

Gezielte Optimierung von molekularen Photokatalysatoren zur Wasserstoffproduktion mit sichtbarem Licht**

Michael G. Pfeffer, Tanja Kowacs, Maria Wächtler, Julien Guthmuller, Benjamin Dietzek, Johannes G. Vos und Sven Rau*

Abstract: In einem intramolekularen Photokatalysator, bestehend aus einem Ru^{II} -Photozentrum, einem Tetrapyridophenazin-Brückenliganden und einer PtX_2 -Einheit ($X = \text{Cl}$ oder I) als Katalysezentrum, wurde der Einfluss der Struktur des Katalysezentrums auf die katalytische Aktivität des photochemischen molekularen Systems (PMD, photochemical molecular device) untersucht. Es zeigte sich, dass der Austausch der terminalen Chloridliganden am Platinzentrum gegen Iodidliganden zu einem signifikanten Anstieg der Effizienz der Wasserstoffproduktion führt. Untersuchungen mittels Ultrakurzzeitspektroskopie belegen, dass die intramolekularen photophysikalischen Prozesse durch die strukturelle Veränderung des Katalysezentrums nicht beeinflusst werden. Zudem bleibt das grundlegende katalytische Verhalten, wie z. B. die sofortige Wasserstoffentwicklung, die konstante Umsatzfrequenz und die Stabilität des Katalysezentrums, erhalten. DFT-Rechnungen belegen eine deutliche Erhöhung der Elektronendichte am katalytisch aktiven Platinzentrum durch den Austausch der terminalen Halogenidliganden, was als Erklärung für die signifikant erhöhte Katalyseaktivität dient.

Die emissionsfreie Nutzung von Sonnenenergie stellt eine attraktive Alternative zur Verbrennung von fossilen Brennstoffen dar, und photovoltaische Zellen werden daher bereits seit vielen Jahrzehnten erforscht. Ein Nachteil von Solarzellen und anderen alternativen Energien, wie z. B. Wind- und Wellenenergie, besteht jedoch darin, dass keine effektiven Speichermöglichkeiten für überschüssig produzierte Energie existieren. Daraus resultiert ein wachsendes Interesse an der Entwicklung von neuen katalytischen Systemen, die Energie lokal speichern können. Neben elektrokatalytischen Ansätzen^[1-3] eignen sich auch Metalloxid-Halbleiter zur direkten Umwandlung von sichtbarem Licht in chemische Energie

(Wasserstoff).^[4] Wenngleich solche heterogenen Systeme über vielversprechende Eigenschaften wie z. B. hohe H_2 -Produktionsraten^[5,6] oder der Fähigkeit zur Selbstheilung^[7] verfügen, gestalten sich detaillierte mechanistische Untersuchungen von Prozessen, die in der festen Phase auftreten, schwierig. Alternativ wurden molekulare photokatalytische Systeme entwickelt, wobei sich viele Studien hierbei auf Mehrkomponentensysteme konzentrieren, welche auf einem intermolekularen Elektronentransfer von einem molekularen Photosensibilisator über einen Elektronenüberträger hin zu einem katalytischen aktiven Metallzentrum basieren, wo anschließend der molekulare Wasserstoff gebildet wird. Die ersten Systeme dieser Art, bestehend aus $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin) als Photosensibilisator, $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$ oder Methylviologen als Elektronenüberträger und *in situ* gebildeten Pt-Nanopartikeln als katalytisch aktiven Zentren, wurden seit den späten 1970er Jahren entwickelt.^[8] Neueste Ansätze zeigten zudem, dass auch häufig vorkommende Metalle (z. B. Fe oder Ni) als katalytisch aktive Zentren dienen können, wobei jedoch eine reduzierte katalytische Aktivität und eine geringere Stabilität der Nanopartikel im Vergleich zu Pt beobachtet wird.^[9] Zusätzlich zu Metallnanopartikel-basierten Systemen sind auch homogene (intermolekulare) Systeme bekannt, die z. B. Cyclopentadienyl- Rh^{III} -Komplexe als Katalysator für die Reduktion der Protonen verwenden.^[10]

Außerdem können auch edelmetallfreie Systeme beispielsweise mit heteroleptischen Cu^1 -Komplexen alternativ zu $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Photosensibilisator in Kombination mit $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ als Reduktionskatalysator effizient molekularen Wasserstoff aus Wasser produzieren.^[11] Neben diesen intermolekularen Ansätzen finden auch intramolekulare Photokatalysatoren zur Wasserstoffproduktion mit sichtbarem

[*] M. G. Pfeffer, T. Kowacs, Prof. Dr. S. Rau
Universität Ulm, Institut für Anorganische Chemie I (Materialien und Katalyse)
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)
E-Mail: sven.rau@uni-ulm.de
Dr. M. Wächtler, Prof. Dr. B. Dietzek
Leibniz-Institut für Photonische Technologien
Albert-Einstein-Straße 9, Jena (Deutschland)
Dr. J. Guthmuller
Gdansk University of Technology
Faculty of Applied Physics and Mathematics
Narutowicza 11/12, 80233 Gdansk (Polen)
Prof. Dr. B. Dietzek
Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Physikalische Chemie und Abbe Center of Photonics
Helmholtzweg 4, 07743 Jena (Deutschland)

Prof. Dr. J. G. Vos
SRC for Solar Energy Conversion, School of Chemical Sciences, Dublin City University
Glasnevin, Dublin 9, Dublin (Irland)

[**] Diese Forschung wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG SFB 583, GRK 1626) und COST Action CM1202, PERSPECT-H2O unterstützt. J.G. dankt dem 7th Framework Programme der Europäischen Union (Fördernummer: 321971). Die Berechnungen wurden im Universitätsrechenzentrum der Friedrich-Schiller-Universität in Jena durchgeführt. Zudem danken wir Julian Schindler und Linda Zedler von der Friedrich-Schiller-Universität Jena für die elektrochemischen Untersuchungen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201409442> zu finden.

Licht erfolgreich Anwendung.^[12,13] Diese sogenannten photochemischen molekularen Systeme (PMD, photochemical molecular device) kombinieren das Photozentrum, den Elektronenüberträger und das katalytisch aktive Zentrum in einem einzigen Molekül und ermöglichen dadurch eine spezifische Modifikation der einzelnen Module, um die Aktivität und Stabilität des PMD während der Katalyse zu optimieren. Ein spezifisches Beispiel aus dieser Forschungsrichtung, welches bereits detailliert untersucht wurde,^[14] ist in Abbildung 1 dargestellt.

Die Konstruktion und gezielte Optimierung von PMDs ist diffizil. Allerdings konzentrierten sich bisherige Anstrengungen überraschenderweise fast ausschließlich auf die Modifikation der Brücken^[15] oder peripheren Liganden,^[16,17] während die strukturellen Eigenschaften des Katalysezentrum bislang nicht im Detail untersucht wurden. Insbesondere zumal aktuelle Untersuchungen von intermolekularen Systemen darauf hindeuten, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des photokatalytischen Prozesses die Wasserstoffbildung am Katalysezentrum ist.^[18] Aus diesem Grund ist es sinnvoll, neben der Verbesserung des Elektronentransfers zwischen der Farbstoffeinheit und der Katalyseeinheit auch die strukturelle Optimierung des wasserstoffbildenden Katalysezentrum selbst zu fokussieren. Darüber hinaus stellt die Stabilität des Katalysezentrum ein wesentliches Kriterium bei der Optimierung eines PMD dar. So neigen beispielsweise Pd-basierte Katalysezentren zur Bildung von metallischen Kolloiden. Obwohl die Möglichkeit besteht, dass diese Partikel direkt am katalytischen Prozess beteiligt sind,^[19–21] sind sie im Grunde das Ergebnis der Zersetzung des PMD und limitieren somit die Effizienz des katalytischen Prozesses. Für das in Abbildung 1 dargestellte System, sowie auch in anderen Literaturbeispielen, wird PdCl_2 als photokatalytisches Zentrum verwendet, da es tendenziell höhere Umsatzzahlen (Anzahl der produzierten Wasserstoffmoleküle pro Katalysatormolekül) liefert als PtCl_2 , obwohl das Pt-Zentrum eine höhere Stabilität unter Katalysebedingungen aufweist.^[20,22–24]

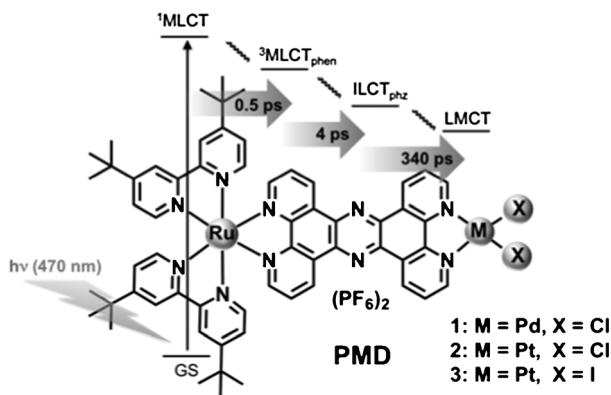


Abbildung 1. Struktur der photochemischen molekularen Systeme (PMD) 1, 2 und 3, basierend auf Ru- und Pd/Pt-Einheiten. Lichtinduzierte Dynamiken basierend auf der initialen Anregung des Ru-Photozentrums in Acetonitril (literaturbasierte Zuordnung der angeregten Zustände):^[33] GS = Grundzustand, MLCT = Metall-Ligand-Ladungstransfer, ILCT = Intraligand-Ladungstransfer, LMCT = Ligand-Metall-Ladungstransfer. Die Zeitkonstanten sind repräsentativ für Photokatalysator 3 angegeben.

Bislang war der Unterschied in den Umsatzzahlen zwischen Pd- und Pt-basierten molekularen Systemen beträchtlich. Während Verbindung 1 ($[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2(\text{tpphz})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$; tbbpy = 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'bipyridin und tpphz = tetrapyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*:3",2"-*h*:2'"',3'"-*j*]phenazin, Abbildung 1), in der PdCl_2 als katalytisches Zentrum agiert, eine maximale Umsatzzahl von 238 erreicht,^[25] wird für Verbindung 2 basierend auf einer PtCl_2 -Einheit als Katalysezentrum eine deutlich schwächere katalytische Aktivität, mit einer maximalen Umsatzzahl von 7, beobachtet.^[20] Die katalytische Aktivität von 2 entspricht dabei jedoch der Aktivität anderer literaturbekannter molekularer Photokatalysatoren zur Wasserstoffentwicklung mit Pt als Katalysezentrum.^[26–28]

Wir zeigen hier, dass sich die maximale Umsatzzahl durch einen Austausch des PtCl_2 -Katalysezentrum in 2 durch eine PtI_2 -Einheit (Bildung von 3) um einen Faktor von fast 40, von 7 auf 276, erhöht. Zudem wird für den neuartigen Iodid-Komplex eine deutlich verbesserte Langzeitstabilität im Sinne einer relativ konstanten Umsatzfrequenz (Umsatzzahl pro Zeit) während der ersten 46 h der Katalyse beobachtet. Die höhere Aktivität kann durch eine erhöhte Elektronendichte am Pt-Zentrum aufgrund der weicheren Natur der Iodidliganden erklärt werden. Darüber hinaus wird gezeigt, dass durch eine Erhöhung der Lichtintensität ein weiterer Anstieg der katalytischen Aktivität bis zu einer maximalen Umsatzzahl von 465 erreicht werden kann.

Verbindung 3 wurde mit guter Ausbeute entsprechend der Methoden für den PdCl_2 -Komplex^[14] durch Reaktion der Ruthenium-Vorstufe $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2(\text{tpphz})](\text{PF}_6)_2$ mit *cis*-[Pt-(dmsO)₂I]^[29] (dmsO = Dimethylsulfoxid) hergestellt. Die vorgeschlagene Struktur wurde durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie (siehe Hintergrundinformationen) bestätigt und stimmt sehr gut mit bisher veröffentlichten Daten für die Verbindungen 1 und 2 überein.^[20,30]

Zunächst wurde die Aktivität von Verbindung 3 als Katalysator für die lichtgetriebene Wasserstoffproduktion untersucht und mit den Verbindungen 1 und 2 verglichen. Die Katalyse wurde in GC-Vials, gefüllt mit einer Acetonitril/Wasser-Mischung und Triethylamin (TEA) als Elektronendonor durchgeführt. Weitere experimentelle Details der Katalyse befinden sich in den Hintergrundinformationen.

Abbildung 2 zeigt die Umsatzzahlen und Umsatzfrequenzen des Photokatalysators 3 über eine Belichtungszeit (LED 470 nm) von 46 Stunden. Mit fortschreitender Belichtungszeit sinkt die Umsatzfrequenz, wobei nach 70 Stunden die maximale Menge an produziertem Wasserstoff mit einer Umsatzzahl von 276 erreicht wird (siehe Hintergrundinformationen, Tabellen S1 und S2). Dies bedeutet einen Anstieg der maximalen Umsatzzahl um einen Faktor von fast 40 im Vergleich zu Photokatalysator 2.

Gründe für diesen deutlichen Anstieg der katalytischen Aktivität durch den Austausch der terminalen Chlorid- durch Iodidliganden können grundsätzlich entweder Veränderungen im intramolekularen Elektronentransferprozess oder im katalytischen Mechanismus am Platinzentrum sein. Zur Evaluierung ersterer Möglichkeit wurden stationäre und transiente absorptionsspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Wie in Abbildung 3 gezeigt, sind im UV/Vis-

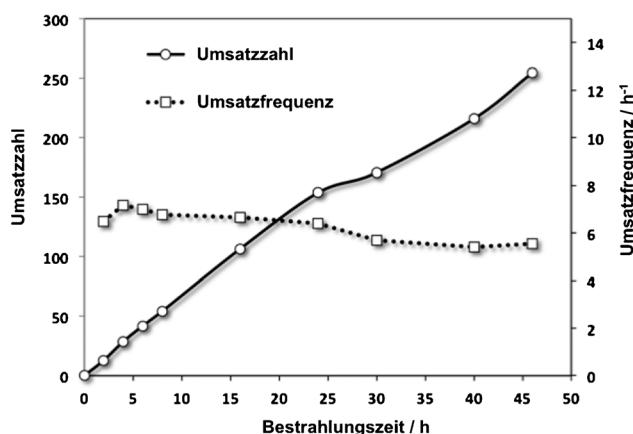


Abbildung 2. Umsatzzahlen und Umsatzfrequenzen von Photokatalysator **3** ($c = 70 \mu\text{M}$) in 2 mL Katalyselösung (6:3:1 v/v/v $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEA}/\text{H}_2\text{O}$, TEA = Triethylamin) unter LED-Belichtung ($\lambda = 470 \text{ nm}$, 30–40 mW cm^{-2}).

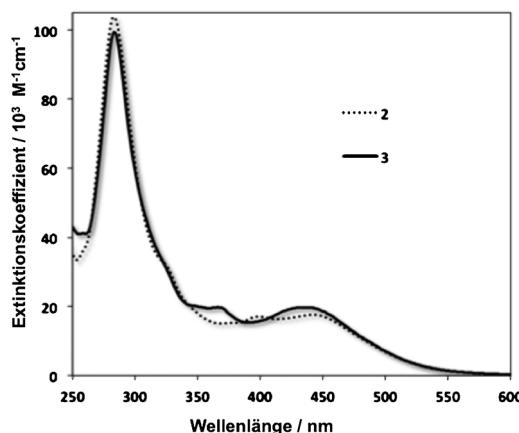


Abbildung 3. UV/Vis-Absorptionsspektren der Verbindungen **3** (durchgezogene Linie) und **2** (gepunktete Linie) in CH_3CN ($c_{\text{Photokatalysator}} = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$).

Absorptionsspektrum, aufgenommen in Acetonitril, keine signifikanten Unterschiede zwischen Verbindung **2** und **3** zu erkennen. Verbindung **3** weist jedoch ein Absorptionsmaximum bei 360 nm auf, das bei **2** nicht vorhanden ist und welches $\pi-\pi^*$ -Übergängen innerhalb der Phenazin-Einheit des tpphz zugeordnet werden kann.^[31,32]

Die photoinduzierten Prozesse im ps-Bereich von Verbindung **3** wurden mithilfe von transienter Absorptionspektroskopie verfolgt (Abbildung 4, für experimentelle Details siehe Hintergrundinformationen). Die Intensität der Absorption des angeregten Zustandes (excited-state absorption, ESA) bei $\lambda > 520 \text{ nm}$ nimmt in den ersten 50 ps zu. Zwischen 50 und 1000 ps schwächt sich die Signalamplitude ab, bis sie einen konstanten Wert von ungefähr 75 % der anfänglichen Maximalamplitude erreicht. Das verbleibende Signal stammt von der Anwesenheit einer langlebigen Spezies. Aus einem globalen Fit der Daten resultieren drei charakteristische Zeitkonstanten und ein zusätzlicher konstanter Term, welcher der gebildeten langlebigen Spezies zugeordnet wird. Dieses Verhalten stimmt mit den eng verwandten Spezies **1** und **2** überein, bei denen ein schrittweiser photoinduzierter Elektronentransfer vom Ruthenium-Photozentrum

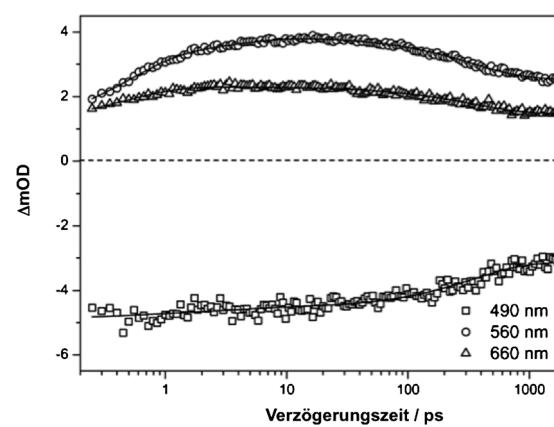


Abbildung 4. Photoinduzierte Kinetiken (Daten und Angleich) von Photokatalysator **3** in sauerstoffhaltiger Acetonitrillösung bei ausgewählten Wellenlängen unter Anregung bei 470 nm.

zum katalytisch aktiven Palladium- bzw. Platinzentrum beobachtet wird.^[20,32,33]

Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die ultraschnellen photoinduzierten Elektronentransferprozesse durch den Austausch der terminal an das Pt gebundenen Anionen nicht beeinflusst werden, folglich wurde eine mögliche Änderung des katalytischen Mechanismus am Platinzentrum in Betracht gezogen. Dazu wurde zunächst die Kinetik der Wasserstoffproduktion der Photokatalysatoren **2** und **3** verglichen. Abgesehen davon, dass **3** eine signifikant gesteigerte katalytische Aktivität aufweist, entspricht sein grundlegendes katalytisches Verhalten dem von **2**. Beide Katalysatoren zeigen eine instantane Wasserstoffproduktion und bis zum Erreichen der maximalen Umsatzzahl eine relativ konstante Umsatzfrequenz (die katalytische Aktivität von **3** ist in Abbildung 2 dargestellt). In dieser Hinsicht verhalten sich **2** und **3** gänzlich verschieden zur Pd-Verbindung **1**, die eine Induktionsperiode von 2 h und eine während des kompletten Katalysezeitraums stark variierende Umsatzfrequenz aufweist, welche zwischen 2.4 h^{-1} und 15.0 h^{-1} schwankt.^[20]

Diese Beobachtungen weisen auf einen für **2** und **3** identischen Katalysemechanismus am katalytisch aktiven Metallzentrum hin.

Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde TBAX (TBA = Tetra-*n*-butylammonium, X = Cl oder I) im 2000-fachen Überschuss zur Katalysemischung von **3** gegeben. Dieses Experiment dient zur Untersuchung einer möglichen Dissoziation der terminalen Anionen während der Katalyse. Während die Zugabe von zusätzlichem Chlorid bei Photokatalysator **1** zu einem vollständigen Verlust der katalytischen Aktivität führt, wird für **2** keine Deaktivierung beobachtet.^[20] Um die potentielle Dissoziation von Iodid während der Katalyse zu überprüfen, wurden entsprechend zwei Experimente durchgeführt. Im ersten wurde ein 2000-facher Überschuss an TBACl zur katalytischen Lösung von Photokatalysator **3** gegeben, im zweiten Experiment wurde TBAI unter identischen Bedingungen hinzugefügt. Weder die Zugabe von Chlorid noch die Zugabe von Iodid hat einen negativen Einfluss auf die katalytische Aktivität von **3**, daher ist eine Dissoziation der am Pt koordinierten Iodidliganden als er-

forderlicher Schritt im Katalysemechanismus auszuschließen, was die Stabilität der PtI_2 -Einheit während der Katalyse belegt (Tabelle S3).

Neueste Studien zu strukturverwandten Photokatalysatoren, wie z.B. Photokatalysator **1**, weisen auf eine Zersetzung des katalytisch aktiven Metallzentrums unter Bildung von kolloidalen Metallpartikeln hin, welche mit hoher Wahrscheinlichkeit zur katalytischen Wasserstoffbildung beitragen.^[19,20] Um die mögliche Bildung von Metallkolloiden für Photokatalysator **3** zu überprüfen, wurde ein Quecksilbertest durchgeführt. Die erhaltenen Daten deuten darauf hin, dass eine Bildung von Pt-Kolloiden nicht Teil des Katalysemechanismus ist, allerdings ist der Quecksilbertest im Falle von **3** nur bedingt anwendbar.^[*]

Sowohl das katalytische Verhalten von **3** als auch Befunde der TBAX-Zugabe stützen die Hypothese, dass der dominante katalytische Reaktionsmechanismus dem von **2** gleicht. Sakai et al. berichteten kürzlich, dass das Pt-d_{z^2} -Orbital bei strukturell verwandten Photokatalysatoren zur Wasserstoffproduktion eine wichtige Rolle bei der Ausbildung der Bindung zwischen dem Pt-Metall und der Protonquelle (Wasser) spielt.^[34] Basierend auf den unterschiedlichen Ligandeneigenschaften – Iodidliganden sind stärkere π -Donoren als Chloridliganden – ist eine erhöhte Elektronendichte am Platin-Kern anzunehmen. Die erhöhte Elektronendichte könnte möglicherweise den initialen Katalyse-Schritt, also die Pt-H-OH-Bindungsbildung beschleunigen. Um den Effekt der Iodidliganden auf die Elektronendichte des katalytischen Platinzentrums weiter zu untersuchen, wurde die Ladungsverteilung am Katalysezentrum von **3** berechnet und mit **2** verglichen. DFT-Rechnungen deuten darauf hin, dass sich die positive Ladung am Platin von **3** im Vergleich zu **2** um ca. 0.25 vermindert (Abbildung S7 und Tabelle S6). Diese Elektronendichte stammt im Wesentlichen von den Iodatomen, was im Vergleich der Ladungen am Chlorid mit Iodid deutlich wird ($2 \times (\text{Ladung Iodid} - \text{Ladung Chlorid}) = 0.27$). Eine vergleichbare Erhöhung der Elektronendichte am Pt wird auch in ^{195}Pt -NMR-Untersuchungen von verwandten $[(\text{bpy})\text{PtX}_2]$ -Komplexen ($\text{X} = \text{Cl}$ oder I) beobachtet, welche eine durch die weicheren Iodidliganden induzierte Hochfeldverschiebung des Platin-Signals aufwiesen.^[35,36] Des Weiteren wurden elektrochemische Untersuchungen durchgeführt, um die erhöhte Elektronendichte am Platinzentrum bzw. eine daraus resultierende Änderung des Reduktionspotentials am Platinzentrum zu evaluieren. Beim Vergleich von Photokatalysator **2** und **3** wurde jedoch keine signifikante Änderung der Reduktionspotentiale beobachtet (Abbildungen S9 und S10).

Aktuelle Studien von Reisner et al. zu einem intermolekularen System zur Wasserstoffproduktion, bestehend aus Eosin Y als organischem Farbstoff und einem auf $[\text{NiFeSe}]$ -Hydrogenase basierenden Katalysator, zeigen einen signifi-

kanten Effekt der Intensität der Belichtungsquelle auf die katalytische Aktivität des Systems. Aus diesem Grund wurde **3** auf einen vergleichbare Abhängigkeit untersucht.^[37]

Aus technischen Gründen wurden die Experimente zur Ermittlung der Abhängigkeit von der Lichtintensität nicht in GC-Vials (5 mL) sondern in einem Schlenkrohr (23 mL) durchgeführt (Abbildung 5). Zur Modifikation der Lichtintensität erfolgte die Belichtung wahlweise mit einer, zwei oder vier LED-Einheiten ($\lambda = 470 \text{ nm}$, $30-40 \text{ mW cm}^{-2}$, Abbildung S8). Dabei wurde unter Belichtung mit zwei LED-Einheiten eine Umsatzzahl (275) gemessen, welche mit der in GC-Vials gemessenen Aktivität (276) vergleichbar ist. Allerdings wird unter diesen Bedingungen der Endpunkt der Ka-

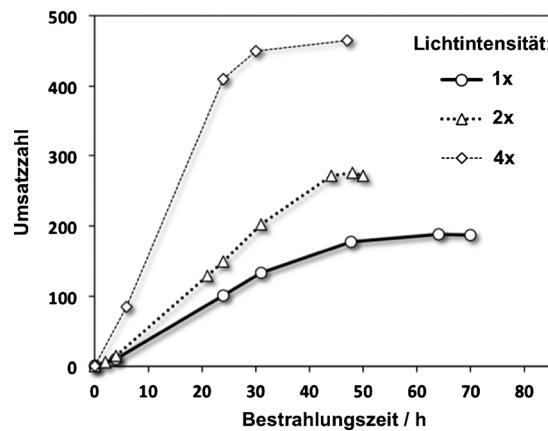


Abbildung 5. Umsatzzahlen von **3** ($c = 70 \mu\text{M}$) in 8 mL Katalyselösung (6:3:1 v/v/v $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEA}/\text{H}_2\text{O}$) in einem Schlenkrohr, wahlweise ausgestattet mit einer, zwei oder vier LED-Belichtungseinheiten ($\lambda = 470 \text{ nm}$, $30-40 \text{ mW cm}^{-2}$).

talyse bereits nach 48 Stunden Belichtungszeit erreicht ist, was einem Anstieg der Umsatzfrequenz von 3.9 h^{-1} (GC-Vials) auf 5.7 h^{-1} (Schlenkrohr) entspricht. Dieser Effekt lässt sich mit der unterschiedlichen Geometrie der Reaktionsgefäß erklären und ist literaturbekannt.^[38] Durch die Verdopplung der Lichtintensität auf vier LED-Einheiten sind zwei wesentliche Effekte zu beobachten. Zum einen steigt die maximale Umsatzzahl von 275 auf 465 und zum anderen erhöht sich die durchschnittliche Umsatzfrequenz (9.9 h^{-1}) beträchtlich. Entsprechend nehmen beide Werte, also die maximale Umsatzzahl (188) und die gesamte Umsatzfrequenz (2.9 h^{-1}), signifikant ab, wenn nur eine LED-Einheit als Belichtungsquelle verwendet wird. Um das volle katalytische Potenzial von Verbindung **3** in der Wasserstoffproduktion zu ermitteln, sind weitere Studien mit stärkeren Belichtungsquellen geplant.

Zusammenfassend konnten wir zeigen, dass der Austausch der Halogenidliganden am katalytisch aktiven Platinzentrum eines molekularen Photokatalysators weder die intramolekularen photophysikalischen Prozesse noch das grundlegende katalytische Verhalten bei der photokatalytischen Wasserstoffproduktion verändert. Sowohl Katalysator **2** als auch **3** weisen keine Induktionsperiode und eine konstante Umsatzfrequenz während der Katalyse auf. Der Austausch der terminalen Chlorid- durch Iodidliganden führt jedoch zu einem signifikanten Anstieg der katalytischen

[*] Vorrausgehende ^1H -NMR-Studien von **3** zeigten, dass der zweikernige Katalysator noch vor dem katalytischen Test mit elementarem Quecksilber im Dunkeln reagiert (Abbildung S6). Dennoch kann auch in Gegenwart von Quecksilber eine signifikante Aktivität für **3** beobachtet werden. Daher ist eine Beteiligung von kolloidalem Platin an der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung eher unwahrscheinlich (Abbildung S5 und Tabelle S5).

Aktivität. Diese Beobachtung ist im Einklang mit Untersuchungen von Sakai et al., welche die Bedeutung des d_{z^2} -Orbitals des Platinzentrums für die Bildung von Pt-H-Intermediaten aufzeigten.^[34] Vermutlich führt also die Einführung von Iodidliganden zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Platinzentrum und folglich zu einer Beschleunigung des initialen Katalyseeschrittes am Pt-Zentrum, was die signifikante Erhöhung der katalytischen Aktivität von **3** erklärt.

Bislang wurde zur Optimierung von molekularen Photokatalysatoren hauptsächlich die Modifikation der Brückengliganden^[19,24,25] und/oder der peripheren Liganden am Photozentrum^[17] fokussiert. Diese zieht jedoch immer eine Änderung der photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten Systeme nach sich. Dementsprechend sind die Ergebnisse dieser Studie bemerkenswert, da durch eine sehr einfache strukturelle Änderung des Katalysezentrum die katalytische Aktivität um einen Faktor von fast 40 erhöht wird, während die photoinduzierten intramolekularen Prozesse unbeeinflusst bleiben. Es konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass die gezielte Optimierung der Koliganden eines katalytisch aktiven Metallzentrums zur signifikanten Verbesserungen der Katalyseaktivität eines molekularen Photokatalysators führt. Dies ist ein vollkommen neuer Ansatzpunkt für weitere Optimierungen der photokatalytischen Eigenschaften supramolekularer Photokatalysatoren und legt nahe, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, wie bei intermolekularen Systemen, auf dem katalytischen Zentrum liegen könnte.

Stichwörter: Elektronendichte · Iodidliganden · Photokatalyse · Platin · Wasserstoffproduktion

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6627–6631
Angew. Chem. **2015**, *127*, 6727–6731

- [1] J. L. Inglis, B. J. MacLean, M. T. Pryce, J. G. Vos, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2571.
- [2] N. Armaroli, V. Balzani, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 21.
- [3] S. Cobo, J. Heidkamp, P. Jacques, J. Fize, V. Fourmond, L. Guetaz, B. Jousselme, V. Ivanova, H. Dau, S. Palacin, M. Fontecave, V. Artero, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 802.
- [4] J. Ran, J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7787.
- [5] Y. H. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12410–12412; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12579–12581.
- [6] W. Zhou, W. Li, J. Wang, Y. Qu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9280.
- [7] D. A. Lutterman, Y. Surendranath, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3838.
- [8] E. Amouyal, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, *38*, 249–276.
- [9] S. Fukuzumi, D. Hong, Y. Yamada, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3458.
- [10] S. Fukuzumi, T. Kobayashi, T. Suenobu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 728; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 754.
- [11] E. Mejía, S.-P. Luo, M. Karnahl, A. Friedrich, S. Tscherlei, A.-E. Surkus, H. Junge, S. Gladiali, S. Lochbrunner, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15972.
- [12] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759.
- [13] E. S. Andreiadis, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, V. Artero, *Photochem. Photobiol. A* **2011**, *87*, 946.
- [14] a) S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Görts, W. Henry, J. G. Vos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6215; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6361; b) S. Tscherlei, M. Karnahl, M. Presselt, B. Dietzek, J. Guthmüller, L. Gonzalez, M. Schmitt, S. Rau, J. Popp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3981; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4073.
- [15] G. Singh Bindra, M. Schulz, A. Paul, R. Groarke, S. Soman, J. L. Inglis, W. R. Browne, M. G. Pfeffer, S. Rau, B. J. MacLean, M. Y. Pryce, J. G. Vos, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13050.
- [16] 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.
- [17] T. A. White, S. L. H. Higgins, S. M. Arachchige, K. J. Brewer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12209; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12417.
- [18] B. Probst, A. Rodenberg, M. Guttentag, P. Hamm, R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6453.
- [19] M. G. Pfeffer, L. Zedler, S. Kupfer, M. Paul, M. Schwalbe, K. Peuntinger, D. M. Guldi, J. Guthmüller, J. Popp, S. Gräfe, B. Dietzek, S. Rau, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11676.
- [20] M. G. Pfeffer, B. Schäfer, G. Smolentsev, J. Uhlig, E. Nazarenko, J. Guthmüller, C. Kuhnt, M. Wächtler, B. Dietzek, V. Sundström, S. Rau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, DOI: 10.1002/anie.201409438; *Angew. Chem.* **2015**, 10.1002/ange.201409438.
- [21] P. Lei, M. Hedlund, R. Lomoth, H. Rensmo, O. Johansson, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 26.
- [22] K. Yamauchi, S. Masaoka, K. Sakai, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12447.
- [23] R. Okazaki, S. Masaoka, K. Sakai, *Dalton Trans.* **2009**, 6127.
- [24] C. V. Suneesh, B. Balan, H. Ozawa, Y. Nakamura, T. Katayama, M. Muramatsu, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, K. Sakai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1607.
- [25] M. Karnahl, C. Kuhnt, F. Ma, A. Yartsev, M. Schmitt, B. Dietzek, S. Rau, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2101.
- [26] T. White, B. N. Whitaker, K. J. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15332.
- [27] H. Ozawa, M. Haga, K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4926.
- [28] G. Ajayakumar, M. Kobayashi, S. Masaoka, K. Sakai, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3955.
- [29] T. A. K. Al-Allaf, L. J. Rashan, A. S. Abu-Surrah, R. Fawzi, M. Steimann, *Transition Met. Chem.* **1998**, *23*, 403.
- [30] W. Paw, W. B. Connick, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3919.
- [31] J. Bolger, A. Gourdon, E. Ishow, J.-P. Launay, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2937.
- [32] S. Bodige, A. S. Torres, D. J. Maloney, D. Tate, G. Kinsel, A. Walker, F. M. MacDonnell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10364.
- [33] S. Tscherlei, M. Presselt, C. Kuhnt, A. Yartsev, T. Pascher, V. Sundström, M. Karnahl, M. Schwalbe, B. Schäfer, S. Rau, M. Schmitt, B. Dietzek, J. Popp, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7678.
- [34] H. Ozawa, Y. Yokoyama, M. Haga, K. Sakai, *Dalton Trans.* **2007**, *1197*.
- [35] P. S. Pregosin, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Vol. 17 (Hrsg.: G. Webb), Academic Press, London, **1986**, S. 285–349.
- [36] a) T. G. Appleton, J. R. Hall, S. F. H. Ralph, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4685; b) T. G. Appleton, J. R. Hall, S. F. H. Ralph, C. S. Thompson, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1989; c) T. G. Appleton, A. J. Bailey, K. J. Barnham, J. R. Hall, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3077.
- [37] T. Sakai, D. Mersch, E. Reisner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12313; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12539.
- [38] S. Meyer, D. Tietze, S. Rau, B. Schäfer, G. Kreisel, *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *186*, 248.

Eingegangen am 24. September 2014,
veränderte Fassung am 24. Dezember 2014
Online veröffentlicht am 8. April 2015