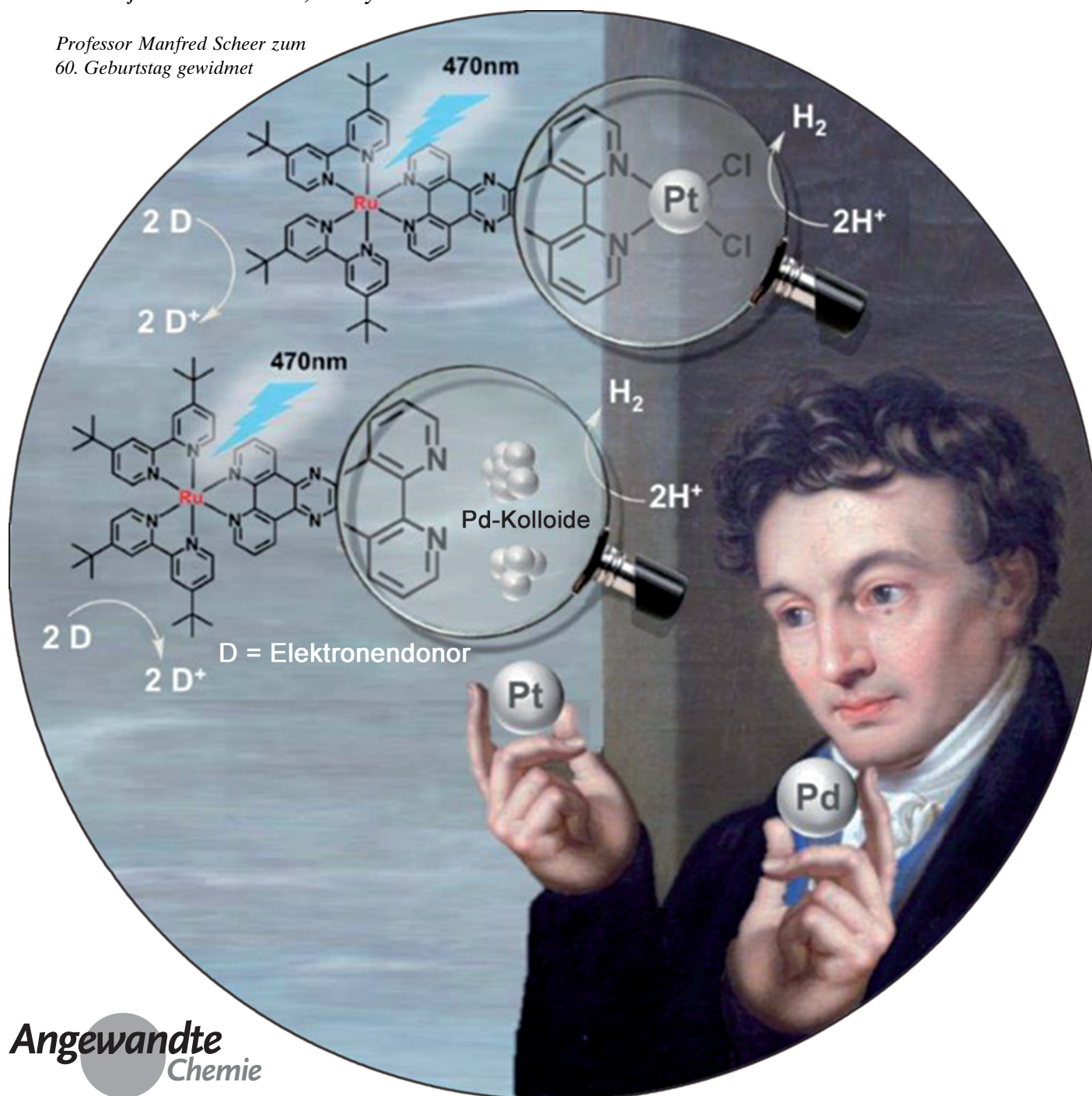




# Palladium versus Platin – das Metall im Katalysezentrum eines molekularen Photokatalysators bestimmt den Mechanismus der Wasserstoffproduktion mit sichtbarem Licht\*\*

Michael G. Pfeffer, Bernhard Schäfer, Grigory Smolentsev, Jens Uhlig, Elena Nazarenko, Julien Guthmüller, Christian Kuhnt, Maria Wächter, Benjamin Dietzek, Villy Sundström und Sven Rau\*

Professor Manfred Scheer zum  
60. Geburtstag gewidmet



**Abstract:** Für die Entwicklung hocheffizienter molekularer Photokatalysatoren zur Wasserstoffproduktion mit sichtbarem Licht ist ein Verständnis der elektronischen und chemischen Prozesse im Photokatalysator von wesentlicher Bedeutung. In-situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) zeigte hierbei, dass die Art des katalytisch aktiven Metallzentrums in einer ( $N^4N$ ) $MCl_2$ -Koordinationsphäre ( $M = Pd$  oder  $Pt$ ) wesentlichen Einfluss auf den Mechanismus der Wasserstoffproduktion hat. Während  $Pd$  als Metallzentrum eine signifikante Veränderung der chemischen Umgebung und die Ausbildung von metallischen Kolloiden aufweist, zeigt  $Pt$  als Katalysezentrum keinerlei Veränderung der Koordinationsphäre unter katalytischen Bedingungen. Dieser Befund wird durch die Unabhängigkeit der Katalyse von Chloridionenzusatz und dem Quecksilbertest gestützt. Hieraus kann ein vollständig anderer Katalysemechanismus ohne Beteiligung von Kolloiden abgeleitet werden.

Systeme zur photokatalytischen Wasserspaltung rücken zunehmend in den Fokus, da sie potentiell den Zugang zu nahezu unbegrenzter Energie bergen und somit eine realistische Lösung zum weltweit steigenden Energiebedarf darstellen. Bislang ist jedoch für eine Vielzahl solcher Systeme nur wenig über die Wechselwirkung der Lichtabsorption, der Elektronenübertragung und dem katalytischen Umsatz bekannt. Molekulare Photokatalysatoren bestehend aus einem Photozentrum, einer Brückeneinheit und einem Katalysezentrum eignen sich in hervorragender Weise für diese grundlegenden Untersuchungen. So ist durch die Nutzung photophysikalischer Methoden wie Resonanz-Raman- (RR), stationäre (UV/Vis) und zeitaufgelöste Spektroskopie (TRS) ein detaillierter Einblick in die primäre Lichtabsorption und die intramolekularen Ladungstransferprozesse zum Katalysezentrum möglich.<sup>[1–4]</sup> Theoretische Methoden (DFT und TDDFT) ermöglichen einen zusätzlichen Einblick in die initialen Elektronentransferprozesse und stützen zudem die Aufklärung nachfolgender Reaktionen am Katalysezen-

trum.<sup>[1,5]</sup> Gegenüber der Vielzahl an Informationen zu den photochemischen Eigenschaften des Präkatalysators sind jedoch nur sehr wenige Informationen für den katalytisch aktiven Zustand mit den oben benannten spektroskopischen Verfahren erhältlich. Ein entscheidendes Kriterium für das Verständnis von solchen Photokatalysatoren ist die Struktur des Katalysezentrums im aktiven Zustand. Solch ein Einblick kann z. B. mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) gewonnen werden.<sup>[6,7]</sup> Die erhaltenen Informationen könnten zu einer signifikant verbesserten Korrelation der Ergebnisse photophysikalischer Messungen mit den ablaufenden katalytischen Prozessen beitragen. Ein Beispiel für einen molekularen Photokatalysator ist der zweikernige Ru-Pd-Komplex  $[(tbbpy)_2Ru(tpphz)PdCl_2]^{2+}$  ( $tbbpy = 4,4'$ -Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin,  $tpphz =$  Tetrapyrido[3,2-a:2'3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazin) (**RuPd**), der durch Absorption von sichtbarem Licht in Gegenwart eines Elektronendonors Wasserstoff produziert. Darüber hinaus konnte die hochselektive Hydrierung eines Alkins zum *cis*-Produkt nachgewiesen werden, was in Kombination mit weiteren Analysemethoden auf ein ligandengebundenes Katalysezentrum schließen ließ.<sup>[1]</sup> Demgegenüber zeigten Hammarström et al. für einen strukturell ähnlichen Ru-Pd-Photokatalysator, dass die photokatalytische Wasserstoffproduktion mit einer Zersetzung des intramolekularen Systems und der Bildung von Palladium-Kolloiden, welche möglicherweise zur Wasserstoffproduktion beitragen, einhergeht.<sup>[8]</sup> Gleichzeitig konnten Sakai und Mitarbeiter für strukturverwandte Ru-Pt-Komplexe zur lichtgetriebenen Wasserstoffproduktion eine hohe Stabilität unter Katalysebedingungen nachweisen und eine Bildung von Platin-Kolloiden ausschließen.<sup>[9–11]</sup> Diese grundlegend unterschiedlichen Ergebnisse und Interpretationen der katalytisch aktiven Spezies verdeutlichen die Komplexität der Fragestellung nach den Abläufen am Katalysezentrum. Da die Stabilität eines intramolekularen Photokatalysators wesentlichen Einfluss auf dessen Funktionalität hat und darüber hinaus die Basis für die stichhaltige Interpretation von spek-

[\*] M. G. Pfeffer, Prof. Dr. S. Rau  
Universität Ulm, Institut für Anorganische Chemie  
(Materialien und Katalyse)  
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)  
E-Mail: sven.rau@uni-ulm.de  
Dr. B. Schäfer  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Institut für Nanotechnologie  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)  
Dr. G. Smolentsev, Dr. J. Uhlig, Prof. Dr. V. Sundström  
Lund University, Department of Chemical Physics  
Getingevägen 60, Lund 22100 (Schweden)  
Dr. G. Smolentsev  
Paul-Scherrer-Institut  
5232 Villigen PSI (Schweiz)  
Dr. E. Nazarenko  
Gothenburg University, Department of Chemistry  
Medicinaregatan 9 C, 40530 Göteborg (Schweden)  
Dr. J. Guthmüller  
Gdansk University of Technology  
Faculty of Applied Physics and Mathematics  
Narutowicza 11/12, 80233 Gdansk (Poland)

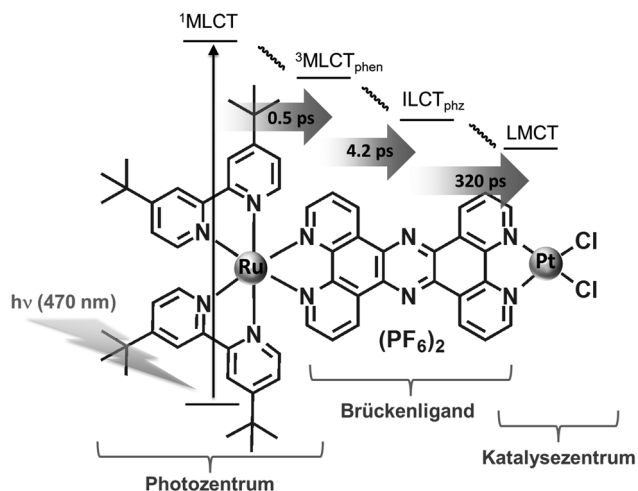
Dr. C. Kuhnt, Prof. Dr. B. Dietzek  
Friedrich-Schiller-University Jena  
Institut für Physikalische Chemie und Abbe-Zentrum für Photonik  
Helmholtzweg 4, 07743 Jena (Deutschland)  
Dr. M. Wächter, Prof. Dr. B. Dietzek  
Leibniz-Institut für Photonische Technologien  
Albert-Einstein-Straße 9, Jena (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die DFG (SFB 583, GRK 1626), die Deutsche Bundesstiftung Umwelt, das ERC Advanced Investigator Grant VISCHM 226136, das Swedish Research Council, die Swedish Energy Agency und die Knut&Alice Wallenberg-Stiftung gefördert. Wir danken außerdem COST Action CM1202 Perspect-H2O für die Unterstützung. Die am ANKA-Synchrotron durchgeführten Experimente wurden durch das European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) unter der Fördernummer 226716 unterstützt. G.S. dankt der Swiss National Science Foundation (Fördernummer 200021-135226) und dem European Commission's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) mit der Fördernummer 290605 (COFUND: PSI-FELLOW) für Unterstützung. J.G. dankt dem European Commission's Seventh Framework Programme mit der Fördernummer 321971.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201409438> zu finden.

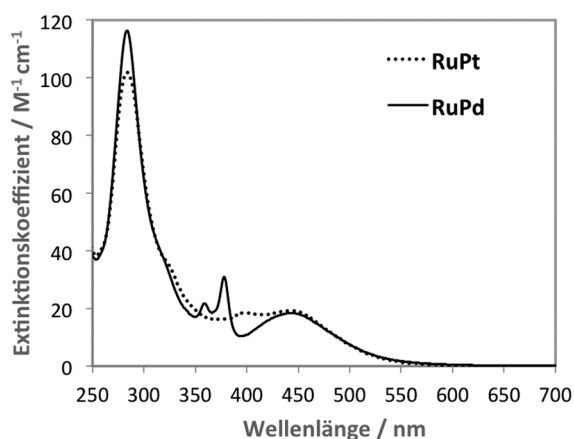
trokopischen Untersuchungen darstellt, haben wir den zweikernigen Komplex  $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tpphz})\text{PtCl}_2]^{2+}$  (**RuPt**) (Abbildung 1) synthetisiert, umfangreich charakterisiert und auf seine katalytische Aktivität und Stabilität mittels In-situ-XAS-Messungen untersucht. Im Unterschied zu **RuPd** zeigt **RuPt** keine Kolloidbildung und eine hohe Stabilität unter Katalysebedingungen.



**Abbildung 1.** Struktur und lichtinduzierte Dynamiken in **RuPt**, basierend auf der initialen Anregung des Ru-Photozentrums in Acetonitril. Die Benennung der Zustände erfolgte literaturbasiert:<sup>[3]</sup> MLCT = metal-to-ligand charge transfer, ILCT = intra-ligand charge transfer, LMCT = ligand-to-metal charge transfer.

Die Synthese von **RuPt** erfolgt über die Addition von  $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]$  (DMSO = Dimethylsulfoxid) an den ein-kernigen Ru-Komplex unter Abspaltung der DMSO-Liganden. Die strukturelle Analyse mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie deutet auf eine quadratisch-planare Koordination des Platinzentrums in Analogie zum bereits eingehend charakterisierten **RuPd**-Photokatalysator hin.<sup>[12]</sup>

Das Absorptionsverhalten von **RuPd** und **RuPt** in Acetonitril ist annähernd identisch (Abbildung 2). Das UV/



**Abbildung 2.** Absorptionsspektren von **RuPd** (durchgezogene Linie) und **RuPt** (gepunktete Linie) in Acetonitril.

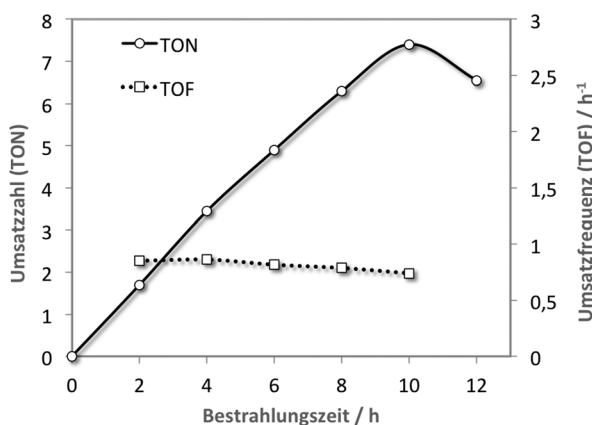
Vis-Spektrum von **RuPt** zeigt die charakteristische Ruthenium-zentrierte MLCT-Bande (metal-to-ligand charge transfer) bei  $\lambda = 448$  nm im sichtbaren Bereich des Spektrums. DFT-Rechnungen zeigen, dass diese Bande in Analogie zu **RuPd** aus einer Überlagerung von insgesamt sechs MLCT-Zuständen mit identischem Orbitalcharakter besteht (**RuPt**:  $S_2$ ,  $S_9$ ,  $S_{11}$ ,  $S_{12}$ ,  $S_{15}$ ,  $S_{16}$ ) (Abbildungen S6 und S7 sowie Tabellen S5 und S6 in den Hintergrundinformationen).<sup>[12]</sup>

Dies lässt auf eine für beide Komplexe identische initiale Photoanregung schließen. Außerdem erscheint ein direkter Einfluss des Absorptionsverhaltens beider Komplexe bei der gewählten Anregungswellenlänge von 470 nm auf die Photokatalyse unwahrscheinlich. Im Bereich zwischen 350 und 400 nm unterscheiden sich beide Komplexe. Im Unterschied zu **RuPt** zeigen sich bei **RuPd** Strukturen von  $n\text{-}\pi^*$ - und  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen. DFT-Rechnungen identifizieren die Hauptbande von **RuPd** in diesem Bereich als  $n\text{-}\pi^*$ -Anregung ( $S_{28}$ ), welche bei **RuPt** eine deutlich verminderte Intensität aufweist und zudem rotverschoben bei 407 nm liegt.<sup>[12]</sup>

Zur Aufklärung der Dynamik der Elektronentransferprozesse in **RuPt** wurden zeitaufgelöste transiente Absorptionsmessungen in Acetonitril durchgeführt (Abbildung S1).<sup>[12]</sup> Die Ergebnisse zeigen, dass die Anregung von **RuPt** mit sichtbarem Licht ( $\lambda = 470$  nm) zu einer mehrstufigen Relaxation des angeregten Systems führt. In Analogie zu vorherigen Untersuchungen zu **RuPd**<sup>[3,13]</sup> und **RuOs**<sup>[14]</sup> kann diese auf einen mehrstufigen Elektronentransfer bzw. Energietransfer vom Ru-Zentrum zum zweiten Metallzentrum zurückgeführt werden. Dabei findet zunächst in weniger als einer Pikosekunde die Besetzung eines  $^3\text{MLCT}$ -Zustandes statt, welcher auf dem Phenanthrolineil (phen) des tpphz-Liganden lokalisiert ist. Danach folgt ein Elektronentransfer innerhalb des Liganden (4.2 ps) vom Phenanthrolineil auf den Phenazinteil (phz) des tpphz-Liganden. Der langsamste Prozess, der in den fs-zeitaufgelösten transienten Absorptionsdaten sichtbar ist (320 ps), stellt die Entvölkerung des Phenazin-zentrierten Ru-basierten MLCT-Zustands und einen Anregungsübertrag auf die Bipyridin-Platindichloridosphäre dar (Abbildung 1). Die photoinduzierten Dynamiken von **RuPt** sind damit annähernd identisch zu **RuPd**<sup>[12]</sup> und zeigen, dass der Austausch des zweiten Metallzentrums keinen signifikanten Einfluss auf die intramolekularen photophysikalischen Prozesse im Subnanosekundenbereich hat.

Um den Effekt der Substitution des katalytisch aktiven Metallzentrums auf die katalytische Aktivität des Photokatalysators zu ermitteln, wurde eine Lösung von **RuPt** in einem Gemisch aus Acetonitril, Wasser und Triethylamin unter analogen Bedingungen zu **RuPd**<sup>[1]</sup> mit sichtbarem Licht (470 nm) bestrahlt. Dabei konnte eine Wasserstoffproduktion über einen Zeitraum von 10 h gemessen werden (Abbildung 3). Mit einer relativ konstanten Umsatzfrequenz (TOF;  $\text{TOF} = \text{TON}/t$ ) von ca. 0.7 wurde final eine Umsatzzahl (TON;  $\text{TON} = n(\text{H}_2)/n(\text{Katalysator})$ ) von 7 erreicht. Diese TON ist deutlich niedriger als die Aktivität des strukturanalogen Pd-Komplexes (max.  $\text{TON} = 238$ ),<sup>[15]</sup> allerdings vergleichbar mit der Aktivität verwandter Ru-Pt-Photokatalysatoren.<sup>[11]</sup> Bemerkenswert ist das Fehlen einer Induktionsphase und die konstante TOF von **RuPt**. Beides stellt einen wesentlichen Unterschied zum Pd-analogen Komplex **RuPd**



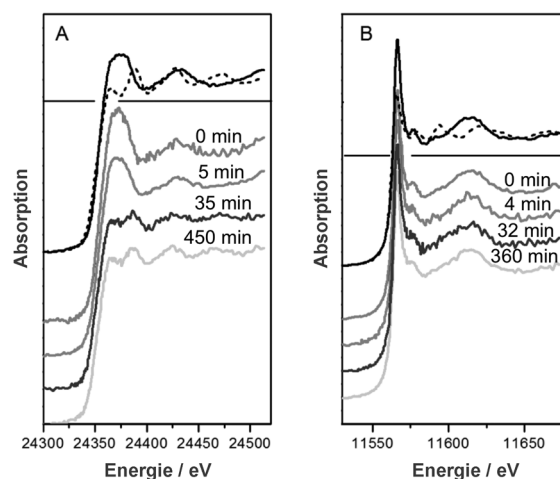


**Abbildung 3.** Katalytische Aktivität von **RuPt** ( $c = 70 \mu\text{M}$ ) in einer Mischung aus Acetonitril, Wasser und Triethylamin unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (470 nm).

dar, welcher eine signifikante Induktionsphase von 2 h und eine stark variierende TOF zwischen  $2.4 \text{ h}^{-1}$  und  $15 \text{ h}^{-1}$  aufweist. Dieser grundlegende Unterschied in der Kinetik beider Photokatalysatoren lässt einen andersartigen Mechanismus vermuten.

Wie wir zuvor berichtet haben, wird für **RuPd** unter Katalysebedingungen als Folge des Elektronentransfers vom Ru-Photozentrum zum Katalysezentrum eine Abspaltung eines am Pd-Zentrum koordinierten Cl-Liganden angenommen.<sup>[1]</sup> Dementsprechend führte eine Zugabe von TBACl ( $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}$ ) in über 2000-fachem molarem Überschuss zur vollständigen Desaktivierung des Photokatalysators. Gibt man in einem analogen Experiment unter identischen Bedingungen TBACl zur Katalysatemischung mit **RuPt**, so zeigt sich im Unterschied zu **RuPd** keine signifikante Änderung der Katalyseaktivität des Photokatalysators (Tabelle S2),<sup>[12]</sup> was auf eine stabile Pt-Cl-Bindung während der Katalyse schließen lässt.

Um einen weiteren Einblick in die Reaktionsabläufe am Katalysezentrum während der Katalyse zu erlangen, wurden zu verschiedenen Zeitpunkten der Katalyse XANES-Messungen (X-ray absorption near edge structure) durchgeführt. Abbildung 4A zeigt die Pd-K-Kanten-XANES-Spektren einer Standard-Katalysatemischung<sup>[1,12]</sup> mit **RuPd** nach unterschiedlichen Bestrahlungszeiten im Vergleich zu metallischen Pd und  $[(\text{bpy})\text{PdCl}_2]$  (bpy = Bipyridin) als Referenzverbindungen. Abgesehen von einer kleinen Abweichung der Intensität des ersten Peaks gleicht das Spektrum von **RuPd** vor Bestrahlung dem der  $[(\text{bpy})\text{PdCl}_2]$ -Referenzverbindung, was die strukturelle Gleichheit der Palladium-Koordinationsphäre beider Verbindungen bestätigt. Während nach 5 min Bestrahlung (470 nm) noch keine signifikanten Änderungen beobachtet werden können, ist nach 35 min die Struktur des Spektrums des Photokatalysators annähernd identisch der Struktur der metallischen Palladium-Referenz und zeigt die Entstehung von Palladiumatomen mit metallartiger Umgebung unter Katalysebedingungen. Der prozentuale Anteil an Palladium-Zentren mit metallischer Umgebung steigt dabei als Funktion der Zeit (Tabelle S4). Dies deutet auf eine progressive Zunahme metallischer Pd-Partikel unter fortschrei-



**Abbildung 4.** XAS Spektren von A) **RuPd** und B) **RuPt** als Funktion der Bestrahlungszeit unter Katalysebedingungen (unterhalb der horizontalen Linie). Die Spektren oberhalb der horizontalen Linie zeigen die Referenzverbindungen. Links (Diagramm A) sind die Spektren der Referenzverbindung  $[(\text{bpy})\text{PdCl}_2]$  (durchgezogene Linie) und von metallischer Palladium-Folie (gestrichelte Linie) gezeigt, sowie die Spektren von **RuPd** nach 0 min, 5 min, 35 min und 450 min Bestrahlung. Rechts (Diagramm B) sind die Spektren der Referenzverbindung  $[(\text{bpy})\text{PtCl}_2]$  (durchgezogene Linie) und von metallischer Platin-Folie (gestrichelte Linie) gezeigt, sowie die Spektren von **RuPt** nach 0 min, 4 min, 32 min und 360 min Bestrahlung (LED 470 nm).

tender Bestrahlungsdauer hin und könnte gleichzeitig die stark variierende TOF von **RuPd** innerhalb der ersten Stunden der Katalyse erklären.<sup>[1,8]</sup> Das unterschiedliche Verhalten unter Katalysebedingungen zeigt sich auch im Röntgenabsorptionsspektrum von **RuPt** (Abbildung 4B). Die Pt- $L_{3-}$ -XANES-Spektren von **RuPt** zeigen keinerlei Veränderung während der Katalyse. Auch nach 6 h Bestrahlung unter Katalysebedingungen ist die Struktur des XANES-Spektrums identisch zur Struktur der  $[(\text{bpy})\text{PtCl}_2]$ -Referenzverbindung.

Basierend auf XANES-Untersuchungen unter Katalysebedingungen lässt sich innerhalb der ersten 35 min eine Umwandlung des **RuPd**-Photokatalysators unter Entstehung von metallartigen Palladium-Zentren feststellen. Demgegenüber zeigt **RuPt** eine hohe Stabilität während der Katalyse unter Erhaltung des ursprünglichen N-N-Cl-Cl-Bindungsmotivs.

Die Beteiligung von metallischen Pd in Form von Kolloiden an der Wasserstoffproduktion lässt sich durch den Quecksilbertest ermitteln.<sup>[16,17]</sup> Um zunächst die Anwendbarkeit des Quecksilbertests zu überprüfen, wurden beide Photokatalysatoren in einer Acetonitril-Lösung in Gegenwart von elementarem Quecksilber 9 h unter Lichtausschluss gerührt. Ein Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **RuPd** vor und nach der Umsetzung mit Quecksilber zeigt, dass es dabei zur Extraktion des  $\text{PdCl}_2$ -Katalysezenters und zur Bildung des einkernigen Ruthenium-Komplexes kommt (Abbildung S4).<sup>[12,18,19]</sup> Ein analoger Effekt wurde kürzlich auch für einen strukturell verwandten Ru-Pd-Photokatalysator beobachtet.<sup>[20]</sup> Demgegenüber zeigte **RuPt** unter analogen Bedingungen keinerlei Reaktion mit Quecksilber in Acetonitril. Darauf folgend wurde die Aktivität der Photokatalysatoren zur lichtgetriebenen Wasserstoffproduktion unter Zusatz von



elementarem Quecksilber überprüft. Dazu wurde die Katalysermischung der Photokatalysatoren mit jeweils 100-fachem molarem Überschuss Quecksilber versetzt und 9 h belichtet. Im Falle von **RuPd** kommt es dabei zu einem vollständigen Einbruch der Katalyseaktivität.<sup>[12]</sup> Allerdings kann aufgrund der oben beschriebenen direkten Reaktion von Quecksilber mit **RuPd** die Beteiligung von kolloidalem Pd an der Wasserstoffproduktion an dieser Stelle nicht evaluiert werden. Im Unterschied zu **RuPd** blieb die katalytische Aktivität von **RuPt** in Gegenwart von Quecksilber erhalten (Abbildung S3).<sup>[12]</sup> Folglich kann eine Zersetzung von **RuPt** und Bildung von Platin-Kolloiden, welche aktiv am Katalysemechanismus teilnehmen, ausgeschlossen werden. Dieses Ergebnis deckt sich mit den XANES-Messungen sowie den Experimenten unter Zusatz von TBACl, welche ebenfalls die Erhaltung der Platin-Koordinationssphäre belegen. Die Kombination der Resultate aus diesen drei unabhängigen Messungen stützt die Annahme, dass es sich bei **RuPt** um einen stabilen Photokatalysator handelt.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass der Austausch des katalytisch aktiven Metallzentrums in den untersuchten Photokatalysatoren zwar zu grundlegend unterschiedlichen Katalysemechanismen führt, die photophysikalischen Prozesse in reinem Lösungsmittel aber unverändert bleiben. Mittels transients Absorptionsspektroskopie konnte gezeigt werden, dass die lichtinduzierten Elektronentransferprozesse des neuen Photokatalysators mit denen des bekannten **RuPd**-Systems vergleichbar sind. Mittels XANES-Messungen wurde für **RuPd** die Entstehung einer metallischen Pd-Spezies nachgewiesen, was unter Anbetracht der zuvor untersuchten Kinetik der Wasserstoffbildung<sup>[1]</sup> (Induktionsphase, variierende TOF) auf eine Beteiligung von Pd-Kolloiden am Katalysemechanismus hinweist. Die Rolle der gebildeten Pd-Kolloide bei der photokatalytischen H<sub>2</sub>-Produktion soll durch weiterführende Untersuchungen (Kryo-TEM, dynamische Lichtstreuung und Emissionslöschung) unter Verwendung von präsynthetisierten Pd-Kolloiden in Gegenwart von Ru-Photozentren genauer untersucht werden. Analoge Katalysmessungen mit **RuPt** zeigten eine instantane Aktivität und eine über mehrere Stunden konstante TOF bei der Wasserstoffproduktion. Darüber hinaus belegen XANES-Messungen sowie Experimente unter Zusatz der Additive TBACl und Hg eine hohe Stabilität des **RuPt**-Photokatalysators unter Katalysebedingungen. Die im Vergleich zu **RuPd** deutlich niedrigere katalytische Aktivität ist auf den andersartigen katalytischen Mechanismus zurückzuführen, da dieser im Unterschied zu **RuPd** offensichtlich nicht über Ligandenabspaltung und damit einhergehende Metallreduktion erfolgt. Zur Erhöhung der katalytischen Aktivität von **RuPt** ist eine gezielte Modifikation der Ligandenumgebung notwendig. Basierend auf der Tatsache, dass es im Falle von **RuPt** im Verlauf der Katalyse nachweislich zu keiner nachhaltigen

Veränderung der Koordinationssphäre des Platin-Zentrums kommt, scheint eine gezielte Steuerung der Katalyseaktivität durch Substitution der terminalen Chloridliganden möglich, ohne dabei die grundlegenden photochemischen Abläufe zu beeinträchtigen.

**Stichwörter:** Palladium · Photokatalyse · Platin · Röntgenabsorptionsspektroskopie · Wasserstoffproduktion

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5044–5048  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5044–5136

- [1] S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Görls, W. Henry, J. G. Vos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6215–6218; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6361–6364.
- [2] L. Zedler, J. Guthmüller, I. Rabelo de Moraes, S. Kupfer, S. Kriek, M. Schmitt, J. Popp, S. Rau, B. Dietzek, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5227–5229.
- [3] S. Tschierlei, M. Presselt, C. Kuhnt, A. Yartsev, T. Pascher, V. Sundström, M. Karnahl, M. Schwalbe, B. Schäfer, S. Rau, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7678–7688.
- [4] S. Tschierlei, M. Karnahl, M. Presselt, B. Dietzek, J. Guthmüller, L. González, M. Schmitt, S. Rau, J. Popp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3981–3984; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4073–4076.
- [5] J. Guthmüller, L. González, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14812–14821.
- [6] Y. Pushkar, J. Yano, K. Sauer, A. Boussac, V. K. Yachandra, *Proceedings of the Proc. N. Am. Prairie Conf. Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 1879–1884.
- [7] G. N. George, R. C. Prince, K. E. Stokley, M. W. Adams, K. E. Stokley, *Biochem. J.* **1989**, *259*, 597–600.
- [8] P. Lei, M. Hedlund, R. Lomoth, H. Rensmo, O. Johansson, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 26–27.
- [9] H. Ozawa, M. Haga, K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4926–4927.
- [10] K. Yamauchi, S. Masaoka, K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8404–8406.
- [11] H. Ozawa, K. Sakai, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2227–2242.
- [12] Siehe Hintergrundinformationen.
- [13] M. Karnahl, C. Kuhnt, F. Ma, A. Yartsev, M. Schmitt, B. Dietzek, S. Rau, J. Popp, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2101–2109.
- [14] C. Chiorboli, M. A. Rodgers, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 483.
- [15] Lit. [13].
- [16] V. Artero, M. Fontecave, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2338–2356.
- [17] J. A. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *198*, 317–341.
- [18] Die eindeutige Identifizierung des einkernigen Ru-Komplexes erfolgte mittels Berechnung des kürzlich publizierten „identification value“ (siehe Lit. [19]).
- [19] M. G. Pfeffer, C. Pehlken, R. Staehle, D. Sorsche, C. Streb, S. Rau, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11676–11686.
- [20] G. Singh Bindra, M. Schulz, A. Paul, S. Soman, R. Groarke, J. Inglis, M. T. Pryce, W. R. Browne, S. Rau, B. J. Maclean, J. G. Vos, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10812–10814.

Eingegangen am 24. September 2014  
Online veröffentlicht am 22. Januar 2015