. Nocera, *Science* **2011**, *334*, 645.