

## Cofaciale Bis(metallo)diporphyrine als potentielle molekulare Katalysatoren für Mehrelektronenreduktionen und -oxidationen kleiner Moleküle\*\*

James P. Collman\*, Paul S. Wagenknecht und James E. Hutchison

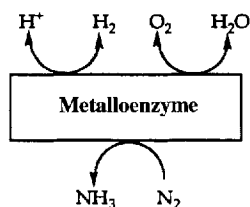
Die Rolle von Metalloenzymen in wichtigen biologischen Prozessen hat in den letzten Jahrzehnten zunehmend Beachtung gefunden. Von den vielen chemischen Reaktionen, die durch Enzyme gesteuert werden, sind nur wenige eine so große Herausforderung wie die Mehrelektronen-Redoxreaktionen. In neueren Untersuchungen ist es gelungen, einige strukturelle und mechanistische Merkmale derartiger redoxaktiver Metalloenzyme aufzuklären, doch im Hinblick auf den Mechanismus der Substratumwandlung tappt man weiterhin im Dunkeln. Wegen der Komplexität von Metalloenzymsystemen verwendet man einfachere Modellsysteme, um strukturelle oder

funktionelle Merkmale des Enzyms nachzuahmen. In Mehrelektronen-Redoxenzymen sind vermutlich mehrere Metallatome an der Substratbindung und den anschließenden Redoxreaktionen beteiligt. Brauchbare Imitatoren der Funktionen von Mehrelektronen-Redoxenzymen benötigen deshalb vermutlich ebenfalls zwei oder mehr Metallzentren für eine ausreichende Wirksamkeit. Diese Metallzentren übernehmen folgende Funktionen: 1) sie verbessern die Affinität des Substrats zum Katalysator, 2) sie erhöhen die Geschwindigkeit des Elektronentransfers auf das gebundene Substrat, 3) sie steigern die Reaktivität des gebundenen Substrats und 4) sie verhin-

dern störende Nebenreaktionen. Eine Bewertung dieser Faktoren hinsichtlich ihrer Wichtigkeit könnte für die Entwicklung solcher Katalysatoren hilfreich sein. Cofaciale Metallodiporphyrine sind ideale Dimetallmodellkomplexe, weil bei ihnen die geometrischen und elektronischen Eigenschaften des synthetischen Reaktionszentrums gezielt beeinflusst werden können. Die anhand von Modellstudien gewonnenen Erkenntnisse können dazu beitragen, die Wirkmechanismen von Metalloenzymen aufzuklären und neue homogene Katalysatoren für Mehrelektronen-Redoxreaktionen zu entwickeln.

### 1. Einleitung

Auf dem Gebiet der Redoxchemie ist die Katalyse von Mehrelektronenreduktionen und -oxidationen kleiner gasförmiger Moleküle wie  $O_2$ ,  $H_2$  und  $N_2$  ein zentrales Problem (Schema 1), obwohl es in der Natur und mit bestimmten heterogenen Katalysatoren bereits gelöst wurde. Die Katalyse solcher Redoxreaktionen ist vor allem aus kinetischer Sicht eine Herausforderung, denn unter thermodynamischen Gesichtspunkten kann der Mehrelektronentransfer



Schema 1. Einige durch Metalloenzyme katalysierte Redoxreaktionen.

durchaus günstig sein. In der Natur werden derartige Umsetzungen durch Metalloenzyme katalysiert. In einigen Fällen sind heterogene Katalysatoren entwickelt worden, die dieselben Reaktionen ermöglichen, jedoch nicht notwendigerweise nach denselben Mechanismen arbeiten.

Unter den Enzymen gibt es viele, die Mehrelektronen-Redoxreaktionen katalysieren<sup>[1]</sup>, z.B. die Sulfat-Reduktase<sup>[2]</sup>, die Nitrat-Reduktase<sup>[3]</sup>, die Cytochrom-c-Oxidase<sup>[4, 5]</sup>, die blauen Kupfer-Oxidasen<sup>[6, 7]</sup>, die Pseudokatalase<sup>[8]</sup>, das Photosystem II<sup>[9]</sup>, die Nitrogenasen<sup>[10, 11]</sup> und die Hydrogenasen<sup>[12]</sup>. Man nimmt in allen Fällen an, daß das Enzym ein oder mehrere Metallatome im aktiven Zentrum enthält, und in vielen Fällen, daß zusätzlich aktive Metallzentren in der Peripherie des Enzyms vorhanden sind. Die Mechanismen dieser Mehrelektronentransfers sind weitgehend unbekannt, und ihre Aufklärung ist ein Hauptanliegen der bioanorganischen Chemie<sup>[13]</sup>. Wir beschreiben hier neue Entwicklungen bei der Synthese funktionseller Modellsysteme, die Redoxreaktionen wie die Reaktionen  $O_2 \rightarrow H_2O$ ,  $H_2 \rightarrow H^+$  und  $N_2 \rightarrow NH_3$  katalysieren.

Diese Reaktionen sind sowohl in der Biologie als auch in der Technik von außerordentlicher Bedeutung. So ist die Vierelektronenreduktion von  $O_2$  zu  $H_2O$  der Schlüsselschritt der lebenserhaltenden aeroben Atmung. Diese Reduktion wird durch ein membrangebundenes Multimetalloenzym, die Cytochrom-c-

[\*] Prof. J. P. Collman  
Department of Chemistry, Stanford University  
Stanford, CA 94305-5080 (USA)  
Telefax: Int. + 415/725-0259  
Dr. P. S. Wagenknecht  
Department of Chemistry, Occidental College, CA (USA)  
Dr. J. E. Hutchison  
Department of Chemistry, University of Oregon

[\*\*] Vor beinahe dreißig Jahren hat Professor Henry Taube dieses Thema an James Collman herangetragen und ihn zur Untersuchung der katalytischen Sauerstoffreduktion ermutigt. Dieser Aufsatz ist daher ihm gewidmet.

Oxidase, katalysiert. Die bei der  $O_2$ -Reduktion gewonnene Energie wird von einer Protonenpumpe zum Aufbau eines Membranpotentials verwendet<sup>[14]</sup>. Dieses Membranpotential liefert die Energie für die Synthese des energiereichen Moleküls ATP. Dieselbe Reduktion spielt eine wichtige Rolle im Kathodenraum von Brennstoffzellen. In der Tat wird der Wirkungsgrad der Stromerzeugung in Brennstoffzellen durch die Leistungsfähigkeit des besten Katalysators (Pt) für diese Reaktion begrenzt.

Selbst die einfachste Mehrelektronen-Redoxreaktion, die Oxidation von  $H_2$  zu  $2H^+$  oder ihre Umkehrung, die Reduktion von  $H^+$ , ist kinetisch gesehen eine Herausforderung. In der Natur wird diese Umsetzung in beide Richtungen durch die in einer Vielzahl von Bakterien- und Algenstämmen enthaltenen Hydrogenasen katalysiert. Sie nutzen die dabei freiwerdende elektronische Energie des Wasserstoffs für Umsetzungen in den Zellen ihrer Organismen<sup>[12]</sup>. So ist die Hydrogenase-katalysierte  $CO_2$ -Fixierung für einige Organismen die einzige Kohlenstoffquelle<sup>[15]</sup>. Viele heterogene Katalysatoren beschleunigen diese  $H^+ \rightleftharpoons H_2$ -Umwandlungen. Der am eingehendsten untersuchte ist Platin, das zur Festsetzung des Standardpotentials der Normalwasserstoffelektrode (NHE) verwendet wird.

Die Reduktion von molekularem Stickstoff zu  $NH_3$  spielt eine wichtige Rolle in der Biosphäre, denn das inerte Atmosphären gas  $N_2$  muß zunächst fixiert werden (d. h. in für Pflanzen verwendbare Nährstoffe wie  $NH_3$  umgewandelt werden), bevor die Pflanzen die Biosynthese von Proteinen, die von Tieren benötigt werden, durchführen können. Die Enzyme, die diese Reaktion katalysieren, die Nitrogenasen, sind einzigartig. Alle Nitrogenasen enthalten mehrere Metallatome, für gewöhnlich Fe und Mo, in ihren aktiven Zentren. Bis vor kurzem hat man angenommen, daß das herkömmliche (Fe/Mo)-Nitrogenasesystem  $N_2$  an der Mo-Position bindet. Die kristallographischen Studien von Rees et al. an *Azotobacter vinelandii*<sup>[16]</sup> weisen jedoch darauf hin, daß bis zu drei Eisenatome an der Bindung des Stickstoffs beteiligt sein könnten, während Molybdän koordinativ abgesättigt zu sein scheint. Trotz dieser neuen Erkenntnisse ist der Mechanismus der biologischen Reduktion von Stickstoff aber weiterhin ungeklärt. Die kommerzielle Reduktion von Stickstoff im bekannten Haber-Bosch-Verfahren ist hochentwickelt und hat in der Weltgeschichte eine wichtige Rolle gespielt als ökonomisch sinnvolle Quelle für fixierten Stickstoff, der überwiegend in der Landwirtschaft (Düngemittel) und zu militärischen Zwecken (Sprengstoffe) verwendet wurde.

James P. Collman, 1932 in Beatrice, Nebraska, USA, geboren, studierte bis 1956 an der University of Nebraska und promovierte 1958 an der University of Illinois bei R. C. Fuson. Anschließend war er bis 1967 an der University of North Carolina in Chapel Hill und wechselte dann als Daubert Professor of Chemistry an die Stanford University. Seine wissenschaftlichen Interessen



J. P. Collman

reichen von der Anorganischen bis zur Organischen Chemie und zur Supraleitfähigkeit, konzentrieren sich aber auf einfache synthetische Imitatoren der aktiven Zentren der Häm-Proteine. Die jüngste seiner vielen Auszeichnungen ist der American Chemical Society Award for Distinguished Service to Inorganic Chemistry. J. P. Collman ist Mitglied der National Academy of Sciences, USA.

Paul S. Wagenknecht wurde 1964 geboren. Er studierte bis 1986 an der Furman University bei Noel Kane-Maguire und wechselte dann als National Science Foundation Predoctoral Fellow an die Stanford University zu James Collman und Nathan Lewis. In seiner Doktorarbeit befaßte er sich mit der Verwendung von  $H_2$ -Komplexen als einfachen Modellen für Hydrogenasen. Nach seiner Promotion 1991 ging er zu Jack Norton an die Colorado State University und arbeitete über den im Hinblick auf die Stickstoff-Fixierung interessanten Protonentransfer zu und von Hydrazidowolframkomplexen. Zu seinen derzeitigen wissenschaftlichen Interessen zählen die Synthese und Untersuchung von Kronen- und Cryptandenverbindungen als funktionellen Modellen für Metalloenzyme.



P. S. Wagenknecht



J. E. Hutchison

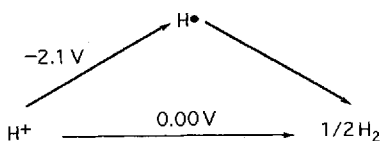
James E. Hutchison wurde 1962 geboren und wuchs in Oregon, USA, auf. Er studierte bis 1986 an der University of Oregon bei Richard G. Finke und promovierte 1991 bei James P. Collman über die Bindung von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff an cofaciale Metallodiporphyrine als Teil der Arbeiten über Mehrelektronen-Redoxkatalysatoren. Er arbeitete als National Science Foundation Postdoctoral Fellow bei Royce W. Murray an der University of North Carolina in Chapel Hill und beschäftigte sich dort mit der Synthese und Elektrochemie von neuen redoxaktiven, selbstorganisierenden Monoschichten und hochkonzentrierten redoxaktiven Flüssigkeiten. Heute forscht er als Mitglied des Chemiefachbereichs der University of Oregon unter anderem über synthetische und mechanistische Aspekte des Ionen- und Elektronentransports.

An allen bisher erwähnten enzymatischen Umsetzungen sind mehrere Metallatome beteiligt, die a) das Substrat binden und seine Reaktivität beeinflussen und/oder b) die Verfügbarkeit und das Redoxpotential der Redoxäquivalente festlegen. Diese Übersicht behandelt vor allem das Design und den Einsatz molekularer Mehrelektronenkatalysatoren, die in erster Linie auf cofacialen Metalloporphyrinen basieren. In Abschnitt 2 werden die energetischen Zusammenhänge bei diesen Umsetzungen und die bei diesen Untersuchungen verwendeten analytischen Methoden vorgestellt. Die Abschnitte 3 und 4 beschreiben die strukturellen Eigenschaften ausgewählter cofacialer Diporphyrine und ihre Verwendung zur Synthese von cofacialen Metalloporphyrinen als Mehrelektronen-Redoxkatalysatoren. Detaillierte Ausführungen über die Anwendung dieser Strategie auf die Redoxreaktionen  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2/\text{H}^+$  und  $\text{N}_2/\text{NH}_3$  runden die Übersicht ab.

## 2. Allgemeine Prinzipien

### 2.1. Thermodynamische und kinetische Grenzen

Betrachtet man Mehrelektronen-Redoxreaktionen als eine Folge von Eielektronen/Einprotonen-Übertragungsschritten, ergibt sich als zentrales Problem, daß ein oder mehrere der Einzelredoxpotentiale äußerst ungünstig sind, auch wenn der Mehrelektronen-Redoxprozeß insgesamt thermodynamisch begünstigt ist. So erfolgt beispielsweise die Reduktion von zwei Protonen zu molekularem Wasserstoff bei 0.00 V gegen NHE, während die Reduktion eines einzelnen Protons zu einem energetisch äußerst instabilen Wasserstoffatom eine zusätzliche treibende Kraft von 2 Volt erfordert<sup>[17]</sup> (Schema 2). Analoge thermodynamische



Schema 2. Die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff.

Barrieren findet man auch bei anderen Mehrelektronenreaktionen, die aus einer Folge von Eielektronenschritten bestehen. Derartige Umsetzungen können daher

nicht durch Outer-sphere-Elektronentransfer an sonst inerten Elektroden ablaufen, sondern erfordern den Einsatz von Katalysatoren.

Katalysatoren binden die gasförmigen Eduktmoleküle und ermöglichen einen energetisch weniger aufwendigen Reaktionsablauf, indem sie Zwischenstufen relativ zum Edukt stabilisieren. Dabei wird entweder die Energie des Edukts angehoben oder die der Übergangszustände und/oder Zwischenstufen abgesenkt. Darüber hinaus ist ein substratspezifisches Binden wesentlich: Der Katalysator sollte das Substrat binden, inhibierende Liganden aber ausschließen. Da  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  kleine Moleküle sind, sind Katalysatoren mit kleinen Bindungstaschen anzustreben, in die größere Moleküle, kompetitive Inhibitoren, nicht eindringen können.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Rolle der Protonen in den Katalysezyklen. Durch Koordinierung können  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  zu stärkeren Brønsted-Basen werden, und ihre Protonierung macht sie dann leichter reduzierbar. Umgekehrt kann  $\text{H}_2$  durch Bindung an ein Metallatom zu einer stärkeren Säure werden, und die De-

protonierung des gebundenen  $\text{H}_2$  erleichtert dann seine Oxidation. Wegen dieser Phänomene besteht großes Interesse an den Eigenschaften von Koordinationsverbindungen, die sich bei unterschiedlichen pH-Werten aus diesen gasförmigen Molekülen und Metallzentren in verschiedenen Oxidationsstufen bilden.

Die mikroskopische Reversibilität ist ein nützliches Prinzip für die Analyse bestimmter Redoxprozesse. In einem Modellsystem für die  $\text{N}_2$ -Fixierung war es möglich, die Umkehrung einiger Schritte innerhalb der insgesamt aus sechs Elektronenübertragungen bestehenden Reaktionsfolge zu beobachten (siehe Abschnitt 7.3). Nach dem Gesetz der mikroskopischen Reversibilität können diese Reaktionsfolgen theoretisch auch in reduktiver Richtung durchlaufen werden. Obwohl die Sequenz aus Elektronenaufnahme/abgabe und Protonenaufnahme/abgabe beim Ablauf in entgegengesetzter Richtung genau umgekehrt ist, müssen dieselben  $E^0$ - und pH-Werte gültig sein (siehe Abschnitt 7.4).

Für die Definition der Leistungsfähigkeit eines Elektrokatalysators sind zwei Größen maßgebend: die Überspannung und die Umsatzzahl. Man muß sich vor Augen halten, daß die meisten Mehrelektronenprozesse zusätzliche Energie benötigen, wenn sie über unkatalysierte Eielektronentransfers verlaufen. Als Überspannung bezeichnet man die Spannung, die man zusätzlich anlegen muß, um dieses „Hindernis“ zu überwinden. Das heißt, daß bei Reduktionen negativere Spannungen als die für den Mehrelektronentransfer thermodynamisch insgesamt erforderliche angelegt werden müssen, während bei Oxidationen positivere Spannungen als die thermodynamisch erforderliche notwendig sind. Wir sind an effizienten Katalysatoren mit keiner oder nur einer geringen Überspannung interessiert, d. h. die Umsetzung des Substrats sollte bei oder in der Nähe des thermodynamischen Potentials erfolgen. Der zweite Faktor, der die Leistungsfähigkeit eines Katalysators beschreibt, ist die Umsatzzahl. Bei einer effizienten Reaktion am Katalysator können Elektronen mit hoher Geschwindigkeit übertragen werden, was hohe Stromdichten zur Folge hat. Kinetische Engpässe innerhalb des Katalysezyklus sind bei der Substratbindung, dem Protonentransfer, dem Elektronentransfer und der Produktfreisetzung denkbar. Auf diese Punkte wird später näher eingegangen werden.

### 2.2. Katalysator-Screening mit elektrochemischen Methoden

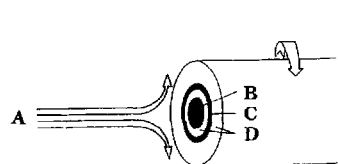
Elektrochemische Methoden sind für die Untersuchung der elektrokatalytischen Eigenschaften cofacialer Metalloporphyrine unerlässlich. Am häufigsten verwendet werden dabei die Cyclovoltammetrie und Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode und der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode. Bei langsameren Reaktionen können die Stromdichten zu gering sein, um mit diesen elektrochemischen Methoden gemessen zu werden. Solche Reaktionen lassen sich daher besser in Lösung anhand der Produktbildung durch NMR-Spektroskopie, Gas- oder Flüssigkeitschromatographie oder mit Ionen- oder Molekül-selektiven Elektroden verfolgen. Gegebenenfalls können auch spektroelektrochemische Methoden zum Nachweis von Zwischenstufen eingesetzt werden. Auf die elektrochemischen Methoden wollen wir im folgenden kurz eingehen. Detailliertere Betrachtungen finden sich in Abschnitt 5.

Für das Screening von Elektrokatalysatoren auf Porphyrinbasis werden diese zunächst auf einer plangeschliffenen Graphitelektrode (Edge-plane-graphite(EPG)-Elektrode) adsorbiert. Die Adsorption auf einer EPG-Elektrode hat gegenüber der Katalyse in Lösung den Vorteil, daß geringere Mengen an Katalysator benötigt werden ( $<10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ ) und daß der Elektronentransfer zu den an die Elektrode gebundenen Molekülen sehr schnell ist. EPG-Elektroden sind preiswert, haben eine große Oberfläche, und – was das wichtigste ist – Porphyrine adsorbieren an sie sehr gut. Zur Adsorption wird die EPG-Elektrode kurz in eine nichtwäßrige, verdünnte Lösung des Katalysators getaucht. Es konnte gezeigt werden, daß die Porphyrine in Form von Inseln aus bis zu 30 Schichten adsorbieren<sup>[18]</sup>. Die Untersuchungen auf katalytische Aktivität wurden mit diesen Porphyrin-modifizierten Elektroden durchgeführt.

Die Cyclovoltammetrie ist ein schnelles und einfaches Verfahren, um diese Katalysatorelektroden zu testen. Dazu werden Cyclovoltammogramme von einer das Substrat enthaltenden Lösung aufgenommen, und zwar einerseits mit der modifizierten EPG-Elektrode und andererseits mit einer nichtmodifizierten Kontroll-EPG-Elektrode. Eine katalytische Wirkung zeigt sich entweder in einer Verringerung der Überspannung für die Substratumsetzung oder in einem Anstieg der Stromdichte an der Katalysator-überzogenen Elektrode im Vergleich zur nichtmodifizierten Elektrode.

Um nähere Informationen über die Kinetik der Substratumsetzung zu erhalten, werden Experimente an der rotierenden Scheibenelektrode (rotating disk electrode, RDE) durchgeführt<sup>[19]</sup>. Bei einer typischen Versuchsanordnung rotiert die EPG-Elektrode mit  $100 \text{ U min}^{-1}$ , und das Potential überstreicht zugleich den interessierenden Bereich. Aus dem dabei erhaltenen sigmoidalen Voltammogramm kann man den Plateau- oder Grenzstrom einfach bestimmen. Durch das Rotieren der Elektrode wird ständig Nachschub an Substrat an die Elektrodenoberfläche gebracht, was dazu führt, daß mit wachsender Rotationsgeschwindigkeit höhere Grenzströme resultieren. Aus der Abhängigkeit des Grenzstroms von der Rotationsgeschwindigkeit können die Zahl der übertragenen Elektronen und die Grenzgeschwindigkeitskonstante ermittelt werden.

Eine veränderte Form der rotierenden Scheibenelektrode ist die rotierende Ring-Scheiben-Elektrode (rotating ring-disc electrode, RRDE)<sup>[20]</sup>. Bei ihr ist die Scheibenelektrode von einem Platinring umgeben, der durch eine nichtleitende Schicht von ihr getrennt ist. Die Potentiale beider Elektrodenoberflächen können unabhängig voneinander gesteuert werden. Wenn die RRDE rotiert, fließt die Lösung zunächst an der Scheibe und anschließend am Platinring vorbei (Schema 3). Die an der Scheibenelektrode gebildeten Produkte fließen gleichmäßig zum Platinring, an dem dann elektroaktive Produkte nachgewiesen werden können. Der Ring registriert somit die Produktbildung an der Scheibenelektrode.



Schema 3. Schematische Darstellung eines Experiments mit der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode. A: Elektrolyt- und Substratfluß; B: EPG-Scheibenelektrode; C: Platinring; D: Teflummantelung.

Nachdem wir die energetischen Zusammenhänge bei Mehrelektronenreduktionen und das zur Prüfung der Leistungsfähigkeit potentieller Katalysatoren zur Verfügung

stehende Handwerkszeug vorgestellt haben, wollen wir uns im folgenden dem Einsatz cofacialer Metallodiporphyrine in Mehrelektronen-Redoxreaktionen widmen.

### 3. Cofaciale Metallodiporphyrine

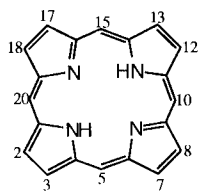
#### 3.1. Geschichtliche Entwicklung

Als cofaciale Diporphyrine wollen wir heute Moleküle definieren, in denen zwei Porphyrineinheiten gestapelt angeordnet sind. Diese Verbindungen haben eine bewegte Geschichte, die vor etwa zwei Jahrzehnten mit einfachen, kovalent verknüpften Diporphyrinen begonnen hat. Die ersten Forschungsarbeiten auf dem Gebiet kovalent verknüpfter Diporphyrine stammen von Schwarz et al.<sup>[21]</sup>, die den Energieaustausch zwischen benachbarten Chromophoren untersuchen wollten. In ihrem ersten Diporphyrin waren die beiden Porphyrineinheiten durch eine einzige Amidbindung über die  $\beta$ -Pyrrol-Kohlenstoffatome verknüpft. Bei diesem Vorläufer der cofacialen Diporphyrine waren die beiden Porphyrineinheiten jedoch nicht in eine gestapelte Anordnung gezwungen.

Die ersten cofacialen Diporphyrine wurden von Kagan<sup>[22]</sup> und Ogoshi et al.<sup>[23]</sup> Mitte der siebziger Jahre auf Symposien vorgestellt. 1977 erschienen dann fast zeitgleich die ersten Veröffentlichungen über cofaciale Diporphyrine von uns<sup>[24]</sup>, Ogoshi et al.<sup>[25]</sup>, Chang et al.<sup>[26]</sup> und Kagan et al.<sup>[27]</sup>. Die meisten dieser Arbeiten konzentrierten sich noch auf die chemische Bedeutung solcher Systeme für den Energietransfer in Chlorophyllen. Wir haben jedoch bereits in unserer ersten Veröffentlichung<sup>[24]</sup> vorgeschlagen, diese Porphyrindimere als Katalysatoren für die Vier- und Sechselektronenreduktionen von  $\text{O}_2$  bzw.  $\text{N}_2$  zu verwenden. Wir schrieben: „We have approached this problem by constructing a new class of so-called 'face-to-face porphyrins' in which two porphyrin rings are held in parallel conformation. Thus, two metal atoms might act in concert to bind and reduce dioxygen (or dinitrogen) in the gap between the porphyrin rings. Eventually these binuclear cyclophane porphyrin complexes are to be attached to graphite to be tested as electrode catalysts.“ Sanders et al.<sup>[28]</sup> und andere Arbeitsgruppen<sup>[37]</sup> haben ebenfalls intensiv an der Synthese solcher Liganden gearbeitet, sie jedoch für andere Zwecke verwendet. In dieser Übersicht wollen wir uns aber auf die Beschreibung cofacialer Diporphyrine beschränken, die für die Entwicklung von Elektrokatalysatoren eine zentrale Rolle spielen.

#### 3.2. Nomenklatur

Seit den ersten Aktivitäten auf diesem Gebiet ist eine große Zahl von cofacialen Diporphyrinen synthetisiert worden. Die einzelnen Verbindungen haben überwiegend Trivialnamen, und die Verbindungsklasse wird unter den Bezeichnungen cofaciale, „strati“- , „Face-to-face“- oder gestapelte Diporphyrine zusammengefaßt. Die Porphyrine sind entweder durch ein bis vier Brücken in den *meso*-Positionen (Position 5, 10, 15 oder 20, Schema 4) oder durch zwei in den Positionen 2 und 12 ( $\beta$ -Pyrrolpositionen) verknüpft. Schema 5 zeigt einige der am häufigsten



Schema 4. Porphin mit Numerierung der Zentren.

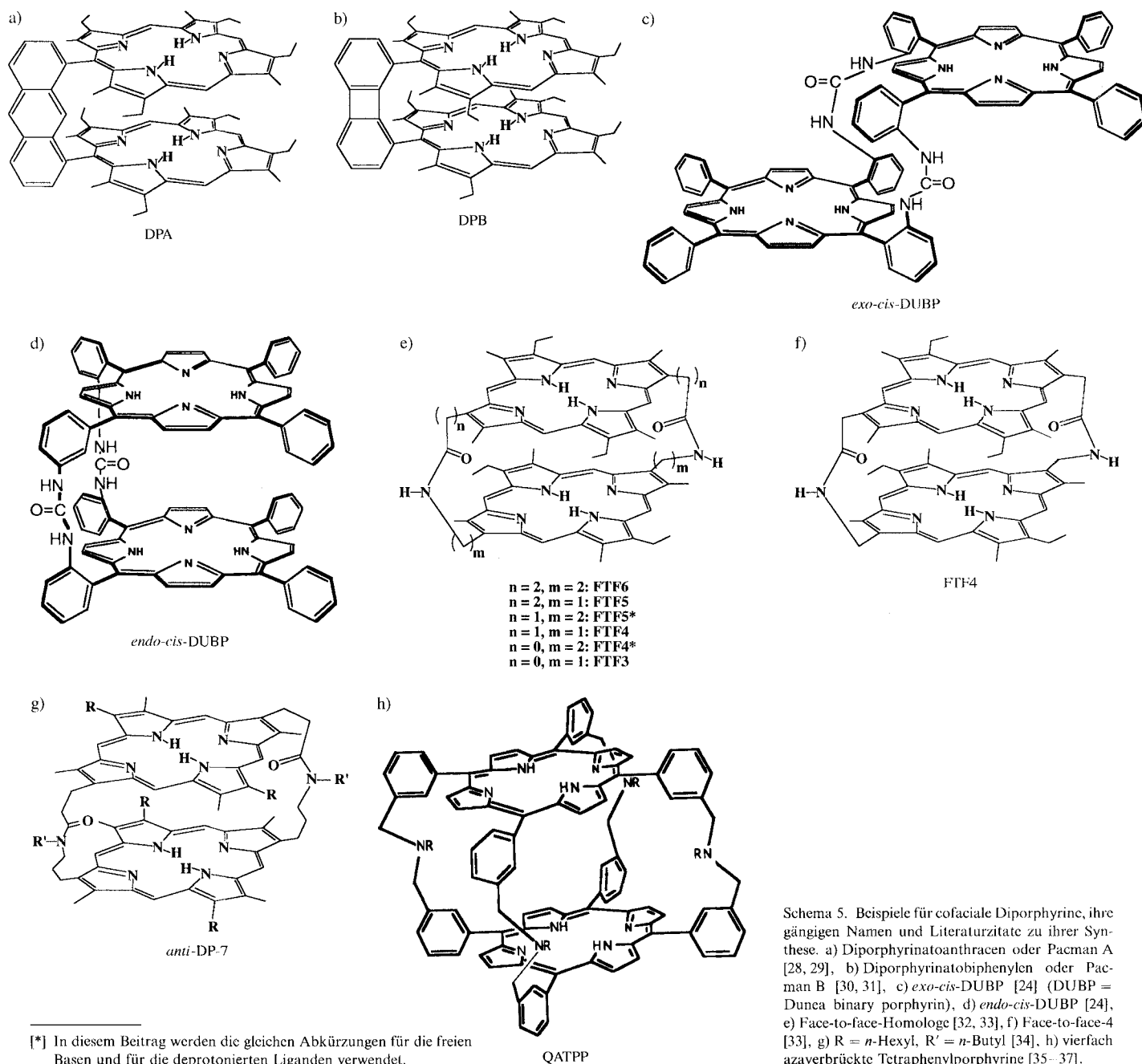
als Liganden verwendeten Diporphyrine und ihre Trivialnamen<sup>[\*137]</sup>. Einige Monoporphyrine, auf die wir in Abschnitt 5 näher eingehen werden, sind in Schema 6 wiedergegeben. In dieser Übersicht symbolisieren wir Porphyrine und cofaciale Diporphyrine als Ovale bzw. verknüpfte Ovale und geben das jeweils verwendete Porphyrin in den Legenden an.

### 3.3. Strukturaufklärung

Die Synthese von Face-to-face-Porphyrinen hatte ursprünglich zum Ziel, zwei Porphyrine in coplanarer Anordnung zu fixieren. Diese Anordnung wurde zunächst durch spektroskopische Befunde, später dann auch durch kristallographische bestätigt. Die spektroskopischen Methoden sind für die Charakterisierung von Porphyrinanordnungen noch immer von großer Bedeutung und sollen daher im folgenden erläutert werden.

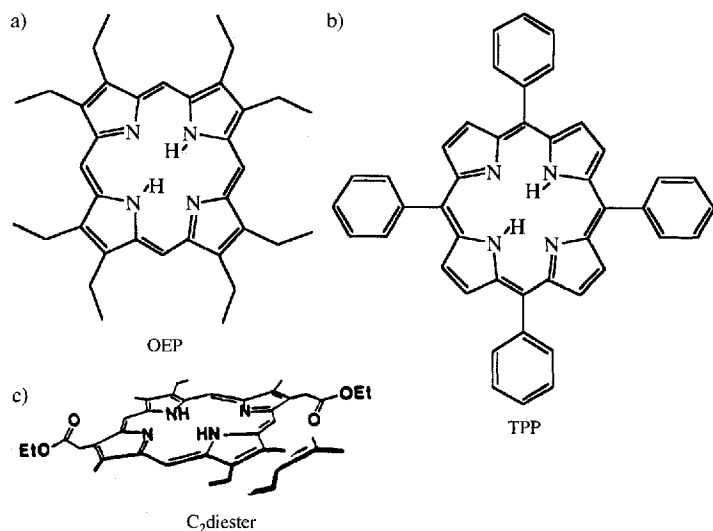
#### 3.3.1. UV/VIS-Spektroskopie

Ein wichtiges Merkmal von Porphyrinspektren ist die Soret-Bande, eine intensive Bande, die für gewöhnlich zwischen 389



[\*] In diesem Beitrag werden die gleichen Abkürzungen für die freien Basen und für die deprotonierten Liganden verwendet.

Schema 5. Beispiele für cofaciale Diporphyrine, ihre gängigen Namen und Literaturzitate zu ihrer Synthese. a) Diporphyrinatoanthracen oder Pacman A [28, 29], b) Diporphyrinatobiphenyl oder Pacman B [30, 31], c) *exo-cis*-DUBP [24] (DUBP = Duncea binary porphyrin), d) *endo-cis*-DUBP [24], e) Face-to-face-Homologe [32, 33], f) Face-to-face-4 [33], g)  $R = n\text{-Hexyl}$ ,  $R' = n\text{-Butyl}$  [34], h) vierfach azaverbrückte Tetraphenylporphyrine [35–37].



Schema 6. In dieser Übersicht beschriebene monomere Porphyrine. a) Octaethylporphyrin, b) Tetraphenylporphyrin, c) Mesoporphyrindiethylester.

und 440 nm auftritt<sup>[39]</sup>. Drei der frühen Veröffentlichungen über cofaciale Diporphyrine beschreiben eine Blauverschiebung und/oder eine Verbreiterung der Soret-Bande des Diporphyrins im Vergleich zur Soret-Bande der entsprechenden monomeren Porphyrinhälften<sup>[24, 26, 27]</sup>. Besonders erwähnenswert ist der Vergleich von *exo-cis*-DUBP mit *endo-cis*-DUBP<sup>[24]</sup>. Diese beiden Diporphyrine unterscheiden sich allein dadurch, daß im *endo*-Isomer die Porphyrineinheiten übereinander gestapelt sind, während sie im *exo*-Isomer eine „anti“-Konformation einnehmen (Schema 5c und d). Die Soret-Bande des *endo-cis*-DUBP zeigt eine Verschiebung von 15–17 nm zu kürzeren Wellenlängen, wohingegen die Soret-Bande im *exo-cis*-DUBP nicht verschoben ist. Die Blauverschiebung und die Verbreiterung der Soret-Bande scheinen charakteristisch für cofaciale Diporphyrine, nicht aber für Diporphyrine im allgemeinen zu sein. Chang brachte diese Veränderung der Soret-Bande in Zusammenhang mit einer Excitonenkopplung zwischen den beiden coplanaren Porphyrineinheiten<sup>[40]</sup>. Diese charakteristischen Soret-Banden werden üblicherweise als erster Beleg für das Vorliegen cofacialer Diporphyrine genutzt. Analoge Verschiebungen der Soret-Bande treten auch bei Porphyrinen auf, die über koordinative Bindungen verknüpft sind. Solche Verbindungen beschreiben wir hier nicht, da sie nicht elektrokatalytisch aktiv sind, was darauf zurückzuführen ist, daß die benötigten Koordinationsstellen durch die verbrückende Spezies besetzt sind.

### 3.3.2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Porphyrinen spiegeln den starken Ringstrom des aromatischen Porphyrin-Makrocyclus wider. Dieser Ringstrom verursacht bei freien Porphyrin-Basen eine Hochfeldverschiebung der NH-Protonensignale. Man sollte erwarten, daß in echten Face-to-face-Porphyrinen die chemische Verschiebung der Protonen des einen Porphyrinrings auch durch den Ringstrom des anderen Rings beeinflusst wird. In cofacialen Diporphyrinen sollten die NH-Protonensignale demnach zu noch höherem Feld verschoben sein als in den entsprechenden Porphyrinhälften. Tatsächlich wird in zwei frühen Veröffentlichungen

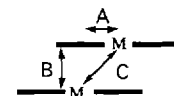
eine Hochfeldverschiebung von etwa 2 ppm angegeben<sup>[24, 26]</sup>. Das Ausmaß der Hochfeldverschiebung steht in Zusammenhang mit der Länge der Brücke zwischen den Porphyrinringen. Chang<sup>[40]</sup> fand heraus, daß Diporphyrine mit Brücken aus fünf Atomen bezogen auf das Monomer eine größere Hochfeldverschiebung (4.7 ppm) zeigen als Diporphyrine mit Brücken aus sieben Atomen (2.4 ppm). Wir<sup>[33]</sup> und Bruce et al.<sup>[35]</sup> haben eine Reihe von Porphyrinen synthetisiert, die denselben Trends gehorchen. Aber wir haben auch Verbindungen erhalten, bei denen die Art der Brücke diesen Zusammenhang zwischen ihrer Länge und der NH-Resonanz außer Kraft setzt<sup>[32]</sup>.

### 3.3.3. ESR-Spektroskopie

Die Abstände zwischen den Metallzentren in dimetallierten Diporphyrinen sind durch Untersuchung der dipolaren Wechselwirkung zwischen zwei paramagnetischen Cu<sup>II</sup>- und Co<sup>II</sup>-Zentren ermittelt worden<sup>[24, 40, 41]</sup>. Die bemerkenswerteste Untersuchung ist dabei die von Eaton et al.<sup>[41]</sup>, die für einige Verbindungen mit bekannter Kristallstruktur den Abstand zwischen den Metallzentren und zwischen den Porphyrinebenen ESR-spektroskopisch bestimmt haben. Die auf diesem Weg erhaltenen Werte stimmten mit den kristallographischen Daten gut überein.

### 3.3.4. Röntgenstrukturanalyse

Die gewünschte Face-to-face-Anordnung, die durch die genannten spektroskopischen Befunde gestützt wird, konnte durch Kristallstrukturuntersuchungen bestätigt werden. Die Strukturen dieser Diporphyrine lassen sich durch die in Schema 7 skizzierten Größen charakterisieren. Die beiden Porphyrinringe sind im allgemeinen etwas gegeneinander verschoben (laterale Verschiebung)<sup>[45]</sup>. Als Abstand zwischen den Ringen ist der senkrechte Abstand der Ringebenen definiert. Ct steht für den Mittelpunkt des Porphyrins bezüglich der vier N-Atome, und in vielen Untersuchungen sind die Ct-Ct-Abstände der freien Porphyrin-Basen angegeben. In Tabelle 1 sind die M-M-Abstände, d.h. die Abstände zwischen zwei durch die Porphyrineinheiten gebundene Metallatome, sowie die Abstände zwischen den Porphyrinebenen für alle kristallographisch charakterisierten cofacialen Metallo-diporphyrine wiedergegeben.



Schema 7. Strukturparameter in cofacialen Diporphyrinen. A: laterale Verschiebung; B: Ringabstand; C: Ct-Ct- oder M-M-Abstand.

Die kristallographischen Daten zeigen, daß die Abstände zwischen den Ringebenen in allen Fällen ähnlich sind; die meisten Werte liegen um 3.5 Å. Nach Scheidts systematischer Auswertung

Tabelle 1. Kristallographische Daten cofacialer Metallo-diporphyrine.

Verbindung	M-M [Å]	Ringabstand [Å]	Lit.
[Cu <sub>2</sub> (FTF6)]	6.33	3.87	[42]
[Ni <sub>2</sub> (DPA)]	4.57	3.9	[43]
[Cu <sub>2</sub> (DPB)]	3.81	3.45	[43]
[CoAl(OEt)(DPB)]	4.37	3.54	[29]
[Co <sub>2</sub> (DPB)]	3.73		[31]
[Co <sub>2</sub> (FTF4)]	3.42	3.54	[44]
[Cu <sub>2</sub> (DP-7)]	5.22	3.52	[34]

der Wechselwirkung zwischen Porphyrinen im festen Zustand<sup>[45]</sup> sollte dieser Abstand zum Teil eine Folge der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Makrocyclen sein. Die Stärke dieser Anziehung wird am Beispiel von  $[\text{Cu}_2(\text{DPB})]$  deutlich. Dieses Diporphyrin mit der Biphenylenbrücke ist mit der Absicht synthetisiert worden, die beiden Porphyrinringe senkrecht zum Rückgrat in ekliptischer Anordnung auf einem Abstand von ungefähr 3.8 Å zu halten. Doch es trat zwischen den Porphyrinringen eine laterale Verschiebung von 1.52 Å auf, damit bei einem Ringabstand von 3.45 Å eine optimale  $\pi$ - $\pi$ -Überlappung möglich wurde (Abb. 1)<sup>[43]</sup>.

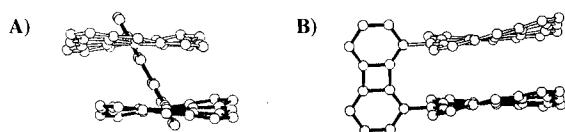


Abb. 1. Strukturverzerrung in  $[\text{Cu}_2(\text{DPB})]$ . A) Vorderansicht, B) Seitenansicht.

Zunächst hatten wir angenommen, daß diese Flexibilität der Diporphyrineinheit wichtig für die Aufnahme und chemische Umsetzung von kleinen Molekülen im Innern der Face-to-face-Porphyrine ist<sup>[24]</sup>. Die Synthese von  $[\text{Cu}_2(\text{FTF6})]$ , einem cofacialen Metallodiporphyrin, das über die *meso*-Positionen verknüpft ist, und die Aufklärung seiner Struktur belehrten uns jedoch eines Besseren<sup>[42]</sup>. Wegen der starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen verzerrt sich dieser Komplex für eine optimale  $\pi$ - $\pi$ -Überlappung bis zu einer lateralen Verschiebung von 5 Å. Offenbar sind die Brücken in diesem System zu flexibel, um die Porphyrineinheiten in eine korrekte Face-to-face-Anordnung zu zwingen. Die beiden Metallatome sind daher hier nicht so angeordnet, daß sie gemeinsam auf ein kleines Substratmolekül einwirken können. Für eine enge und richtige Face-to-face-Anordnung der Metalloporphyrine kommen also nur besonders kurze und starre Brücken in Frage. Daher sind für die meisten Katalysen FTF4-, DPB- und DPA-Derivate eingesetzt worden.

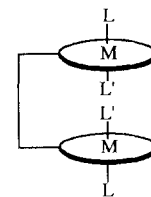
### 3.3.5. Molecular Modeling

In den letzten Jahren haben Bruice et al.<sup>[35–37, 46]</sup> durch Molecular Modeling die Ct-Ct-Abstände in vierfach (Schema 5h) und dreifach azaverbrückten cofacialen Tetraphenylporphyrinen bestimmt. Diese Untersuchungen ergaben, daß diese Diporphyrine sehr flexibel sind und daß die Ct-Ct-Abstände bei einem einzigen Diporphyrin um mehr als 2 Å variieren können.

## 3.4. Allgemeine Eigenschaften von Diporphyrinen

Um die Substratbindung im Innern eines Metallodiporphyrins zu verstehen, muß man sich dessen Koordinationssphäre genauer anschauen. Jeder Porphyrinring kann ein Metallatom als vierzähliger Ligand binden, so daß die beiden axialen Koordinationsstellen des Metallatoms frei bleiben (Schema 8). An die innenliegenden Koordinationsstellen können nur Substrate binden, die von ihrer Größe in den Raum zwischen den Porphyrinen passen, während an die außenliegenden jeder Ligand binden kann, der eine Bindung mit Metalloporphyrinen eingeht.

Schema 8. Allgemeine Darstellung von ligandenträgenden cofacialen Metallodiporphyrinen. L steht für Liganden, die an die außenliegenden Koordinationsstellen gebunden sind, L' für in der „Tasche“, d. h. an die innenliegenden Koordinationsstellen gebundene Liganden.



Katalysatoren werden üblicherweise so hergestellt, daß die außenliegenden Koordinationsstellen durch Liganden blockiert werden, während die Koordinationsstellen in der Tasche zwischen den Porphyrinen für die Substratbindung frei bleiben.

Um die Größe der Koordinationstasche zu steuern, hat man unterschiedlich große Brücken verwendet. Als robusteste und chemisch inerteste haben sich dabei die Anthracen- und Biphenylenbrücken von DPA bzw. DPB erwiesen. Außerdem ist bei diesen Liganden wegen der Starrheit der Brücke die laterale Verschiebung gering<sup>[45]</sup>, und sie kommen deshalb der idealen Face-to-face-Geometrie sehr nahe. Ein gewisses Maß an Flexibilität ist jedoch erwünscht, da sich im Verlauf der Umsetzung des in der Tasche gebundenen Substrats dessen Raum- und Bindungsansprüche auf jeden Fall ändern. DPB und DPA sind zu einer solchen Flexibilität fähig, da das Diporphyrin nur durch eine Brücke zusammengehalten wird und deshalb – wie in Schema 9



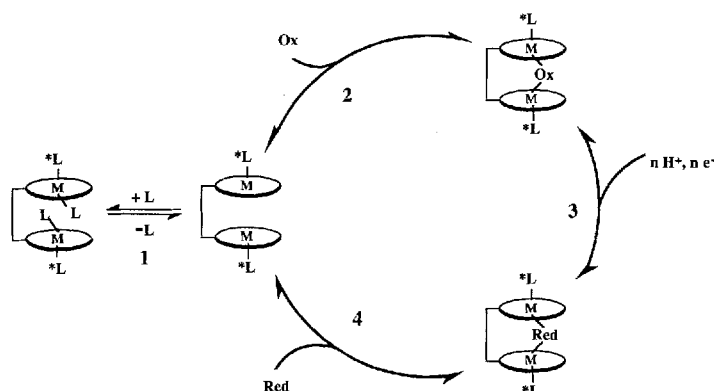
Schema 9. Verformung von DPB zur Ausbildung einer größeren Bindungstasche.

gezeigt – seinen Bißwinkel vergrößern kann<sup>[47]</sup>. Bei allen in den Abschnitten 5–7 beschriebenen Reaktionen sind diese geometrischen Faktoren für die Bindung und die Umwandlung des Substrats von Bedeutung.

## 4. Die Entwicklung von Elektrokatalysatoren mit cofacialen Metallodiporphyrinen für Mehrelektronen-Redoxprozesse

Im Hinblick auf die Entwicklung möglicher Katalysatoren scheint es sinnvoll, den Cyclus einer allgemeinen, durch Metalloporphyrine katalysierten Mehrelektronen-Redoxreaktion genauer zu analysieren. In Schema 10 ist ein solcher Reaktionscyclus wiedergegeben. Durchläuft man diesen Cyclus im Uhrzeigersinn, so entspricht dies einer Substratreduktion, während im Gegenuhrzeigersinn eine Substratoxidation stattfindet. Der Reaktionscyclus besteht im wesentlichen aus vier Schritten: 1) Schaffung eines aktiven Zentrums, 2) Bindung und Aktivierung des Substrats, 3) Zugabe oder Abspaltung von Elektronen und Protonen sowie 4) Freisetzung des Produkts.

Damit ein (oder zwei) Substratmoleküle in der Tasche des Katalysators gebunden werden können, müssen die innenliegenden Koordinationsstellen frei sein. Faktisch bedeutet das, daß das Substrat fähig sein muß, gegebenenfalls vorhandene inhibie-



Schema 10. Cofaciale Metallo-diporphyrine für die Katalyse von Mehrelektronen-Redoxreaktionen. Ox = oxidierte Form und Red = reduzierte Form des Substrats/Produkt-paares. 1 = Bildung des aktiven Zentrums; 2, 4 = Substratbindung oder Produktfreisetzung in Abhängigkeit davon, ob eine Oxidation oder eine Reduktion stattfindet; 3 = Mehrerelektronentransfer.

rende Liganden zu verdrängen. In einigen Fällen ist es notwendig, die außenliegenden Koordinationsstellen durch starke Liganden zu blockieren, damit die Substratbindung in der Katalysator-tasche erfolgen muß. Wenn die Katalysatorvorstufe eine die beiden innenliegenden Koordinationsstellen absättigende Metall-Metall-Bindung enthält, so wird ebenfalls ein außenliegender *trans*-Ligand benötigt, um diese Bindung zu schwächen oder zu brechen und auf diese Weise das aktive Zentrum zu schaffen. Bei der Verwendung äußerer Liganden ist darauf zu achten, daß diese so sperrig sind, daß sie vom aktiven Zentrum in der Vertiefung ausgeschlossen sind.

Bei allen Mehrelektronen-Redoxreaktionen werden im Substrat Bindungen gebildet oder gebrochen. Das cofaciale Metallo-diporphyrin muß also entweder Reaktanten zusammenbringen, um die Bindungsbildung zu erleichtern, oder die zu brechende Substratbindung schwächen. Beide Prozesse fangen mit der Bindung des Substrats an. Eine *starke* Bindung des Substrats an das aktive Zentrum ist zwar keine Vorbedingung für die Katalyse, eine gewisse Affinität des Katalysators zum Substrat muß aber vorhanden sein. Die Affinität des Katalysators zum Substrat relativ zu seiner Affinität zu anderen konkurrierenden Substratmolekülen bestimmt die Spezifität und Selektivität des Katalysators.

In der dritten Phase der Katalyse findet der Elektronen- und Protonentransfer statt. Das cofaciale Metallo-diporphyrin kann diese Vorgänge auf folgende Arten erleichtern: a) der Katalysator fungiert als Elektronenreservoir, das die zeitliche Verfügbarkeit und das Potential des Elektronentransfers zwischen Elektrode und Substrat beeinflusst, und/oder b) der Katalysator-Substrat-Komplex wird leichter oxidiert/reduziert als das freie Substrat. Während der Redoxreaktion müssen dem Katalysator-Substrat-Komplex Protonen zugefügt oder entzogen werden. Da das gebundene Substrat einen anderen  $pK_a$ -Wert als das freie hat, kann sich durch die Bindung an den Katalysator auch die Reihenfolge des Elektronen/Protonen-Transfers ändern.

Der letzte Schritt des Reaktionszyklus ist die Freisetzung des Produkts. Dieser Schritt kann sich als problematisch erweisen, wenn das Produkt zu fest an den Katalysator gebunden ist. Für gewöhnlich kann die Produktabspaltung durch Protonierung des gebundenen Produkts oder durch Austausch des gebundenen Produkts gegen neu eintretendes Substrat unterstützt werden.

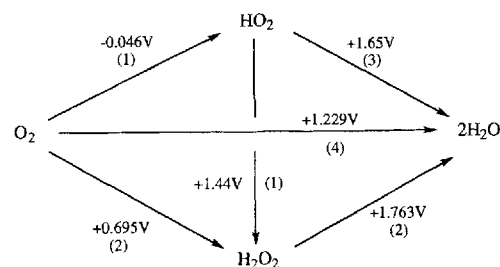
Die Analyse des Reaktionszyklus verdeutlicht, daß für die Entwicklung eines geeigneten Katalysators sowohl strukturelle als auch elektronische Parameter wichtig sind. Die vor allem gezielt veränderbaren Parameter sind die Art der beiden Metallatome und deren räumliche Anordnung. In cofacialen Diporphyrinen kann die Anordnung der Metallatome zueinander durch Zahl und Art der Brücken zwischen den Porphyrinringen variiert werden, während die Reaktivität des Metallzentrums durch die Art des verwendeten Metalls, den Elektronenreichtum der Porphyrinringe und die axialen Liganden *trans* zum aktiven Zentrum festgelegt wird. Die Verwendung cofacialer Metallo-diporphyrine ermöglicht eine gute Beeinflussung vieler geometrischer und elektronischer Eigenschaften des synthetischen Reaktionszentrums. Die systematische Veränderung geometrischer Parameter haben wir schon bei der Beschreibung der Vielzahl cofacialer Diporphyrine in Abschnitt 3 geschildert.

## 5. Die Vierelektronenreduktion von molekularem Sauerstoff

### 5.1. Grundlagen

Elektrodenmaterialien, die die Vierelektronenreduktion von Sauerstoff bei oder nahe an dessen thermodynamischem Reduktionspotential (+ 1.23 V gegen NHE) katalysieren, wären ideale Kathoden in Brennstoffzellen und würden eine maximale Energieumwandlung in solchen Zellen ermöglichen. Alle bekannten Elektroden katalysieren die Reduktion von Sauerstoff jedoch bei weniger positiven oder negativen Potentialen, d. h. es treten Überspannungen auf. So arbeitet metallisches Platin, die effizienteste bisher bekannte Kathode für Brennstoffzellen, bei einer Überspannung von etwa 600 mV<sup>[48–50]</sup>. Das Grenzpotential einer gegebenen Elektrode wird in erster Linie durch den Reduktionsmechanismus festgelegt.

Schema 11 zeigt die für reversible Reaktionsführung gültigen Standardelektrodenpotentiale zwischen  $O_2$  und seinen Reduk-



Schema 11. Reduktion von Sauerstoff zu Wasser. In Klammern ist jeweils die Zahl der übertragenen Elektronen angegeben.

tionsprodukten, dem Hydroperoxyl, dem Wasserstoffperoxid und dem Wasser<sup>[51]</sup>. Der Einelektronentransfer zwischen  $O_2$  und  $HO_2$  ist ziemlich ungünstig: Das Potential für diesen Transfer ist mehr als ein Volt negativer als das Halbwellenpotential  $E_{1/2}$  für den direkten Vierelektronentransfer unter Bildung von  $2 H_2O$ . Dies bedeutet, daß eine ansonsten katalytisch inerte Elektrode, die als einfache Elektronenquelle für einen Outer-sphere-Elektronentransfer wirkt, beim thermodynamischen Potential des



Vierelektronenprozesses nur eine unendlich kleine Menge an  $\text{HO}_2$  produzieren würde. Es ist daher unmöglich, daß die Reduktion von  $\text{O}_2$  zu  $2\text{H}_2\text{O}$  beim thermodynamischen Potential des Vierelektronentransfers durch einen Einelektronentransfer gestartet wird. Das thermodynamische Potential für den Zweielektronentransfer liegt bei  $+0.7\text{ V}$ . Wasserstoffperoxid kann somit nicht als freie Zwischenstufe auftreten, wenn eine Sauerstoff-reduzierende Elektrode bei oder nahe dem thermodynamischen Potential der Vierelektronenreduktion ( $+1.23\text{ V}$ ) arbeitet<sup>[33]</sup>. Bei der Entwicklung eines Vierelektronen-Reduktionskatalysators für Sauerstoff müssen also Ein- und Zweielektronenschritte vermieden werden.

Unser Ansatz, dieses Problem zu lösen, gründete auf der Kenntnis, daß mehrere monomere Komplexe aus Makrocyclen (z.B. Phthalocyaninen und Porphyrinen) und Übergangsmetallen die Reduktion von Sauerstoff zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  katalysieren<sup>[52]</sup>. Cobalt ist das Metall mit dem positivsten  $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ -Redoxpotential<sup>[53]</sup>, das  $\text{O}_2$  noch mit einer meßbaren Affinität bindet<sup>[54]</sup>. Wir haben daher zunächst angenommen, daß die zwei Cobalt-Bindungsstellen in cofacialen Diporphyrinen molekularen Sauerstoff gemeinsam binden und auf die Stufe des Wasserstoffperoxids reduzieren könnten. Erfahrungen ließen vermuten, daß – besonders in Gegenwart eines ausreichenden Protonenflusses – eine weitere Reduktion des Peroxids möglich wäre. Zusätzlich hatten wir die Vorstellung, daß zwei Metallatome eine Vierelektronenreduktion begünstigen könnten, indem sie den durch Spin-, Liganden- und Lösungsmittel-Umorganisation bedingten Energieaufwand im Zusammenhang mit einem Vierelektronenaustausch minimieren würden<sup>[24]</sup>.

## 5.2. Cofaciale Bis(cobalt)diporphyrine als Katalysatoren für die Vierelektronenreduktion von Sauerstoff

Nach einer großen Zahl von Versuchen<sup>[48]</sup> fanden wir, daß auf einer EPG-Elektrode adsorbiertes  $[\text{Co}_2(\text{FTF4})]$ <sup>[55]</sup> die Vierelektronenreduktion katalysieren konnte, ohne daß freies  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Zwischenprodukt auftrat. Bei der Untersuchung einer Vielzahl cofacialer Diporphyrine mit unterschiedlichen Brücken, Metallatomen und Metall-Metall-Abständen haben wir festgestellt, daß für diesen Vierelektronentransfer spezielle Bedingungen erfüllt sein mußten; die meisten anderen cofacialen Metallodiporphyrine katalysierten die Zweielektronenreduktion zu  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Fast zeitgleich berichteten andere Arbeitsgruppen von ähnlichen Vierelektronenreduktionen des Sauerstoffs. Eine erwähnenswerte Klasse von Katalysatoren für diese Vierelektronenreduktionen sind die Bis(cobalt)-Komplexe der Biphenylen- und Anthracen-verbrückten Diporphyrine,  $[\text{Co}_2(\text{DPB})]$  bzw.  $[\text{Co}_2(\text{DPA})]$ <sup>[56]</sup>. Andere Metallkomplexe dieser Aren-verbrückten Liganden erwiesen sich in unseren Untersuchungen als geeignet für Redoxreaktionen mit  $\text{H}_2$  (Abschnitt 6) und  $\text{N}_2$  (Abschnitt 7). Bis heute ist eine Vielzahl cofacialer Diporphyrine hergestellt worden. Ihre elektrochemischen und ihre katalytischen Eigenschaften bei der Sauerstoffreduktion sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Im restlichen Abschnitt 5 wird erläutert, was über den Mechanismus der Sauerstoffreduktion, die Faktoren, die zwischen Zwei- und Vierelektronentransfer entscheiden, sowie über die künftigen Entwicklungen bei dieser Klasse von Katalysatoren bekannt ist.

### 5.2.1. Elektrochemische Untersuchungen an der rotierenden Scheibenelektrode

Das in Abbildung 2 gezeigte Diagramm eines Ring-Scheiben-Elektroden-Experiments<sup>[19, 20, 57]</sup> illustriert die erfolgreiche Vierelektronenreduktion von Sauerstoff mit  $[\text{Co}_2(\text{FTF4})]$  als Katalysator.

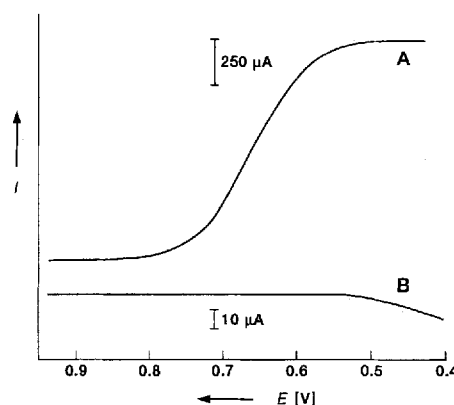


Abb. 2. RRDE-Voltammogramm der Reduktion von Sauerstoff durch  $[\text{Co}_2(\text{FTF4})]$ . A: Scheibenstrom, B: Ringstrom.

lyikator (analoge Experimente mit  $[\text{Co}_2(\text{DPB})]$  und  $[\text{Co}_2(\text{DPA})]$  führten zu ähnlichen Ergebnissen). Die rotierende Ring-Scheiben-Elektrode (siehe Schema 3) wird mit einer mit Sauerstoff angereicherten wäßrigen Elektrolytlösung in Kontakt gebracht, und an die Scheibe wird ein variables Potential angelegt, wobei bei hohen positiven Werten angefangen wird. Die Rotation der Elektrode bewirkt, daß die Elektrodenprodukte (Wasser und  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) radial über den Ring von der Elektrode entfernt werden und gleichzeitig vertikal frische Lösung an die Elektrode strömt. Während das Potential der Scheibe immer stärker reduzierend wird, wird das Ringpotential bei  $+1.4\text{ V}$  gehalten, so daß katalytisch gebildetes Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff rückoxidiert wird. Dieser Prozeß ist ein empfindlicher Nachweis für einen Zweielektronentransfer. Man beachte, daß mit dem effektivsten Vierelektronenkatalysator,  $[\text{Co}_2(\text{FTF4})]$ , keine Oxidation von  $\text{H}_2\text{O}_2$  am Platinring nachgewiesen werden kann. Das  $2\text{e}^-$ -Produkt  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird somit nicht in der Lösung freigesetzt<sup>[33, 55, 58, 59]</sup>. Fährt man das Scheibenpotential zu niedrigeren Werten als  $+0.55\text{ V}$  gegen NHE, so zeigt der Elektrodenring die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  an.  $[\text{Co}_2(\text{FTF4})]$  katalysiert den Vierelektronenprozeß somit nur über einen begrenzten Potentialbereich.

Die RRD-Elektrode ist dazu verwendet worden, die Produktverteilung und die kinetischen Parameter dieser Elektroreduktionen zu bestimmen<sup>[19, 33, 57]</sup>. Die Bildung von Wasserstoffperoxid kann über den Sammelwirkungsgrad  $N_0$ <sup>[19, 65]</sup>, d.h. das Verhältnis der Ströme am Ring und an der Scheibe quantifiziert werden. Die Ringströme sind allerdings häufig gering und nicht reproduzierbar<sup>[58, 63, 66]</sup>. Die Abhängigkeit des Scheibenstroms von der Rotationsgeschwindigkeit  $\omega$  ermöglicht daher oft eine bessere quantitative Auswertung. Mit der Rotationsgeschwindigkeit wächst auch die Geschwindigkeit der Substratabgabe aus der Lösung an die Scheibe. Entsprechend wächst die Gesamtgeschwindigkeit der katalytischen  $\text{O}_2$ -Reduktion, was an einem Anstieg des Scheiben-Stromflusses zu erkennen ist. Gemäß der Levich-Gleichung<sup>[67]</sup> ist der Grenzstrom proportional zu  $\omega^{1/2}$  und zur Zahl der übertragenen Elektronen ( $n$ ).

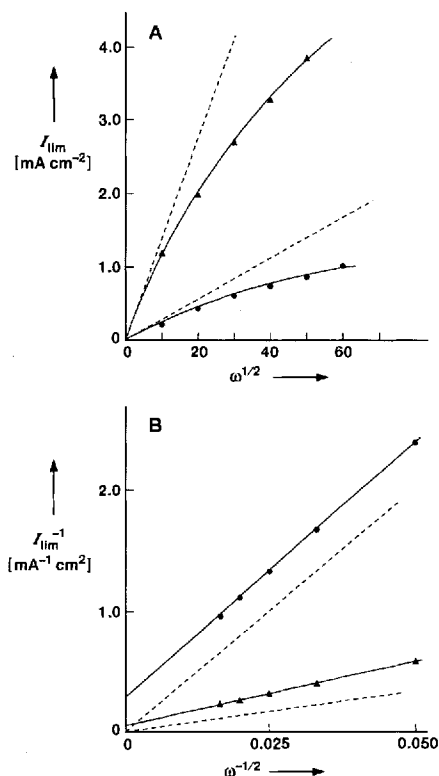


Abb. 3. Levich- (A) und Koutecký-Levich-Diagramme (B) der Grenzströme an der rotierenden Scheibe, aufgenommen in mit Luft (●) und in mit Sauerstoff gesättigter (▲) 1 M  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (TFA). Die gestrichelten Linien entsprechen den berechneten Kurven für die diffusionskontrollierte Vierelektronenreduktion von Sauerstoff in Luft- bzw. Sauerstoff-gesättigten Lösungen.  $\omega$  in  $\text{U min}^{-1}$ .

Abbildung 3 zeigt experimentell ermittelte und berechnete Levich-<sup>[67]</sup> und Koutecký-Levich-Diagramme<sup>[68]</sup> für RDE-Voltammogramme der Sauerstoffreduktion durch  $[\text{Co}_2(\text{FTF}_4)]$  auf einer EPG-Elektrode bei zunehmender Rotationsgeschwindigkeit. Mit wachsender Rotationsgeschwindigkeit weicht die experimentelle Levich-Kurve zunehmend von der berechneten Geraden ab, da die Reaktionsgeschwindigkeit nicht länger ausschließlich durch die Geschwindigkeit der Sauerstoffabgabe an die Elektrode begrenzt wird. Der Kurvenverlauf weist vielmehr auf einen geschwindigkeitsbestimmenden chemischen Schritt hin, der dem Elektronentransfer vorausgeht. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um die Bindung des Sauerstoffs an den Katalysator und/oder die Protonierung des gebundenen Substrats<sup>[33, 58]</sup>. Die experimentellen Koutecký-Levich(K-L)-Kurven sind Geraden und haben dieselbe Steigung wie die für einen Vierelektronentransfer berechneten Geraden. Aus dem K-L-Diagramm und der Oberflächenbedeckung kann die Geschwindigkeit der Sauerstoffreduktion ermittelt werden (ca.  $400 \text{ s}^{-1}$  für  $[\text{Co}_2(\text{FTF}_4)]$ )<sup>[58]</sup>. Mit der RRDE ist eine Reihe cofacialer Metallo-diporphyrine auf ihre Wirksamkeit als Katalysator für eine Vierelektronenreduktion getestet worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

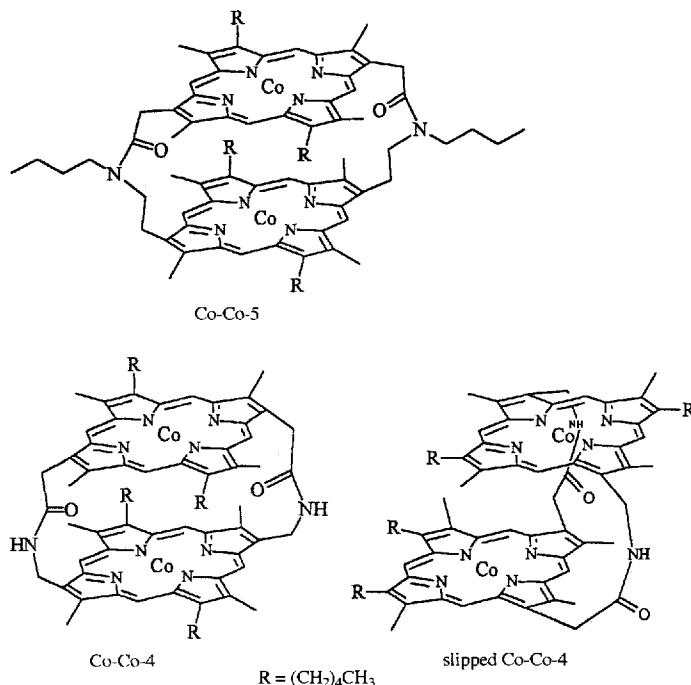


Tabelle 2. Die Reduktion von Sauerstoff mit cofacialen Metallo-diporphyrinen als Katalysatoren [a].

Verbindung	$E_{\text{Ox}}^{\text{red}}$ [b]	$E_{1/2}(\text{O}_2)$ [b]	$I_{\text{lim}}(\omega)$	Elektrolyt	$n$	Lit.
$[\text{Co}_2(\text{FTF}_4)]$	0.86/0.51	0.71	1.3 (100)	1 M TFA	3.9	[33, 55, 58, 60]
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{diester})]$	0.78	0.44	0.8 (100)	1 M TFA	2.5	[33, 55, 58, 60]
$[\text{Co}_2(\text{FTF}_3)]$	0.88/0.58	0.64	0.8 (100)	1 M TFA	ca. 2	[58]
$[\text{Co}_2(\text{FTF}_4^*)]$	0.88/0.59	0.68	0.8 (100)	1 M TFA	ca. 2	[58]
$[\text{Co}_2(\text{FTF}_5)]$	0.84	0.62	1.1 (100)	1 M TFA	ca. 3	[58]
$[\text{Co}_2(\text{FTF}_6)]$	0.83	0.56	0.8 (100)	1 M TFA	ca. 2	[33, 55, 58]
$[\text{CoFe}(\text{FTF}_4)]$	0.84	0.49/ 0.17 (100)	0.7/1.2 (100)	1 M TFA	2/4	[58]
$[\text{CoAl}(\text{FTF}_4)]$		0.46		0.1 M TFA	3.0	[60]
$[\text{CoCu}(\text{FTF}_4)]$				0.1 M TFA	1.8	[60]
$[\text{CuCo}(\text{FTF}_4)]$				0.1 M TFA	1.9	[60]
$[\text{CoMn}(\text{FTF}_4)]$		0.47	0.8 (100)	1 M TFA	ca. 2	[58]
$[\text{CoPd}(\text{FTF}_4)]$		0.56		0.5 M TFA	ca. 2.9	[33, 55]
$[\text{CoH}_2(\text{FTF}_4)]$	0.84	0.44	0.8 (100)	1 M TFA	2.9	[58, 60]
Co-Co-4	0.93/0.60	0.69		0.5 M TFA	3.2–3.7	[56, 61]
slipped Co-Co-4	0.92/0.52	0.48		0.5 M TFA	2.3	[61]
Co-Co-5	0.87/0.54	0.38		0.5 M TFA	2.4	[61]
$[\text{Co}_2(\text{DPB})]$	0.88/0.58	0.70		0.5 M TFA	3.7–3.8	[50, 56]
$[\text{Co}_2(\text{DPA})]$	0.87/0.57	0.67		0.5 M TFA	3.7–3.8	[56, 62]
$[\text{Co}(\text{TPP})]$	0.90	0.51		0.5 M TFA	ca. 2	[56]
$[\text{CoH}_2(\text{DPA})]$	0.59	0.55		1 M TFA [c]	ca. 3.5	[62]
$[\text{CoCu}(\text{DPA})]$	0.53	0.52		1 M TFA [c]	ca. 2	[63]
$[\text{FeH}_2(\text{DPA})]$	0.00	0.16		1 M TFA [c]	ca. 2/ca. 4	[63]
$[\text{Fe}_2(\text{DPA})]$	0.00	0.35		1 M TFA [c]	3.8/4	[63]
$[\text{CoFe}(\text{DPA})]$	-0.02	0.47		1 M TFA [c]	3.6/4.1	[63]
$[\text{Ir}(\text{OEP})\text{H}]$	0.48	0.72		0.1 M TFA	3.9	[50]
Pt/C		0.79		0.1 M TFA	4.0	[50]
$[\text{Co}_2(\text{QATPP})]$ (2 in Lit. [35])			1.06 (100)	0.1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$	3.3	[35]
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4]_4^-$ $[\text{Co}(\text{pTPyP})]$ [d]	0.46			0.5 M $\text{NH}_4\text{PF}_6$ / 0.1 M $\text{HClO}_4$ [c]	ca. 3.6	[64]

[a] Für die Ligandenabkürzungen siehe Schema 5 und 6 sowie oben.  $E_{\text{Ox}}^{\text{red}}$  ist der cyclovoltammetrisch ermittelte  $E_{1/2}$ -Wert des auf der Oberfläche adsorbierten Porphyrins.  $E_{1/2}(\text{O}_2)$  ist das durch ein RDE-Experiment ermittelte Halbwellenpotential für die Sauerstoffreduktion.  $I_{\text{lim}}$  ist der dem RDE-Experiment entnommene Grenzstrom bei der gewählten Rotationsgeschwindigkeit  $\omega$ . Alle Elektrolytlösungen waren – wenn nicht anders erwähnt – mit Sauerstoff gesättigt. Die Zahl der bei der Sauerstoffreduktion übertragenen Elektronen,  $n$ , wurde entweder durch Koutecký-Levich-Analyse ermittelt oder mit den in den genannten Veröffentlichungen angegebenen Daten abgeschätzt. Alle angegebenen Potentiale sind auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen. Die ursprünglich auf die Standardkalomelektrode bezogenen Potentiale wurden nach der Formel  $\text{NHE} = \text{SCE} + 0.242 \text{ V}$  umgerechnet. [b] Wenn zwei Werte angegeben sind, so stehen diese für zwei getrennte Oberflächen- oder Sauerstoffreduktionswellen. [c] Mit Luft gesättigter Elektrolyt. [d]  $\text{pTPyP} = \text{meso-Tetrakis(4-pyridyl)porphyrin}$ .

### 5.2.2. Hauptmerkmale der Elektroreduktion von Sauerstoff

Eine Reihe von cofacialen Bis(cobalt)diporphyrinen ist systematisch auf ihre Aktivität bei der Vierelektronenreduktion von Sauerstoff getestet worden. Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß nur drei dieser Katalysatoren eine gute Aktivität bei der Vierelektronenreduktion zeigen (mit FTF4, DPB und DPA); bei den anderen liegt die Zahl der übertragenen Elektronen zwischen 2 und 3.7. Tests mit weiteren Bis(metallo)diporphyrinen ergaben, daß das Ausmaß der Vierelektronenaktivität einerseits von der Art der Metallzentren und andererseits von deren Abstand zueinander abhängt. Die Abstandsabhängigkeit ist in der FTF $n$ -Reihe<sup>[58]</sup> ausgeprägter als in der verwandten DPB, DPA-Familie<sup>[61]</sup>. Offensichtlich ist eine bestimmte Orientierung der beiden Metallzentren notwendig, um Zwischenstufen zu stabilisieren und die Reaktion in Richtung der Vierelektronenübertragung zu lenken. Die Tatsache, daß die Komplexe [Co<sub>2</sub>(DPB)] und [Co<sub>2</sub>(DPA)] mit Arenbrücken, deren Co-Co-Abstände sich um beinahe ein Ångström unterscheiden<sup>[43]</sup>, dieselbe katalytische Aktivität aufweisen<sup>[56]</sup>, läßt darauf schließen, daß in dieser Verbindungsreihe die geometrischen Anforderungen weniger streng sind. Diese Moleküle mit nur einer Brücke sind möglicherweise flexibel genug, um den optimalen Metall-Metall-Abstand einzunehmen (siehe Abschnitt 3.4).

Bei der Vierelektronenreduktion von Sauerstoff mit [Co<sub>2</sub>(FTF4)] tritt kein Wasserstoffperoxid als freies Zwischenprodukt auf<sup>[33, 55, 58]</sup>. Ein Beleg dafür, daß Wasserstoffperoxid nicht als Zwischenprodukt auftritt, ist, daß das Verhältnis von Scheiben- zu Ringstrom im RRDE-Experiment unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit ist. Wenn nämlich freies Wasserstoffperoxid entstünde, würde es bei höheren Rotationsgeschwindigkeiten von der Elektrodenoberfläche weggeschwemmt, bevor es zu Wasser reduziert werden könnte, was höhere Ringströme zur Folge hätte<sup>[69]</sup>. Dieselben Komplexe können zwar in Abwesenheit von Sauerstoff die Reduktion von freiem Wasserstoffperoxid katalysieren<sup>[18, 62]</sup>, doch ist diese Reduktion 30mal langsamer als die Reduktion von Sauerstoff (die Geschwindigkeitskonstanten der heterogenen Reaktion liegen für den [Co<sub>2</sub>(FTF4)]-Katalysator<sup>[18]</sup> bei 0.003 im Vergleich zu 0.98 cm s<sup>-1</sup>).

Zu einem genaueren Verständnis des Mechanismus der Vierelektronenreduktion gelangt man, wenn man die thermodynamischen Potentiale aller Redoxvorgänge von O<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>O (Schema 11) noch einmal genauer unter die Lupe nimmt. Man beachte, daß das thermodynamische Potential für den Zweielektronentransfer bei etwa 0.7 V liegt (bei pH = 0). Die Tatsache, daß auch die elektrokatalytische Reduktion von O<sub>2</sub> mit allen bisher entdeckten Vierelektronenkatalysatoren bei Potentialen von etwa 0.7 V einsetzt, läßt den Schluß zu, daß sie alle über eine Wasserstoffperoxid-artige Zwischenstufe verlaufen. Dieses Peroxid bleibt vermutlich aufgrund kinetischer Faktoren wie der geringeren Labilität durch die Chelatisierung und der höheren Geschwindigkeit der Reduktion zu H<sub>2</sub>O als der Hydrolyse zu freiem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gebunden.

Das Verhältnis von Zwei- zu Vierelektronenprodukten zeigt eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert der mit Sauerstoff angereicherten Elektrolytlösung<sup>[33, 58, 62]</sup>. Mit [Co<sub>2</sub>(FTF4)] wird bei pH-Werten  $\leq 3.5$  wenig bis kein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> am Platinring nachgewiesen, was für einen Vierelektronenprozeß spricht. Bei Reduktionen, die bei pH-Werten  $> 4.5$  durchgeführt werden, entsteht

dagegen überwiegend Wasserstoffperoxid, das Produkt der Zweielektronenreduktion. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß eine relativ starke Säure ( $pK_a < 4.5$ ) notwendig ist, um die Reduktion von Zwischenstufen über eine offenbar heterolytische O-O-Bindungsspaltung zu beschleunigen. Bei pH-Werten  $> 6$  deutet die voltammetrische Untersuchung des Katalysators an der Oberfläche unter N<sub>2</sub> darauf hin, daß Oxo- oder Hydroxoliganden an die Cobaltzentren binden und so möglicherweise das aktive Zentrum des Katalysators blockieren, so daß an der äußeren Cobalt-Bindungsstelle in gleicher Weise wie bei monomeren Cobaltporphyrinen eine Zweielektronenreduktion stattfindet<sup>[70]</sup>.

### 5.2.3. Der Mechanismus der Sauerstoffreduktion bei der Katalyse durch cofaciale Bis(cobalt)diporphyrine

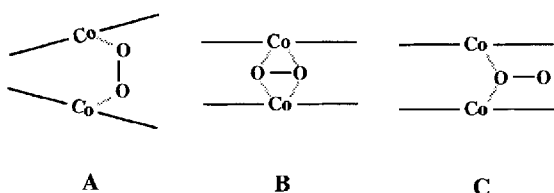
Als nächstes wollen wir den mutmaßlichen „aktivierten Komplex“ betrachten, womit die Struktur des elektrokatalytischen Systems gemeint ist, von der der kinetisch langsamste Schritt der Vierelektronenreduktion ausgeht. Zunächst konnte gezeigt werden, daß zwischen der Geschwindigkeit der O<sub>2</sub>-Reduktion und der Konzentration an cofacialem Diporphyrin ein linearer Zusammenhang besteht<sup>[18]</sup>. Des weiteren ist der Grenzstrom und damit die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Sauerstoff-Partialdruck. Dies läßt darauf schließen, daß der Katalysator vor oder während des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts oxygeniert wird. Schließlich ist die pH-Abhängigkeit ein Hinweis darauf, daß der gebundene Sauerstoff vermutlich zu einer konjugierten Säure mit einem  $pK_a$ -Wert von ca. 4 protoniert wird. Es scheint somit wahrscheinlich, daß die Bindung/Protonierung von O<sub>2</sub> geschwindigkeitsbestimmend ist, wobei offen bleibt, in welchem Oxidationszustand der Bis(cobalt)-Komplex O<sub>2</sub> bindet.

Um die aktivste Form des Katalysators zu ermitteln, haben wir zunächst die Cyclovoltammogramme der katalytisch wirkenden Elektrode in Abwesenheit von Sauerstoff untersucht. Wir fanden eine Oberflächenwelle in der Nähe des Potentials, bei dem die Vierelektronenreduktion von O<sub>2</sub> beginnt<sup>[33]</sup>. Als aktive Form des Katalysators wurde zuerst der Co<sup>II</sup>Co<sup>II</sup>-Zustand angenommen. Später zeigten Lösungsstudien<sup>[71, 72]</sup>, daß die gemischtvalente Form des Katalysators, Co<sup>II</sup>Co<sup>III</sup>, eine sehr viel höhere Affinität zu O<sub>2</sub> besitzt als die Co<sup>II</sup>Co<sup>II</sup>-Form. Den Intermediatkomplex kann man sich als  $\mu$ -Superoxokomplex vorstellen, in dem ein O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ion an zwei äquivalente Co<sup>III</sup>-Zentren gleichzeitig gebunden ist. Diese Hypothese wird durch Untersuchungen des Bindungsgleichgewichts<sup>[72]</sup> sowie durch die Isolierung und vollständige Charakterisierung<sup>[31]</sup> des Zwischenprodukts bestätigt. Differential-pulspolarographische Untersuchungen der Oberflächenwellen von [Co<sub>2</sub>(FTF4)] über einen großen pH-Bereich und in Gegenwart axialer Liganden machen wahrscheinlich, daß die Oberflächenwelle, die mit der Sauerstoffreduktion am engsten zusammenhängt, dem Übergang vom Co<sup>III</sup>Co<sup>III</sup>- in den Co<sup>II</sup>Co<sup>III</sup>-Zustand zuzuordnen ist<sup>[18, 73]</sup>. Wir schließen daraus, daß der gemischtvalente Komplex die aktive Form des Katalysators ist. Diese Vorstellung wird auch durch die Beobachtung gestützt, daß bei Durchführung der elektrokatalytischen Reaktion an der Ring-Scheiben-Elektrode bei stärker reduzierenden, d. h. negativeren Potentialen die Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nachgewiesen werden kann<sup>[33]</sup>. Bei solchen stärker reduzierenden Potentialen sollte der Katalysator an der

Elektrode in der  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{II}}$ -Form vorliegen, die die Vierelektronenreduktion offenbar weniger wirksam katalysiert.

Eine weitere Stütze für die  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ -Hypothese ergibt sich aus der Tatsache, daß ein redoxaktives Co-Atom für die Katalyse der Vierelektronenreduktion genügt: Ersetzt man eines der beiden Cobaltatome durch ein redoxinaktives Metall derselben Wertigkeit, z.B.  $\text{Al}^{\text{III}}$ , so beobachtet man neben der Zweielektronenreduktion auch eine Vierelektronenreduktion des Sauerstoffs<sup>[60]</sup>. Es stellte sich heraus, daß sogar ein einziges Cobaltatom im Innern des cofacialen Diporphyrins ausreicht und der andere Porphyrinring in seiner protonierten Form, d. h. als „freie Base“, vorliegen kann<sup>[60, 62]</sup>. Die protonierte Form kann als Lewis-Säure dienen und die Vierelektronenreduktion von  $\text{O}_2$  bewirken. Das bedeutet, daß beim  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex das  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Atom vermutlich als Lewis-Säure fungiert. Wird dagegen in den anderen Porphyrinring ein Metall wie Kupfer, das keine Affinität für eine axiale Koordination aufweist, eingebaut, so tritt ausschließlich die Zweielektronenreduktion von Sauerstoff auf<sup>[60]</sup>. Eine Lewis-Säure ist vermutlich erforderlich, um das teilweise reduzierte Substrat im Diporphyrinhohlraum festzuhalten, bis die Reduktion abgeschlossen ist.

Die Effizienz der Katalyse wird nicht allein durch die Wahl der Metallzentren, sondern auch durch den Metall-Metall-Abstand gesteuert (siehe Abschnitt 3 und Tabelle 2). Durch Struktur- und spektroskopische Untersuchungen hat man versucht, die Geometrie und Reaktivität des  $\mu$ -Superoxokomplexes (einer vermutlichen Zwischenstufe der Katalyse) aufzuklären. Auf der Grundlage von Röntgenstrukturanalysen der Bis(cobalt)-Derivate<sup>[31, 44]</sup> sowie von ESR-<sup>[31, 33, 71, 74]</sup> und Raman-Untersuchungen<sup>[75]</sup> der  $\mu$ -Superoxokomplexe sind plausible Strukturen für den Übergangszustand mit einem Proton vorgeschlagen worden (Schema 12, das Proton ist dort nicht gezeigt)<sup>[31, 44, 75]</sup>; die genaue Geometrie ist jedoch noch nicht bekannt.



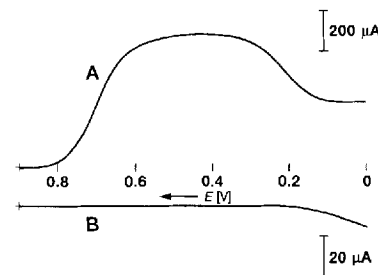
Schema 12. Vorschläge für die Bindung von Sauerstoff an  $[\text{Co}_2(\text{TF}_4)]$ .

### 5.3. Neuere Entwicklungen und künftige Ziele

Kürzlich sind weitere Katalysatoren für die Vierelektronenreduktion von Sauerstoff entdeckt worden. Besonders bemerkenswert, bisher allerdings mechanistisch noch nicht verstanden, ist die Katalyse durch das Monoporphyrin  $[\text{Ir}(\text{OEP})\text{H}]$ <sup>[50]</sup>. Dieses System ist ein ebenso guter Vierelektronenkatalysator wie die bisher besten Bis(cobalt)-Komplexe (Tabelle 2). Eine Katalyse wird auch dann beobachtet, wenn man  $[\text{Ir}(\text{OEP})\text{I}]$  oder  $[\text{Ir}(\text{OEP})\text{OOH}]$  auf der Elektrode abscheidet, allerdings erst nach einer Aktivierung bei reduzierendem Potential. Das Dimer  $[\text{Ir}(\text{OEP})]_2$  ist ohne jede Aktivierung katalytisch sehr aktiv. Wichtig zu wissen wäre, ob die Ir-Ir-Bindung des Dimers direkt mit  $\text{O}_2$  reagiert oder nicht. Dieser dimere Ir-Komplex weist Ähn-

lichkeiten mit den Bis(cobalt)-Komplexen auf. Seine Aktivität ist ebenfalls pH-abhängig, wenn auch nicht ganz so drastisch wie die Aktivität der Bis(cobalt)-Systeme. Beide Systeme haben ein Anfangspotential von 0.7 V. Das  $[\text{Ir}(\text{OEP})]$ -System reduziert jedoch kein freies  $\text{H}_2\text{O}_2$  und hält die Vierelektronenreduktion über einen größeren Potentialbereich aufrecht als die Bis(cobalt)-Systeme (Abb. 4). Trotz des größeren Potentialbereichs für

Abb. 4. RRDE-Voltammogramm von  $[\text{Ir}(\text{OEP})\text{H}]$  in Sauerstoff-gesättigter Lösung. A: Scheibenstrom, B: Ringstrom. Die Spannung ist relativ zur Normalwasserstoffelektrode angegeben.



die reine Vierelektronenreduktion wird der  $[\text{Ir}(\text{OEP})]$ -Katalysator bei Potentialen unter 0.2 V gegen NHE nahezu inaktiv.

Ein anderer wichtiger, aber wenig verstandener Aspekt der elektrokatalytischen Sauerstoffreduktion ist die offensichtliche Notwendigkeit, den Katalysator auf EPG-Elektroden zu adsorbieren. Versuche, diese Katalysatoren unter Aufrechterhaltung ihrer Vierelektronenaktivität an andere Elektroden zu binden, waren erfolglos. So mißlangen Experimente, in denen diese Katalysatoren in Lösung vorlagen oder an saure Polymere (Nafion) in der Nähe von Nicht-Graphitelektroden gebunden waren. Auch wenn die Gründe für dieses Verhalten unklar sind, kann man über mögliche Ursachen spekulieren. Es ist wahrscheinlich, daß die Zwischenstufen der Vierelektronenreduktion von  $\text{O}_2$  hydrolyseempfindlich sind. Wenn also nicht schnell genug Elektronen an diese Systeme abgegeben werden, tritt das Zwischenprodukt  $\text{H}_2\text{O}_2$  in die Lösung aus. Auf der Oberfläche der EPG-Elektrode<sup>[76]</sup> befinden sich möglicherweise Gruppierungen, die den Elektronentransfer zu den Cobaltzentren oder zum Cobalt-Sauerstoff-Komplex erleichtern. Eine andere denkbare Erklärung wäre eine Art spezieller zusätzlicher Bindung (axialer Koordination) an die EPG-Elektrodenoberfläche, möglicherweise zwischen einer Chinon- oder Phenolfunktion und dem Metallzentrum. Die Wechselwirkung zwischen einer EPG-Elektrode und diesen Katalysatoren ist sehr stark; es scheint, als ob die Komplexe in dichten Clustern gebunden sind<sup>[18]</sup>. Schwächer gebundene Katalysatorschichten sind nicht in der Lage, die Vierelektronenreduktion von Sauerstoff zu katalysieren.

Es gibt möglicherweise eine Ausnahme von diesem Phänomen der Elektrodenassoziation. Anson et al. haben entdeckt, daß das monomere Cobalt(tetrakis(4-pyridyl)porphyrin) mit vier  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ -Gruppen an der Peripherie des Porphyrinrings die Vierelektronenreduktion von Sauerstoff katalysiert, wenn es in eine Nafionschicht nächst der EPG-Elektrodenoberfläche eingebaut wird<sup>[77]</sup>. Angesichts der starken Adsorption von Porphyrinen an Graphit könnten einige oder alle dieser in Nafion beobachteten Katalysen auf oberflächengebundene Porphyrine zurückzuführen sein. Folgeuntersuchungen mit analogen Cobaltporphyrinen, die ein bis vier periphere Rutheniumzentren besaßen und direkt auf die EPG-Elektrode adsorbiert wurden, zeigten, daß für die Vierelektronenreduktion von

Sauerstoff drei oder mehr Rutheniumzentren erforderlich sind<sup>[64, 78]</sup>.

Das Potential für die Vierelektronenreduktion ist bei den Ruthenium enthaltenden Cobaltporphyrinen viel niedriger als bei den besten Bis(cobalt)-Katalysatoren. Außerdem wird immer ein Anteil von etwa 15 % an Zweielektronenreduktion beobachtet. Darüber hinaus hängt die Aktivität des Katalysators stark von der Methode ab, nach der die Elektrodenoberfläche hergestellt wurde. Obwohl der Mechanismus dieser Katalyse nicht bekannt ist, lassen die Ergebnisse vermuten, daß die Rutheniumzentren vollständig zu Ru<sup>II</sup> reduziert werden und anschließend gemeinsam mit der EPG-Elektrode alle vier Elektronen an die Co-O<sub>2</sub>-Einheit abgeben. Damit besteht eine Ähnlichkeit mit der Cytochrom-*c*-Oxidase, bei der auch zunächst alle vier Elektronen bereit stehen müssen, bevor die Vierelektronenreduktion des Sauerstoffs erfolgt. Die Geschwindigkeiten dieser intramolekularen Elektronentransfers sind offensichtlich groß genug, um die Vierelektronenreduktion zu ermöglichen.

Cofaciale Metallodiporphyrine interessieren auch als einfache funktionale Analoga von Mangankatalase (Pseudokatalase)<sup>[81]</sup>. Da man annimmt, daß das aktive Zentrum der Pseudokatalase aus zwei räumlich nah beieinanderliegenden Manganatomen besteht, haben Naruta et al.<sup>[79]</sup> ein cofaciale Bis(mangan)diporphyrin, [Mn<sub>2</sub>(DPB)], eingesetzt, um die Disproportionierung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu Sauerstoff und Wasser zu erzielen. In diesem Fall scheint es, daß das cofaciale Diporphyrin ein aktives Reaktionszentrum bildet, das aus zwei Metallzentren besteht, aber dennoch keine störende Nebenreaktion zuläßt ( $\mu$ -Oxokomplexbildung).

Die Sauerstoffreduktion mit Mono- und cofacialen Diporphyrinen wird immer noch mit Interesse verfolgt. Zusätzlich zu den Versuchen, neue und noch effizientere Katalysatoren zu entwickeln, besteht ein erhebliches Interesse daran aufzuklären, welche Rolle die EPG-Elektrode bei diesen Elektroreduktionen spielt. Es wird zur Zeit daran gearbeitet, cofaciale Diporphyrine an Elektrodenoberflächen zu binden, die spektroskopischen Untersuchungen der katalytischen Spezies in situ besser zugänglich sind. Durch kovalente Bindung der Katalysatoren an solche Elektroden sollte sich das Auswaschen des Katalysators von der Elektrodenoberfläche verringern lassen. Die größte Herausforderung ist das Durchbrechen der 0.7V-Barriere mit neuen Heterodimetallsystemen oder peripher substituierten cofacialen Diporphyrinen. Elektronegative Gruppen als periphere Substituenten könnten außerdem den Porphyrinliganden vor einer Zerstörung durch das Nebenprodukt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> schützen.

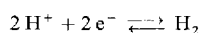
## 6. Die Reduktion von Protonen und die Oxidation von Wasserstoff

### 6.1. Grundlagen

Die Entdeckung molekularer Elektrodenkatalysatoren für die Wasserstoffelektrodenreaktion und das Bemühen, sie zu verstehen, beschäftigen Chemiker schon ein ganzes Jahrhundert. In der Natur gibt es leistungsfähige Katalysatoren für diese reversible Zweielektronenübertragung, die Hydrogenasen, deren Wirkmechanismus bis heute noch nicht verstanden ist.

An einigen Metalloberflächen verläuft die Wasserstoffelektrodenreaktion vollständig reversibel, d. h. sie findet beim thermo-

dynamischen Potential statt, dessen Wert für einen bestimmten pH-Wert der Lösung mit der für diese Reaktion spezifischen Nernstschen Gleichung bestimmt werden kann:



$$E_{1/2} = 0.00\text{ V} - 0.059\text{ V} \times \text{pH}$$

An vielen anderen Metalloberflächen tritt jedoch eine Überspannung auf, wenn man Protonen reduzieren oder Wasserstoff oxidieren will. Wie bereits in Abschnitt 2 dargelegt, entsteht diese Überspannung, weil die Reduktion eines einzelnen Protons durch ein Elektron, die zur Bildung eines instabilen Wasserstoffatoms führt [Gl. (a)], bei -2.10 V gegen NHE stattfindet<sup>[17]</sup>.

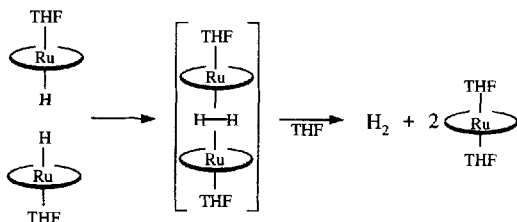


Die Reaktionswege für die Oxidation von H<sub>2</sub> enthalten ebenfalls extrem ungünstige Schritte: Wenn der erste Schritt eine Oxidation ist, so ist es die Oxidation von H<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub><sup>+</sup>, und wenn der erste Schritt eine Deprotonierung ist, so ist es die Deprotonierung von H<sub>2</sub> zu H<sup>-</sup>. Durch ein Herabsetzen dieser hohen Energiebarrieren können einige Metalloberflächen die Wasserstoffelektrodenreaktion katalysieren. Vermutlich nutzen Hydrogenasen das im aktiven Zentrum vorhandene Eisen- oder Nickelatom, um Zwischenstufen hoher Energie zu stabilisieren oder das Substrat zu destabilisieren. Eines der langfristigen Ziele auf dem Gebiet der Wasserstoffelektrodenreaktion ist die Synthese von Dimetallkomplexen, die dieselbe katalytische Aktivität aufweisen wie Metalloberflächen und Hydrogenasen.

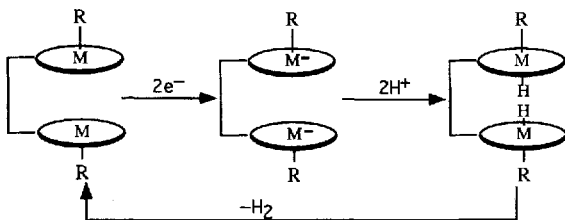
### 6.2. Katalysatoren für die Reduktion von Protonen

Spiro et al.<sup>[80]</sup> und Espenson et al.<sup>[81]</sup> haben unabhängig voneinander Co<sup>I</sup>-Komplexe entwickelt, die katalytisch molekularen Wasserstoff bei relativ niedrigen Überspannungen freisetzen. Es stellte sich heraus, daß die H<sub>2</sub>-Bildung in beiden Systemen zum Teil unter Beteiligung zweier Metallzentren abläuft, indem zwei Cobalthydrideinheiten ein Molekül Wasserstoff eliminieren. Um die Wasserstoffeliminierung aus zwei Metallhydrideinheiten zu vereinfachen, haben Bitterwolf et al.<sup>[82]</sup> und Mueller-Westerhoff et al.<sup>[83]</sup> verbrückte Bis(metalloocene) synthetisiert, in denen die beiden Metallhydrideinheiten in enger Nachbarschaft zueinander angeordnet sind. Diese Systeme katalysieren ebenfalls die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff, vermutlich über eine Eliminierung des Wasserstoffs aus den beiden verknüpften Metallhydrideinheiten. Unsere eigenen Arbeiten haben gezeigt, daß Ruthenium(III)- und Osmium(III)-(octaethylporphyrin)hydride ebenfalls Wasserstoff nach einem analogen Mechanismus eliminieren<sup>[84]</sup> (Schema 13). Diese Ergebnisse gaben Anlaß zu der Vermutung, daß cofaciale Metallodiporphyrine effiziente Elektrokatalysatoren für die Reduktion von Protonen sein könnten.

Das Problem war die Synthese eines cofacialen Metallodiporphyrins, dessen nach außen liegende Koordinationsstellen durch axiale Liganden blockiert sind, so daß die beiden Protonen nur in der Molekültasche mit den Metallzentren reagieren können. Die auf diese Weise gebildeten Metallhydride hätten dann die ideale Geometrie, um Wasserstoff zu eliminieren. Der gewünschte

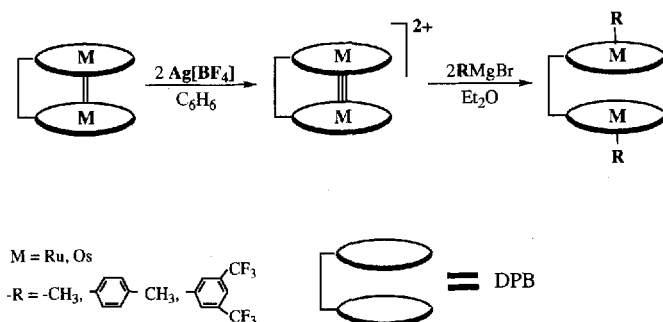


Schema 13. Schematische Beschreibung der reduktiven Eliminierung von Wasserstoff aus [Ru(OEP)(thf)H].



Schema 14. Katalysezyklus der Protonenreduktion mit cofacialen Metallodiporphyrinen als Katalysatoren.

Katalysezyklus ist in Schema 14 wiedergegeben. Die in Schema 15 gezeigten Katalysatoren wurden durch Alkylierung von [Ru<sub>2</sub>(DPB)] und [Os<sub>2</sub>(DPB)] erhalten. Diese Komplexe erwiesen sich als mittelmäßige Katalysatoren (zwei bis drei Umsätze in 20 min) für die Reduktion von Protonen an Quecksilberelektroden in THF<sup>[85]</sup>.



Schema 15. Synthese von Katalysatoren für die Protonenreduktion.

Variiert man das zentrale Metallatom und die axialen Liganden (Schema 15), so ändert sich das Reduktionspotential um etwa 600 mV (Tabelle 3). Komplexe mit positiverem Reduktionspotential haben vielleicht auch niedrigere Überspannungen für die Protonenreduktion. Leider werden aber die reduzierten Formen dieser Katalysatoren weniger basisch, wenn ihr Reduktionspotential positiver wird. Das bedeutet, daß bei Verbindungen mit positiverem Reduktionspotential stärkere Säuren benötigt werden, damit die in Schema 14 dargestellte Katalyse abläuft. Die Änderung der Basizität mit dem Reduktionspotential entspricht dem, was nach der Nernstschen Gleichung zu erwarten ist. Folglich sind zwar cofaciale Metallodiporphyrine für die Katalyse der Protonenreduktion synthetisiert worden, doch ist es nicht gelungen, die Überspannung durch Änderung des Reduktionspotentials nahe verwandter Katalysatoren signifikant zu verändern. Ein weiterer Nachteil dieser Katalysatoren ist eine lang-

Tabelle 3. Reduktionspotentiale der Diporphyrinkomplexe [M<sub>2</sub>R<sub>2</sub>(DPB)] aus Schema 15.

M	R	exp. $E_{1/2}$ [V] [a]		ber. $E_{1/2}$ [V] [b]	
		(m)(m)/(m)(n)	(m)(n)/(n)(n)	(m)(m)/(m)(n)	(m)(n)/(n)(n)
Ru	3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	-0.94	-1.38	-0.39	-0.83
Ru	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-1.26	-1.45	-0.71	-0.90
Ru	CH <sub>3</sub>	-1.38	-1.72	-0.83	-1.17
Os	3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	-1.18	-1.58	-0.63	-1.03
Os	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-1.47	-1.69	-0.92	-1.14
Os	CH <sub>3</sub>	-1.55	-1.97	-1.00	-1.42

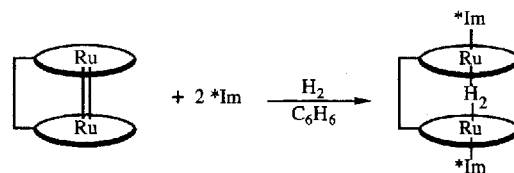
[a] Auf FeCp<sub>2</sub><sup>+</sup>/FeCp<sub>2</sub> bezogen. Die Cyclovoltammogramme der Komplexe wurden in frisch destilliertem THF, das 0.2 M an Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat war, aufgenommen. Die Daten wurden bei einer Scangeschwindigkeit von 100 mV s<sup>-1</sup> erhalten. [b] Auf NHE als Bezugsgröße umgerechnet mit FeCp<sub>2</sub><sup>+</sup>/FeCp<sub>2</sub> = 0.31 V gegen SCE; SCE = +0.24 V gegen NHE.

same Reaktionskinetik. Offensichtlich erfolgt eine kompetitive Hemmung des Reaktionszentrums durch Koordination von Lösungsmittelmolekülen an die Metallzentren<sup>[85]</sup>.

### 6.3. Die Wasserstoffoxidation

An Metalloberflächen wie Platin wird molekularer Wasserstoff bei seinem thermodynamischen Potential oxidiert. Unseres Wissens gab es jedoch bisher keine molekularen Katalysatoren für die Wasserstoffoxidation. Monomeres [Ru(OEP)(thf)<sub>2</sub>] kann molekularen Wasserstoff binden, der dann leicht deprotoniert wird. Das dabei entstehende Hydrid kann NAD<sup>+</sup>-Analoge reduzieren und ist in ein H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O-Austauschschema einbezogen worden<sup>[86]</sup>. Diese Reaktivität ähnelt der Reaktivität von Hydrogenasen und läßt vermuten, daß cofaciale Metallodiporphyrine brauchbare Katalysatoren für die Wasserstoffoxidation sein könnten.

Wir sind dieses Problem angegangen<sup>[87]</sup>, indem wir versuchten, in Gegenwart von 1 atm Wasserstoff sperrige axiale Liganden an die außenliegenden Bindungsstellen eines [Ru<sub>2</sub>(DPB)]-Komplexes zu binden, so daß Wasserstoff nur in der Tasche des Bis(ruthenium)-Komplexes gebunden werden kann. [Ru<sub>2</sub>(DPB)] wurde in Gegenwart von 1 atm Wasserstoff mit zwei Äquivalenten des sperrigen Imidazols 1-*tert*-Butyl-5-phenyl-imidazol, \*Im, versetzt, und es bildete sich quantitativ [Ru<sub>2</sub>(DPB)(\*Im)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)] (Schema 16). Der Wasserstoff wird in molekularer Form gebunden,

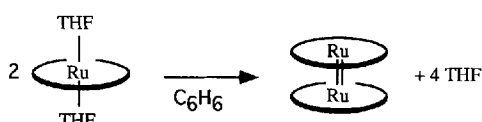


Schema 16. Synthese des verbrückten Wasserstoffkomplexes [Ru<sub>2</sub>(DPB)(\*Im)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)].

und die H-H-Achse ist – wie die Dipol-Dipol-Kopplungskonstante eines 620 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrums zeigte<sup>[88]</sup> – parallel zu den Porphyrinebenen ausgerichtet. Wir hofften, daß dieser Wasserstoffkomplex auf einfache Weise deprotoniert werden könnte und daß das entstehende Anion anschließend oxidiert würde. Leider gelang selbst mit sehr starken Basen wie NaH

keine Deprotonierung des Komplexes. Er erwies sich auch auf einer EPG-Elektrode adsorbiert als ungeeignet für die Katalyse der Wasserstoffoxidation oder der Protonenreduktion.

Der frühe Erfolg mit dem  $[\text{Ru}(\text{OEP})(\text{thf})_2]$ -Monomer<sup>[86]</sup> legte die Vermutung nahe, daß dieser Komplex ein geeigneter Katalysator für die Wasserstoffelektrodenreaktion sein könnte. Wenn man  $[\text{Ru}(\text{OEP})(\text{thf})_2]$  auf einer EPG-Elektrode adsorbiert, so läßt sich eine geringe Wasserstoffoxidationsaktivität mit einer Überspannung von 0.15 V nachweisen. Weitere Experimente zeigten, daß die aktive Form des Katalysators das „cofaciale Dimer“  $[\text{Ru}(\text{OEP})]_2$  ist, das durch Dimerisierung von zwei Molekülen  $[\text{Ru}(\text{OEP})(\text{thf})_2]$  unter Ausbildung einer Ru-Ru-Doppelbindung entsteht. Eine solche Dimerisierung ist auch in Lösung beobachtet worden (Schema 17)<sup>[89]</sup>. Der an einer



Schema 17. Die Dimerisierungsreaktion von  $[\text{Ru}(\text{OEP})(\text{thf})_2]$ .

EPG-Elektrode adsorbierte  $[\text{Ru}(\text{OEP})]_2$ -Komplex ist an der rotierenden Scheibenelektrode in einer basischen wäßrigen Lösung untersucht worden, die entweder mit Wasserstoff oder mit Argon gesättigt war (Abb. 5). Man beachte die signifikante

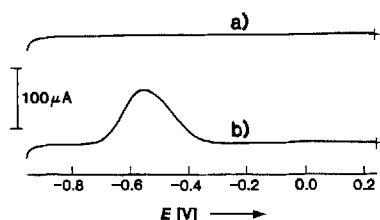


Abb. 5. RDE-Voltammogramme einer mit  $[\text{Ru}(\text{OEP})]_2$  modifizierten EPG-Elektrode in einer basischen, wäßrigen Lösung (pH = 13). Scangeschwindigkeit:  $5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\omega = 100 \text{ U min}^{-1}$ . a) Argon-gesättigte Lösung, b) Wasserstoff-gesättigte Lösung.

Oxidationswelle bei der mit Wasserstoff gesättigten Lösung (Abb. 5b), die bei der mit Argon gesättigten fehlt (Abb. 5a). Die katalytische Welle fehlte auch, wenn kein Katalysator auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert war<sup>[88]</sup>. Eigenartigerweise fehlt bei den unter Wasserstoff bei kleiner Scangeschwindigkeit durchgeführten RDE-Experimenten ein stationärer Stromfluß, d.h. die Strom/Spannungs-Kurve zeigt einen Peak und kein Plateau. (Man beachte die Ähnlichkeit dieser Verhaltensweise mit der bereits beschriebenen Verhaltensweise bei der Sauerstoffoxidation, Abschnitte 5.2 und 5.3.) Der Rückgang des Oxidationsstroms nach dem Plateau weist darauf hin, daß die Wasserstoffoxidation bei stärker positiven Potentialen schlechter abläuft. Dieses Phänomen ist strenggenommen eine Inaktivierung und nicht eine Zerstörung des Katalysators, denn bei nachfolgenden Scans erhält man einen identischen Kurvenverlauf. Der Rückgang des Oxidationsstroms bei positiveren Potentialen an der Elektrode deutet darauf hin, daß die Bindung von Wasserstoff nur innerhalb eines bestimmten Potentialbereichs erfolgt. Möglicherweise liegt der Katalysator bei positiven Potentialen in einer oxidierten Form vor, die den Wasserstoff nicht binden kann<sup>[88]</sup>.

Der Wasserstoffoxidationsstrom ist pH-abhängig. (Dies ähnelt wiederum der Situation bei der Diporphyrin-katalysierten

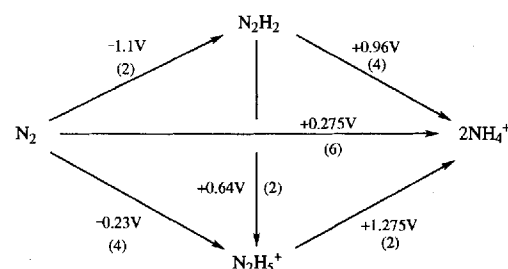
Sauerstoffreduktion; siehe Abschnitt 5.) Experimente, die in einem pH-Bereich von 10–13 unter sonst identischen Bedingungen durchgeführt wurden, zeigten, daß die Oxidationswelle mit abnehmendem pH-Wert zu positiverem Potential verschoben wird und die Intensität des Oxidationsstroms abnimmt, bis – bei einem pH-Wert von 10 – nahezu kein Oxidationsstrom mehr zu erkennen ist. Vermutlich kann der gebundene Wasserstoff nicht mehr deprotoniert werden, wenn der pH-Wert der Lösung unter 10 sinkt. Der Oxidationsstrom nimmt auch ab, wenn der pH-Wert der Lösung von 13 auf 14 steigt. Weiterhin wird der Oxidationsstrom unterdrückt, wenn man Lösungen bei pH 13 einmolar an KBr macht oder ihnen einen Tropfen Pyridin (<0.1 % v/v) zusetzt. Diese Versuche belegen, daß andere Liganden wie  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und Pyridin mit Wasserstoff um die Bindungsstelle konkurrieren<sup>[88]</sup>.

Obwohl der Mechanismus dieser Wasserstoffoxidation noch weitgehend unbekannt ist, lassen die obigen Experimente vermuten, daß die Bindung des Wasserstoffs an das Metall und die Deprotonierung wichtige Reaktionsschritte sind, die allerdings gegenläufig beeinflusst werden. Die Bindung des Wasserstoffs erfordert eine hohe Elektronendichte am Metall, damit die antibindenden Orbitale des Wasserstoffs besetzt werden. Dies macht den gebundenen Wasserstoff aber weniger sauer. Eine zu geringe Elektronenabgabe des Metalls an den Wasserstoff wiederum macht den Wasserstoffkomplex zu kurzlebig für eine Deprotonierung. Der zu hohe Hydridcharakter des gebundenen Wasserstoffs ist die Ursache dafür, daß  $[\text{Ru}_2(\text{DPB})(^*\text{Im})_2(\text{H}_2)]$  katalytisch nicht aktiv ist. Dieses Dilemma demonstriert die Gratwanderung, auf der man sich bei der Entwicklung derartiger Elektrokatalysatoren bewegt.

## 7. Die Umwandlung von molekularem Stickstoff und Stickstoffhydriden ineinander

### 7.1. Grundlagen

Molekularer Stickstoff ist vielleicht das Substrat, dessen elektrokatalytische Reduktion die größte Herausforderung darstellt. Um die erste  $\pi$ -Bindung der N-N-Dreifachbindung aufzubrechen, werden  $130 \text{ kcal mol}^{-1}$  benötigt, und das erste Ionisationspotential des  $\text{N}_2$ -Moleküls (15.6 eV) ähnelt dem von Argon<sup>[90]</sup>. In Schema 18 sind einige Mehrelektronen-Reaktionswege wiedergegeben, über die Stickstoff und Ammoniak miteinander verknüpft sind. Obwohl die ersten Elektronentransfers schwierig sind, ist die Thermodynamik der gesamten Vier- oder Sechselektronenreduktionen exergon. Wie im Fall der



Schema 18. Die Reduktion von Stickstoff zu Ammoniak.

Sauerstoffreduktion (Abschnitt 5.1) liegt der Schlüssel für ein erfolgreiches Katalysatordesign darin, Ein- oder Zweielektronentransfers zu vermeiden.

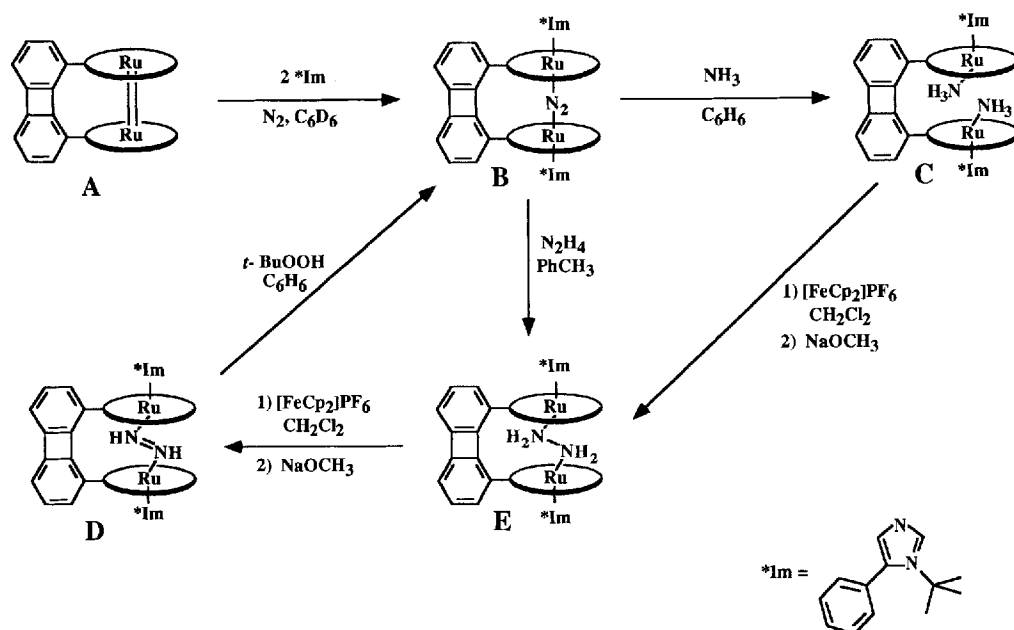
Bereits 1977 schlugen wir vor, cofaciale Metallodiporphyrine auch für die Elektoreduktion von molekularem Stickstoff einzusetzen<sup>[24]</sup>, doch der Fortschritt war hier sehr viel langsamer als bei der Entwicklung der Vierelektronenkatalysatoren für die Sauerstoffreduktion. Obwohl wir uns zu Anfang für frühe Übergangsmetalle und für bestimmte Heterodimetallkomplexe cofacialer Diporphyrine interessierten<sup>[91]</sup>, war unser erstes Zielmolekül wegen der bekannten  $N_2$ -Koordination an Rutheniumporphyrine<sup>[92]</sup> eine Bis(ruthenium)-Verbindung. Die begrenzte Reaktivität der bekannten Komplexe mit  $N_2$ -Brücke<sup>[93]</sup> ließ vermuten, daß ein Bis(ruthenium)diporphyrin als Elektrokatalysator nicht besonders geeignet wäre. Doch wir hofften, durch die Untersuchung der Bis(ruthenium)-Stickstoff-Komplexe und ihrer Hydridanaloge mehr darüber zu erfahren, welche Faktoren für die Entwicklung besserer Katalysatoren von Bedeutung sind. Auch wenn das eigentliche Ziel, die Elektoreduktion von Stickstoff zu Hydrazin (Vierelektronenreduktion) oder zu Ammoniak (Sechselektronenreduktion), bisher noch nicht erreicht worden ist, so fließen die Erkenntnisse aus diesen Lösungsstudien doch in die weiteren Versuche ein, einen geeigneten Reduktionskatalysator zu entwickeln.

## 7.2. Stabile Stickstoff- und Stickstoffhydridkomplexe

Der erste Schritt auf dem Weg zu Katalysatoren für die Elektoreduktion von Stickstoff war die Suche nach einem cofacialen Bis(ruthenium)diporphyrin, das eine ausreichende Stickstoffaffinität besitzt und Stickstoff zwischen den beiden Metallatomen bindet. Zunächst wurden Bis(ruthenium)-Komplexe von FTF4, DPB und DPA mit freien innenliegenden Koordinationsstellen

und Triphenylphosphanliganden an den außenliegenden Koordinationsstellen synthetisiert<sup>[91]</sup>. Obwohl diese Komplexe Hydrazin in ihrer Tasche binden, besitzen sie keine Affinität zu Stickstoff. Nach einigem Experimentieren fanden wir heraus, daß die Verwendung eines Stickstoff enthaltenden Liganden, 1-*tert*-Butyl-5-phenylimidazol, einen doppelt fünffach koordinierten Komplex mit nachweisbarer Stickstoffaffinität lieferte<sup>[94]</sup> (siehe Schema 19). Dieser  $N_2$ -Komplex,  $[(\mu-N_2)Ru_2(DPB)(Im^*)_2]$ , ist in der Tat wesentlich stabiler als die entsprechenden Ruthenium-Monoporphyrin- $N_2$ -Komplexe (möglicherweise wegen des Chelateffekts der beiden Metallzentren)<sup>[47]</sup>. Dieser Stickstoffkomplex ist vollständig charakterisiert worden<sup>[47]</sup> und scheint die Eigenschaften eines linearen, verbrückten Rutheniumkomplexes wie  $[Ru(NH_3)_5]_2N_2$  zu haben<sup>[93]</sup>. Daß das DPB-System diese Geometrie annehmen kann, war aufgrund seiner Größe nicht zu erwarten (siehe Abschnitt 3.3.4). Die Porphyrinringe müssen entweder eine beachtliche Flexibilität besitzen, und/oder die Metallzentren müssen aus der Ebene der Porphyrinringe heraustreten. Wegen der  $N_2$ -Brückenfunktion ist nicht zu erwarten, daß dieser Stickstoffkomplex einfach protoniert werden kann<sup>[47]</sup>. Es sind in der Tat sehr starke Säuren notwendig, um die Protonierung dieses Komplexes zu erreichen (siehe Abschnitt 7.4).

In der Hoffnung, mehr über die Anforderungen an einen geeigneten Katalysator für die Stickstoffreduktion zu erfahren, haben wir plausible Zweielektronen/Zweiprotonen-Zwischenprodukte, die während der Mehrelektronenreduktion auftreten könnten (Diazen-, Hydrazin- und Bis(ammin)-Komplexe), synthetisiert und charakterisiert<sup>[94]</sup>. Die dabei verwendeten Synthesewege sind in Schema 19 wiedergegeben. Die Entwicklung von Reaktionen zu oxidativen Umwandlungen zwischen diesen Spezies war mit einer detaillierten Untersuchung dieser Oxidationsreaktionen verbunden, um zu ermitteln, ob deren Ablauf Erkenntnisse im Hinblick auf katalytische Umwandlungen zwischen Stickstoff und Ammoniak liefern könnte.

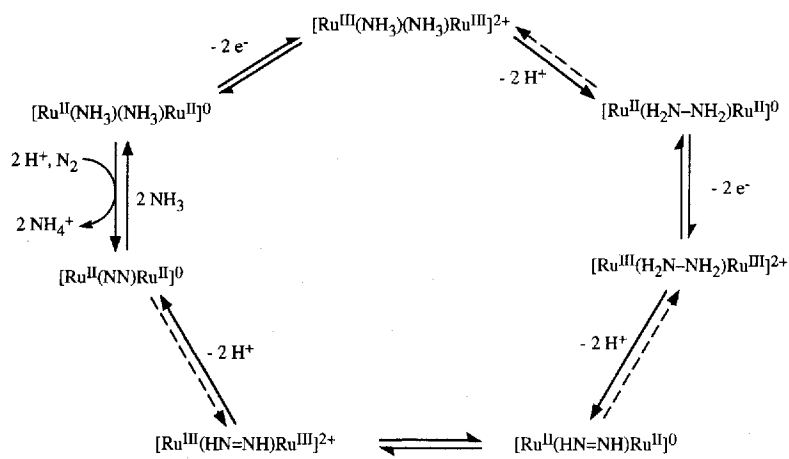


Schema 19. Reaktionen im System von Stickstoff- und Stickstoffhydridkomplexen von  $[Ru_2(DPB)]$ . A: Dimer mit Metall-Metall-Bindung,  $[Ru_2(DPB)]$ . B: Stickstoffkomplex,  $[(\mu-N_2)Ru_2(DPB)(Im^*)_2]$ . C: Bis(ammin)-Komplex,  $[(NH_3)_2Ru_2(DPB)(Im^*)_2]$ . D: Diazenkomplex,  $[(\mu-N_2H_4)Ru_2(DPB)(Im^*)_2]$ . E: Hydrazincomplex,  $[(\mu-N_2H_4)Ru_2(DPB)(Im^*)_2]$ .



### 7.3. Oxidative Umwandlungen und die Ammoniakoxidation

Bei der Oxidation des Bis(ammin)-Komplexes **C** mit *tert*-Butylhydroperoxid entstand nicht nur der Hydrazinkomplex **E**, sondern auch die Diazen- und Stickstoffkomplexe **D** bzw. **B**. Weitere elektrochemische und chemische Oxidationsmethoden, die entweder Atomtransferreagentien wie *tert*-Butylhydroperoxid oder eine Kombination aus einem Outer-sphere-Oxidationsreagens (Ferricenium) und einer Base verwendeten, wurden eingesetzt, um die Redox- und Säure/Base-Chemie eines jeden dieser Zweielektronen/Zweiprotonen-Schritte besser verstehen zu lernen. Alle diese Zwischenprodukte sind mittlerweile durch Oxidations-, Deprotonierungs- und Ligandenaustauschreaktionen miteinander verknüpft worden, so daß man einen Cyclus für die Ammoniakoxidation erstellen kann (Schema 20) und damit auch Einblicke in den umgekehrten Prozeß, die N<sub>2</sub>-Reduktion gewinnt.



Schema 20. Oxidations- (und Reduktions-)katalysecyclus für NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>. Die durchgezogenen Pfeile repräsentieren Reaktionsschritte, die bereits durchgeführt werden konnten.

Das Redoxpotential und der für eine Deprotonierung erforderliche Grenz-pK<sub>a</sub>-Wert der Base sind für jeden einzelnen Oxidationsschritt ermittelt worden<sup>[95]</sup>. Da der Bis(ammin)-Komplex **C** und der Hydrazinkomplex **E** im untersuchten pH-Bereich nicht vor der Oxidation deprotoniert werden konnten<sup>[95]</sup>, ist hier die Reihenfolge, in der die Abgabe von Elektronen und Protonen abläuft, bekannt. Es scheint, daß im betrachteten pH-Bereich (pH ≤ 16) bei allen Reaktionsschritten immer zuerst die Oxidation und anschließend erst die Deprotonierung erfolgt. Die Grenzwerte für das Potential und den pH-Wert in diesem Ammoniakoxidationscyclus werden durch die schwierigsten Oxidations- bzw. Deprotonierungsschritte festgelegt (+0.71 V gegen NHE für die zweite Oxidation des Diazenkomplexes und pK<sub>a</sub> ≈ 16 für die Deprotonierung des dikationischen Bis(ammin)-Komplexes); d.h. damit der Cyclus ablaufen kann, muß ein Potential von ≥ +0.71 V angelegt werden, und der pH-Wert der Lösung muß ≥ 16 sein.

Ein Schlüsselschritt, der nicht über den pH-Wert oder das Elektrodenpotential gesteuert werden kann, ist die Bildung der N-N-Bindung ([RuIII(NH<sub>3</sub>)(NH<sub>3</sub>)RuIII]<sup>2+</sup> ⇌ [RuII(NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)RuII]). Dieser thermisch kontrollierte Reaktionsschritt läuft während

der Oxidation schnell ab. Die Umkehrung dieses Reaktionsschritts, die endotherme N-N-Bindungsspaltung, verhindert aber wahrscheinlich denkbare Reduktionscyclen.

Eine mögliche kinetische Einschränkung für den Oxidationscyclus ist das Verdrängen des Produkts (Stickstoff) durch das Edukt (Ammoniak). Im neutralen Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup>-Komplex wird der Stickstoffligand nur sehr langsam gegen Ammoniak ausgetauscht, unter den für die Katalyse der Ammoniakoxidation erforderlichen Reaktionsbedingungen sollte der Komplex jedoch in der Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup>-Form vorliegen, aus der der Stickstoffligand sehr viel einfacher verdrängt wird<sup>[95]</sup>.

Versuche, die katalytische Ammoniakoxidation durch Adsorption des Stickstoffkomplexes auf EPG-Elektroden zu verfolgen, waren ohne Erfolg, da die nicht modifizierte EPG-Elektrode selbst schon ein brauchbarer Oxidationskatalysator ist. Künftige Forschungsarbeiten sind darauf gerichtet, diese Katalysatoren an weniger aktive Elektrodenmaterialien zu binden.

### 7.4. Überlegungen zu einem Katalysator für die Stickstoffreduktion

Unser ursprüngliches Ziel war die Entwicklung von Katalysatoren für die Stickstoffreduktion. Auf der Grundlage der in Abschnitt 7.3 beschriebenen Oxidationschemie können wir die Anforderungen an einen derartigen Katalysator definieren. Betrachtet man die Umkehrung jedes einzelnen Oxidationsschritts unter Berücksichtigung der mikroskopischen Reversibilität, so läßt sich voraussagen, daß bei den Reduktionen zunächst Protonen und erst dann Elektronen addiert werden. Es können auch die Grenzreaktionsbedingungen für die Stickstoffreduktion bestimmt werden (−0.22 V gegen NHE, um das Monokation des Diazenkomplexes zu reduzieren, und eine Säure, die stärker ist als Trifluoressigsäure, um den N<sub>2</sub>-Liganden zu protonieren). Wegen der offenbar notwendigen thermischen N-N-Bindungsspaltung (siehe Abschnitt 7.3)<sup>[95]</sup> ist es unwahrscheinlich, daß irgendein auf diesem System basierender Katalysator Stickstoff weiter als bis zum Hydrazinzwischenprodukt reduzieren kann<sup>[95]</sup>.

Um einen Katalysator, der Stickstoff zu Ammoniak reduzieren kann, zu entwickeln, muß möglicherweise zuerst ein anderer Reaktionsweg gefunden werden. Insbesondere sind vielleicht Metalle mit geringerer d-Elektronenzahl, die die Bildung von Metallnitriden begünstigen, erforderlich. Wir untersuchen zur Zeit cofacial Diporphyrine mit Übergangsmetallen, die in Nitrogenasen gefunden worden sind, z.B. Molybdän, Vanadium und Eisen.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Aus den Untersuchungen mit cofacialen Diporphyrinen als Katalysatoren für Mehrelektronen-Redoxreaktionen können einige allgemeine Prinzipien für das Katalysatordesign abgeleitet werden. Die synthetisierten cofacialen Diporphyrine liefern ein leistungsfähiges Gerüst für den Aufbau von strukturell fixierten Dimetallreaktionszentren. Die katalytischen Mehrelektronen-

transfers können in einzelne Schritte zerlegt werden, die in vielen Fällen unabhängig voneinander untersucht werden können. Darüber hinaus kann wegen der mikroskopischen Reversibilität auch der umgekehrte katalytische Prozeß analysiert werden, um Einblicke in den Vorwärtsprozeß zu gewinnen.

Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Koordination und der Reaktivität eines Substrats. Die chemischen Eigenschaften des Katalysator/Substrat-Komplexes sind deshalb möglicherweise von größerer Bedeutung als die Affinität des Katalysators zum Substrat. Beispielsweise führt die Koordination von  $O_2$  sofort zu einem teilweise reduzierten Substrat ( $O_2^-$ ). Umgekehrt macht die Koordination von  $H_2$  dieses stärker sauer, wodurch die Deprotonierung und die anschließende Oxidation erleichtert werden. Die Koordination von  $N_2$  durch bestimmte Metallkomplexe erhöht dessen Basizität, wodurch es einfacher protoniert und nachfolgend reduziert werden kann.

Die elektrochemischen Grenzen eines Reaktionsweges ergeben sich aus den höchsten Oxidations- oder Reduktionspotentialen, die für die katalytische Oxidation bzw. Reduktion erforderlich sind. So muß das Potential für die katalytische Reduktion von Sauerstoff negativer sein als das höchste Reduktionspotential der Einzelschritte. Legt man jedoch ein zu negatives Elektrodenpotential an, so ändert sich der Oxidationszustand des Katalysators, und die Katalysatoraktivität kann sich verringern. Ähnliche Potentialabhängigkeiten gelten auch für die Wasserstoffoxidation und die Stickstoffreduktion. *Diese molekularen Katalysatoren entfalten also ihre Aktivität nur in einem definierten Potentialbereich.*

Aus der Brønstedt-Acidität der Zwischenstufen lassen sich Voraussagen über die Grenzen des pH-Bereichs treffen. Hierfür ist die Wasserstoffoxidation ein gutes Beispiel. Bei dieser Oxidation muß der gebundene Wasserstoff deprotoniert werden, was bedeutet, daß der pH-Wert der Lösung ähnlich oder größer als der  $pK_a$ -Wert von gebundenem Wasserstoff sein muß. Wiederum werden für die Protonenreduktion, die Sauerstoffreduktion und die Stickstoffreduktion ähnliche Verhaltensweisen beobachtet.

Zusammengefaßt führen diese Beobachtungen zu einem besseren Verständnis des Grenzpotentials und pH-Bereichs für den gesamten elektrokatalytischen Prozeß. Am Grenzpotential für die Gesamtreaktion kann man erkennen, daß die meisten der Katalysatoren mit einer Überspannung arbeiten. Diese Tatsache führt zu einer wichtigen Einschränkung: *Tritt bei einem katalytischen System für einen Prozeß eine Überspannung auf, so ist es thermodynamisch unmöglich, daß dieser Katalysator – dem Gesetz der mikroskopischen Reversibilität folgend – auch den umgekehrten Prozeß katalysiert*, denn dann würde er bei einer „Unterspannung“ arbeiten. Alle hier besprochenen Katalysatoren zeigen eine Überspannung, d. h. die meisten erfolgreichen Elektrokatalysatoren werden eine Reaktion nur in einer Richtung katalysieren, für den umgekehrten Reaktionsweg müssen also andere oder modifizierte Katalysatoren gefunden werden.

Cofaciale Metallodiporphyrine sind als Katalysatoren offensichtlich am leistungsfähigsten, wenn sie fest mit der Elektrode verbunden sind. Dies läßt darauf schließen, daß ein schneller Elektronentransfer notwendig ist, damit die gewünschte elektrokatalytische Umsetzung schneller stattfindet als unerwünschte Nebenreaktionen ohne Elektronentransfer (wie Hydrolyse oder Dissoziation). In einem Fall zeigte ein Katalysator, der zunächst mit allen vier für die Reduktion von  $O_2$  benötigten Elektronen

beladen wurde, einen gewissen Anteil an Vierelektronenreaktion<sup>[79]</sup>. Dieses System erinnert an Enzyme wie Cytochrom-*c*-Oxidase, die nur dann wirksam sind, wenn alle vier Reduktionsäquivalente verfügbar sind.

Schließlich muß das Produkt einer elektrokatalytischen Umsetzung abspaltbar sein, damit es nicht die Fortsetzung des Katalysezyklus hemmt. So müssen die an Nitrogenasen gebildeten  $NH_3$ -Moleküle wieder durch Stickstoff ersetzt werden. Es ist erwähnenswert, daß dies in dem von uns untersuchten Bis(ruthenium)-System möglich ist.

Das zweite Metallatom (falls es erforderlich ist) kann unterschiedliche Aufgaben haben. Entweder sind beide Metallatome redoxaktiv (wie im Fall des Bis(cobalt)-Katalysators für die  $O_2$ -Reduktion), oder das zweite Metallatom dient als Lewis-Säure, die einerseits das Substrat und die Intermediate für die weitere Reduktion aktiviert und andererseits die Intermediate kinetisch stabilisiert, um unerwünschte Nebenreaktionen im Verlauf des Mehrelektronenprozesses zu vermeiden.

Die Untersuchung dieser Elektrokatalysatoren offenbart Ähnlichkeiten zwischen den Metallodiporphyrinkatalysatoren und den entsprechenden Enzymsystemen, obwohl sie jeweils strukturell verschieden sind. Ein Beispiel dafür ist die Überspannung an Cytochrom-*c*-Oxidase und die an den Vierelektronenkatalysatoren für die Sauerstoffreduktion (nach Korrektur für die unterschiedlichen pH-Werte). Offenbar müssen beide Systeme dieselbe thermodynamische Barriere unter Beteiligung von gebundenem Wasserstoffperoxid überwinden. Parallelen existieren auch zwischen dem  $H_2$ -oxidierenden System und Hydrogenasen. Es konnte gezeigt werden, daß der  $[Ru(OEP)]$ -Katalysator Wasserstoff für eine Deprotonierung aktiviert, die zu einem Hydrid mit ähnlicher Reaktivität wie in Hydrogenasen führt<sup>[86]</sup>.

Erstaunlicherweise produzieren Nitrogenasen bei der Stickstoff-Fixierung  $H_2$ . Das in Abschnitt 7 beschriebene cofaciale Bis(ruthenium)diporphyrin, das Stickstoff fest bindet, bildet auch einen stabilen  $H_2$ -Komplex, aus dem Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt werden kann. Es ist verlockend anzunehmen, daß in Nitrogenasen zunächst eine  $H^+$ -Reduktion abläuft und daß der dabei entstehende  $H_2$ -Komplex eine Koordinationsstelle für den eintretenden  $N_2$ -Liganden „reserviert“<sup>[11]</sup>.

Systematische Untersuchungen haben es uns möglich gemacht, Mehrelektronen-Redoxreaktionen in eine Reihe von Einzelschritten zu zerlegen. Viele der Probleme in diesen Einzelschritten sind noch nicht gelöst, aber genauer definiert worden. Nach Lösungen für die Probleme Überspannung und mangelnde Reversibilität wird immer noch intensiv gesucht. Die Untersuchungen beschränken sich nicht allein auf die in dieser Übersicht beschriebenen Reaktionen, sondern umfassen unter anderem auch die Methanaktivierung, die Wasseroxidation ( $2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2$ ) sowie die  $CO_2$ - und CO-Reduktion. Die Suche nach neuen und besseren Katalysatoren wird weiterhin von dem Wunsch getragen, verstehen zu lernen, wie die natürlich vorkommenden Enzyme derartige komplex scheinende Probleme relativ einfach zu lösen vermögen.

*Die in dieser Übersicht beschriebenen Ergebnisse entstanden in fruchtbarer Zusammenarbeit mit mehreren Arbeitsgruppen. Besonders wichtig war die Zusammenarbeit mit Fred Anson, Carl Koval, Richard Durand und Nate Lewis vom CalTech, mit Howard Tennent von Hercules Powder Co, mit Maurice L'Her und*

Yves LeMest von der Université de Bretagne Occidentale in Brest sowie mit Roger Guilard und Michel Angel Lopez von der Université de Bourgogne in Dijon. Für die in Stanford erhaltenen Ergebnisse gilt unser Dank der Kreativität und harten Arbeit einer Reihe von früheren Studenten und Mitarbeitern, die dem Literaturverzeichnis zu entnehmen sind. Mit die wichtigsten Beiträge zu diesen Projekten leisteten: Carmen Susanna Bencosme, Craig Barnes, Leng Leng Chng, Peter J. Denisevich, Eric Evitt, Michael Elliot, Matthew Ennis, Robert Gagne, Yunkyong Ha, Thomas R. Halbert, Neil Hendricks, Kimoon Kim, Yutaka Konai, Charles Leidner, Matthew Marrocco, Brian Miller, Lisa McElwee White, Kurt Meier, Bryan D. Miller, Eric Schmittou und Ben Tovrog. Wir danken Royce Murray (University of North Carolina) und Robert Hembre (University of Nebraska) für kritische Anmerkungen und Vorschläge sowie Hilary Arnold, Leng Leng Chng, H. T. Fish und David Tyvoll für Korrekturlesen. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und den National Institutes of Health gefördert.

Eingegangen am 6. September 1993 [A 23]  
Übersetzt von Dr. Sabine Töteberg-Kaulen, Odenthal

- [1] *Metalloproteins: Chemical Properties and Biological Effects* (Hrsg.: S. Otsuka, T. Yamanaka), Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- [2] J. Tan, J. A. Cowan, *Biochemistry* **1991**, *30*, 8910–8917.
- [3] M. W. W. Adams, L. E. Mortenson in *Molybdenum Enzymes* (Hrsg.: T. G. Spiro), Wiley-Interscience, New York, **1985**, S. 519–593.
- [4] M. Wikström, K. Krab, M. Saraste, *Cytochrome Oxidase: A Synthesis*, Academic Press, London, **1981**.
- [5] G. T. Babcock, M. Wikström, *Nature* **1992**, *356*, 301–309.
- [6] *Copper Proteins and Copper Enzymes, Vol. III* (Hrsg.: R. Lontie), CRC, Boca Raton, FL, USA, **1984**.
- [7] *The Biochemistry of Copper* (Hrsg.: J. Peisach, P. Aisen, W. E. Blumberg), Academic Press, New York, **1966**.
- [8] K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1179–1198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1153–1172.
- [9] R. Debus, *Biochem. Biophys. Acta* **1992**, *1102*, 269–352; *Manganese Redox Enzymes* (Hrsg.: V. Pecararo), VCH, New York, **1992**.
- [10] R. N. F. Thorneley, D. J. Lowe in *Molybdenum Enzymes* (Hrsg.: T. G. Spiro), Wiley-Interscience, New York, **1985**, S. 221–341.
- [11] B. K. Burgess, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1377–1406; W. Orme-Johnson, *Annu. Rev. Biophys. Chem.* **1985**, *14*, 419–459; E. I. Stiefel, H. Thomann, H. Jin, R. E. Bare, T. V. Morgan, S. J. N. Burgmayer, C. L. Coyle, *ACS Symp. Ser.* **1987**, *372*, 372–389; R. H. Burris, *J. Biol. Chem.* **1991**, *266*, 9339–9342; B. E. Smith, R. R. Eady, *Eur. J. Biochem.* **1992**, *205*, 1.
- [12] M. W. W. Adams, *Biochim. Biophys. Acta* **1990**, *1020*, 115–145; a) *The Bioinorganic Chemistry of Nickel* (Hrsg.: J. R. Lancaster, Jr.), VCH, New York, **1988**; b) R. Cammack, V. M. Fernandez, K. Schneider in [12a], S. 167–190; c) J. J. G. Moura, M. Teixeira, I. Moura, J. LeGall in [12a], S. 191–226; M. W. W. Adams, L. E. Mortenson, J. S. Chen, *Biochim. Biophys. Acta* **1981**, *594*, 105–176.
- [13] S. J. Lippard, *Science* **1993**, *261*, 699–700; K. D. Karlin, *ibid.* **1993**, *261*, 701–708.
- [14] B. G. Malmström, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1247–1260.
- [15] J. H. Klemme, *Arch. Mikrobiol.* **1968**, *64*, 29–42; K. Schneider, H. G. Schlegel, *ibid.* **1977**, *112*, 229–238.
- [16] M. M. Georgiadis, H. Komiya, P. Chakrabarti, D. Woo, J. J. Kornuc, D. C. Rees, *Science* **1992**, *257*, 1653–1659; J. Kim, D. C. Rees, *Nature* **1992**, *360*, 553–560.
- [17] W. M. Latimer, *Oxidation Potentials*, 2. Aufl., Prentice Hall, New York, **1952**, S. 29–37.
- [18] J. P. Collman, N. H. Hendricks, C. R. Leidner, E. Ngameni, M. L'Her, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 387–393.
- [19] H. R. Thirsk, J. A. Harrison in *A Guide to the Study of Electrode Kinetics*, Academic Press, New York, **1972**.
- [20] W. J. Albery, M. L. Hitchman, *Ring-Disc Electrodes*, Clarendon, Oxford, **1971**.
- [21] F. P. Schwarz, M. Gouterman, Z. Muljani, D. Dolphin, *Bioinorg. Chem.* **1972**, *2*, 1–32.
- [22] N. E. Kagan, *Brookhaven Symp. Biol.* **1976**, *28*, 371.
- [23] H. Ogoshi, H. Sugimoto, Z.-I. Yoshida, *Hukusokan Kagaku Toronkai Koen Yoshishu 8th 1975* **1975**, 239–243; *Chem. Abstr.* **1975**, *84*, 82897u.
- [24] J. P. Collman, C. M. Elliott, T. R. Halbert, B. S. Tovrog, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, *74*, 18–22.
- [25] H. Ogoshi, H. Sugimoto, Z.-I. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 169–172.
- [26] C. K. Chang, M.-S. Kuo, C.-B. Wang, *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, *14*, 943–945.
- [27] N. E. Kagan, D. Mauzerall, R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5484–5486.
- [28] C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5388–5390.
- [29] R. Guilard, M. A. Lopez, A. Tabard, P. Richard, C. Lecomte, S. Brandes, J. E. Hutchison, J. P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9877–9890.
- [30] C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 154–155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 164–165.
- [31] J. P. Collman, J. E. Hutchison, M. A. Lopez, A. Tabard, R. Guilard, W. K. Seok, J. A. Ibers, M. L'Her, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9869–9877.
- [32] J. P. Collman, C. S. Bencosme, C. E. Barnes, B. D. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2704–2710.
- [33] J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6027–6036.
- [34] M. H. Hatada, A. Tulinsky, C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7115–7116.
- [35] R. Karaman, S. Jeon, O. Almarsson, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4899–4905.
- [36] R. Karaman, A. Blasko, O. Almarsson, R. Arasasingham, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4889–4898.
- [37] Für eine ausführliche Liste cofacialer Diporphyrinliganden siehe B. C. Bookser, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4208–4218.
- [38] H. L. Anderson, C. A. Hunter, M. N. Meah, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5780–5789, zit. Lit.
- [39] Y. P. Myer, A. Pande in *The Porphyrins, Vol. III* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 286.
- [40] C. K. Chang, *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, *14*, 1285–1288.
- [41] S. S. Eaton, G. R. Eaton, C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3177–3184.
- [42] J. P. Collman, A. O. Chong, G. B. Jameson, R. T. Oakley, E. Rose, E. R. Schmittou, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 516–533.
- [43] J. P. Fillers, K. G. Ravichandran, I. Abdalmuhdi, A. Tulinsky, C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 417–424.
- [44] K. Kim, J. P. Collman, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4242–4246.
- [45] W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *64*, 1.
- [46] R. Karaman, O. Almarsson, A. Blasko, T. C. Bruice, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2169–2173.
- [47] J. P. Collman, J. E. Hutchison, M. A. Lopez, R. Guilard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8066–8073.
- [48] J. P. Collman, F. C. Anson, S. Bencosme, A. Chong, T. Collins, P. Denisevich, E. Evitt, T. Geiger, J. Ibers, G. Jameson, Y. Konai, C. Koval, K. Meier, R. Oakley, R. B. Pettman, E. Schmittou, J. Sessler in *Organic Synthesis Today and Tomorrow* (Hrsg.: B. M. Trost, C. R. Hutchinson), Pergamon, Oxford, **1981**, S. 29–45.
- [49] A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.* **1967**, *114*, 466–472.
- [50] J. P. Collman, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7847–7849.
- [51] *Standard Potentials in Aqueous Solution* (Hrsg.: A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan), Marcel Dekker, New York, **1985**.
- [52] J. Zagel, R. K. Sen, E. Yeager, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1977**, *83*, 207–213.
- [53] R. D. Jones, D. A. Summerville, F. Basolo, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 139–179.
- [54] Die O<sub>2</sub>-Bindung ist selbst eine Redoxreaktion, bei der das Metallatom eine Einelektronenoxidation und das Sauerstoffmolekül eine Einelektronenreduktion erfährt. Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen dem E<sub>1/2</sub>-Wert der Reduktion des Metallzentrums und dessen Affinität zu Sauerstoff: Niedrigere E<sub>1/2</sub>-Werte gehen mit größeren O<sub>2</sub>-Gleichgewichtsaffinitäten einher.
- [55] J. P. Collman, M. Marrocco, P. Denisevich, C. Koval, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1979**, *101*, 117–122.
- [56] C. K. Chang, H. Y. Liu, J. Abdalmuhdi, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2725–2726.
- [57] A. C. Riddiford, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* **1966**, *4*, 47–116.
- [58] R. R. Durand, Jr., C. S. Bencosme, J. P. Collman, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2710–2718.
- [59] J. P. Collman, F. C. Anson, C. E. Barnes, C. S. Bencosme, T. Geiger, E. R. Evitt, R. P. Kreh, K. Meier, R. B. Pettman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2694–2699.
- [60] J. P. Collman, N. H. Hendricks, K. Kim, C. S. Bencosme, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1537–1538.
- [61] H. Y. Liu, M. J. Weaver, C. B. Wang, C. K. Chang, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, *145*, 439–447.
- [62] H. Y. Liu, I. Abdalmuhdi, C. K. Chang, F. C. Anson, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 665–670.
- [63] C. L. Ni, I. Abdalmuhdi, C. K. Chang, F. C. Anson, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1158–1166.
- [64] C. Shi, F. C. Anson, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5078–5083.
- [65] Die RRDE kann geeicht werden, indem ein gutfunktionierendes Redoxsystem (z.B. Ferri/Ferrocyanid) an der Scheibe oxidiert und am Ring wieder reduziert wird.
- [66] T. Geiger, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7489–7496.
- [67] V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1962**.

- [68] J. Koutecký, V. G. Levich, *Zh. Fizi. Khim.* **1958**, 32, 1565–1575.
- [69] A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 4057–4059.
- [70] R. R. Durand, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1982**, 134, 273–289.
- [71] Y. Le Mest, M. L'Her, J. Courtot-Coupez, J. P. Collman, E. R. Evitt, C. S. Bencosme, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1286–1287.
- [72] Y. Le Mest, M. L'Her, J. P. Collman, N. H. Hendricks, L. McElwee-White, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 533–535.
- [73] E. Ngameni, Y. Le Mest, M. L'Her, J. P. Collman, N. H. Hendricks, K. Kim, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, 220, 247–257.
- [74] C. K. Chang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 800–801.
- [75] L. M. Proniewicz, J. Odo, J. Goral, C. K. Chang, K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2105–2110.
- [76] B. R. Puri, *Chem. Phys. Carbon* **1970**, 6, 191–282.
- [77] C. Shi, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9564–9570.
- [78] B. Steiger, C. Shi, F. C. Anson, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2107–2113.
- [79] Y. Naruta, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3595–3597.
- [80] R. M. Kellett, T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2373–2377; 2378–2382.
- [81] P. Connolly, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2684–2688; T.-H. Chao, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 129–133.
- [82] T. E. Bitterwolf, A. C. Ling, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 57, C15–C18; *ibid.* **1981**, 215, 77–86; T. E. Bitterwolf, *ibid.* **1983**, 252, 305–316; T. E. Bitterwolf, W. C. Spink, M. D. Rausch, *ibid.* **1989**, 363, 189–195.
- [83] U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzari, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5381–5382.
- [84] J. P. Collman, P. S. Wagenknecht, N. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5665–5673.
- [85] J. P. Collman, Y. Ha, P. S. Wagenknecht, M. A. Lopez, R. Guilard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9080–9088.
- [86] J. P. Collman, P. S. Wagenknecht, R. T. Hembre, N. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1294–1295.
- [87] J. P. Collman, J. E. Hutchison, P. S. Wagenknecht, N. S. Lewis, M. A. Lopez, R. Guilard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8206–8208.
- [88] J. P. Collman, P. S. Wagenknecht, J. E. Hutchison, N. S. Lewis, M. A. Lopez, R. Guilard, M. L'Her, A. A. Bothner-By, P. K. Mishra, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5654–5664.
- [89] G. D. Venburg, Dissertation, Stanford University, **1990**.
- [90] G. J. Leigh in *The Chemistry and Biochemistry of Dinitrogen Fixation* (Hrsg.: J. R. Postgate), Plenum, London, **1971**, S. 19–56.
- [91] J. P. Collman, K. Kim, C. R. Leidner, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1152–1157.
- [92] B. R. James, S. R. Mikkelsen, T. W. Leung, G. M. Williams, R. Wong, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 85, 209–213; C. Shista, M. J. Camenzind, B. R. James, D. Dolphin, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1181–1182; J. P. Collman, J. I. Brauman, J. P. Fitzgerald, J. W. Sparapany, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3486–3495; B. R. James, A. W. Addison, M. Cairns, D. Dolphin, N. P. Farrell, D. R. Paulson, S. Walker in *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis, Vol. 3* (Hrsg.: M. Tsutsui), Plenum, New York, **1979**, S. 751–752; M. J. Camenzind, B. R. James, D. Dolphin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1137–1139; M. J. Camenzind, B. R. James, D. Dolphin, J. W. Sparapany, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3054–3057.
- [93] I. M. Treitel, M. T. Flood, R. E. Marsh, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6512–6513; J. Chatt, A. B. Nikolsky, R. L. Richards, J. R. Sanders, *Chem. Commun.* **1969**, 154–155.
- [94] J. P. Collman, J. E. Hutchison, M. A. Lopez, R. Guilard, R. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2794–2796.
- [95] J. P. Collman, J. E. Hutchison, M. S. Ennis, M. A. Lopez, R. Guilard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8074–8080.