

Ein supramolekularer Photokatalysator zur Erzeugung von Wasserstoff und zur selektiven Hydrierung von Tolan^{**}

Sven Rau,* Bernhard Schäfer, Dieter Gleich,
Ernst Anders, Manfred Rudolph, Manfred Friedrich,
Helmar Görts, William Henry und Johannes G. Vos

Ein essenzieller Teilprozess der Photosynthese besteht aus dem durch Licht getriebenen Elektronentransfer vom Special-Pair-Chromophor zum primären Acceptor und der schnellen Weiterverwendung der Elektronen im ladungsgrenzen Zustand zur Reduktion von Substraten. Die erfolgreiche Übertragung dieses Prinzips auf künstliche Systeme hat zur Entwicklung von katalytischen Mehrkomponentensystemen für die photokatalytische CO_2 -Reduktion^[1] oder für die Gewinnung von Wasserstoff geführt.^[2] In diesen Anordnungen werden photoredoxaktive Metallkomplexe und separate Redoxkatalysatoren genutzt, um den notwendigen gerichteten photoinduzierten Elektronentransfer zu ermöglichen.

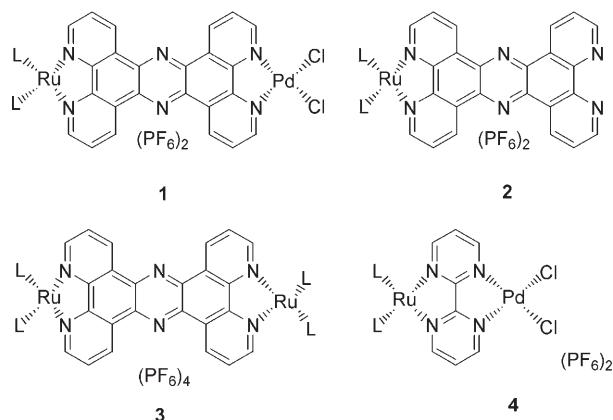
Grätzel et al. konnten bereits früh zeigen, dass heterogene Photokatalysatorsysteme zur Generierung von Wasserstoff verwendet werden können,^[3] und Currao et al. gelang es, photochemisch Wasser zu spalten^[4] – und zwar in einem System aus einer photoaktiven Silber/Silberchlorid-Anode und einer als Kathode fungierenden Siliciumsolarzelle. In derartigen heterogenen Systemen sind jedoch die Elektronentransferprozesse von vielen Grenzflächenparametern abhängig und daher schwierig zu beeinflussen. Ebenfalls bekannt sind homogene Systeme aus einem photoaktiven Ru- oder Ir-Komplex und einem Elektronenrelais aus Co- oder Pd-Komplexen,^[5] die in intermolekularen Reaktionen H_2

generieren. Ihre Wirksamkeit ist jedoch durch die relative Kurzlebigkeit der reduzierten Photokatalysatoren eingeschränkt.

In einem *intramolekularen* Photokatalysator ist es hingegen besser möglich, durch Feineinstellung der physikalischen Eigenschaften und der Orientierung der molekularen Komponenten einen gerichteten Photoelektronentransfer zu steuern. Wenn es außerdem gelänge, Ladungsrekombinationsprozesse so zu verlangsamen, dass die generierten Photoelektronen relativ schnell zur Reduktion von Substraten genutzt werden, könnten effiziente photokatalytische Reaktionen in Reichweite rücken.

Wir beschreiben hier mit Komplex **1** den ersten supramolekularen Photokatalysator, der zu einer solchen effizienten Photokatalyse in der Lage ist.^[6] Er katalysiert unter milden Bedingungen (25 °C, Bestrahlung bei 470 nm) in homogener Lösung wahlweise die photokatalytische Wasserstofferzeugung oder die selektive Hydrierung von Tolan (Diphenylacetylen) zu *cis*-Stilben, ohne dass hierfür Wasserstoff benötigt wird.

Als neuer Photokatalysator kommt ein Ru-Pd-Heterodimetallkomplex zum Einsatz, der aus folgenden drei Komponenten besteht (Schema 1, **1**):



Schema 1. Für katalytische Untersuchungen verwendete Komplexe **1**–**4**; $L = 4,4'$ -Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin.

- einem terminalen photoaktiven Ruthenium(II)-Fragment, das bekanntermaßen als Lichtsammler fungiert,^[7]
- einer $\{\text{PdCl}_2\}$ -Einheit, die am anderen Ende des Komplexes koordiniert und katalytische Aktivität zeigt,
- einem Verbindungsstück (Tetrapyridophenazin, TPPHZ), das beide Metallzentren durch ein konjugiertes reduzierbares π -Elektronensystem miteinander verknüpft.^[8]

Komplex **1** wurde – wie auch **2**–**4** in Schema 1 – in hohen Ausbeuten isoliert und umfassend charakterisiert.

Zur Reduktion des beim Photoelektronentransfer entstandenen Ru^{III} wird Triethylamin (TEA) verwendet.^[9] Aus Tabelle 1 geht hervor, dass in der Dunkelreaktion keine katalytische Wasserstoffentwicklung beobachtet wird (Tabelle 1, Nr. 6) und bei Bestrahlung nur der Heterodimetallkomplex **1** katalytisch aktiv ist (Tabelle 1, Nr. 1–5), während der Pd-freie Komplex **2** und der Ru-Zweikernkomplex **3**

[*] Dr. S. Rau, Dr. B. Schäfer, Dr. M. Rudolph, Dr. M. Friedrich, Dr. H. Görts
IAAC FSU Jena
Lessingstraße 8, 07743 Jena (Deutschland)
Fax: (+49) 364-194-8102
E-Mail: sven.rau@uni-jena.de
Dr. D. Gleich, Prof. Dr. E. Anders
IOMC FSU Jena
Humboldtstraße 10, 07743 Jena (Deutschland)
W. Henry, Prof. Dr. J. G. Vos
National Centre for Sensor Research
School of Chemical Sciences
Dublin City University
Dublin 9 (Irland)

[**] Wir danken Prof. D. Walther, Jena, für Unterstützung und Inspiration und den Gutachtern für hilfreiche Kommentare. Die Arbeit wurde durch die DFG (SFB 436) und Enterprise Ireland SC20030074 finanziell unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Tabelle 1: Untersuchungen zur photokatalytischen Entwicklung von Wasserstoff und Hydrierung von Tolan in Gegenwart von TEA bei 25 °C.^[a]

Nr.	Verb.	c_{Tolan} [mol L ⁻¹]	c_{TEA} [mol L ⁻¹]	c_{TBACl} [mol L ⁻¹]	$t_{\text{Bestr.}}$ [min] (470 nm)	TON für H_2 ^[b]	TON für Stilben ^[c]	TOF
1	1	–	0.00086	0	120	0.15	–	65
2	1	–	0.0086	0	120	1.45	–	628
3	1	–	0.086	0	120	2.25	–	975
4	1	–	0.86	0	120	3.6	–	1560
5	1	–	2.08	0	1750	56.4	–	1676
6 ^[d]	1	–	2.04	0	0	0	–	0
7	1	–	0	0	360	0	–	0
8	1	–	0.16	0.16	150	0.04	–	1.4
9	2	–	2.08	0	1550	0.56	–	1.9
10	3	–	2.08	0	1550	0.56	–	1.9
11	4	–	2.08	0	1550	0	–	0
12	1	0.026	3.6	0	6960	0	63	471
13	2	0.026	3.6	0	6960	0	0	0
14 ^[e]	1	0.026	3.6	0	0	0	0	0
15 ^[e]	1	0.026	0	0	0	485	4203 ^[e]	

[a] Reaktionsbedingungen: $c_{\text{Komplex}} = 5.2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, Solvens: Acetonitril, TBACl = Tetrabutylammoniumchlorid, TON [mol Produkt mol⁻¹ Katalysator], TOF [nmol Produkt min⁻¹]. [b] TON bestimmt durch GC-Analyse der Produkte mit N₂-Trägergas. [c] Bestimmt durch GC oder GC-MS-Analyse der Produkte.

[d] Probe ohne Bestrahlung nach 360 min. [e] Probe ohne Bestrahlung nach 6000 min.

keine Photokatalysatoren sind und nur sehr geringe Mengen an H₂ bilden (TON = 0.56; Tabelle 1, Nr. 9 und 10). Auch der Ersatz des TPPHZ-Brückenliganden durch Bipyrimidin in Komplex **4** führt zum Verlust der katalytischen Aktivität (Tabelle 1, Nr. 11). Dies zeigt, dass alle drei Teilelemente in **1** für die Katalyse wesentlich sind. Mit **1** können Umsatzzahlen von 56 mol Wasserstoff pro mol Katalysator erreicht werden.

Aus Tabelle 1 ist auch ersichtlich, dass die Menge des photokatalytisch gebildeten Wasserstoffs stark von der TEA-Konzentration und der Bestrahlungsdauer abhängt (Tabelle 1, Nr. 1–5) und dass Chloridionen inhibierend wirken (Tabelle 1, Nr. 8). Eine detaillierte Analyse des Verlaufs der Wasserstoffbildung zeigt eine relativ stetige Zunahme der gebildeten Menge an H₂, die nach 1200 min abflacht. Nach ca. 1800 min wird kein weiterer Wasserstoff gebildet.^[10] Die Geschwindigkeit der Wasserstoffbildung steigt zunächst mit steigender TEA-Konzentration (Tabelle 1, Nr. 1–4) und wird ab einer Konzentration von 0.86 mol L⁻¹ relativ unabhängig davon (ca. 1600 nmol min⁻¹ in Tabelle 1, Nr. 4 und 5).

Komplex **1** kann unter den Bedingungen, unter denen photokatalytisch Wasserstoff generiert wird, auch die selektive Reduktion von Tolan zu *cis*-Stilben katalysieren. Dabei werden ebenfalls Umsatzzahlen von über 50 erreicht, ohne dass H₂ zusätzlich entwickelt wird (Tabelle 1, Nr. 12). Die ausschließliche Bildung des *cis*-Isomers und die Inaktivität des palladiumfreien Komplexes **2** (Tabelle 1, Nr. 13) lassen darauf schließen, dass die Reduktion des Alkins am Palladiumzentrum erfolgt. Da **1** ohne Bestrahlung inaktiv ist (Tabelle 1, Nr. 14), ist die Tolanreduktion („ohne Wasserstoff“) also eine photokatalytische Umsetzung. **1** ist auch als einziger der genannten Komplexe in der Lage, ohne Bestrahlung und TEA unter Zugabe von Wasserstoff Tolan zu *cis*-Stilben zu reduzieren (Tabelle 1, Nr. 15). Auch dies bestätigt, dass Palladium das Katalysatorzentrum ist.

Um weitere Hinweise auf den Ablauf der katalytischen Reaktion zu erhalten, wurden außer photophysikalischen und

elektrochemischen Messungen (Tabelle 2) auch EPR- und NMR- sowie theoretische Untersuchungen durchgeführt, mit deren Hilfe die Rolle des Palladiumzentrums und des Brückenliganden näher charakterisiert werden sollte.

Von TPPHZ-Komplexen ist bekannt, dass die elektronische Kopplung zwischen den Bipyridin-M-Koordinationssphären und dem zentralen Phenazinring schwach ist und der ³MLCT-Zustand (MLCT = Metall-Ligand-Charge-Transfer), der auf dem Phenazinring lokalisiert ist, ein benachbartes Metallzentrum reduzieren kann.^[8] Bei unseren Photo-EPR-Untersuchungen wurde bei Bestrahlung von **1–3** (in CH₃CN/TEA-Mischungen bei 436 nm) in der EPR-Messzelle ein Signal detektiert, das einem auf dem Phenazinring lokalisierten Radikalanion zugeordnet werden kann, wie der Vergleich mit elektrochemisch generierten Daten von

Tabelle 2: Photophysikalische Daten und Redoxpotentiale von **1–3**.

	$\lambda_{\text{max,abs.}}$ [nm] ^[a]	$\lambda_{\text{max,em.}}$ [nm] ^[a]	τ_{aer} [ns] ^[b]	E_{red} [V] ^[c]
1	445	650 ^[d]	27	-0.59, -0.78, ^[e] -1.05, -1.24, -1.39
2	445	638	154	-0.61, -1.08, -1.30, -1.48, -1.76
3	445	652 ^[d]	27/130	-0.33, -1.05, -1.24, -1.48

[a] 293 K, CH₃CN. [b] τ_{aer} = Lebensdauer des angeregten Zustands in O₂-gesättigtem Lösungsmittel. [c] In CH₃CN gegen Ag/AgCl (Fc/Fc⁺ = 0.83 V). [d] Sehr schwach. [e] Peakpotential der irreversiblen Pd-Reduktion; $E_{\text{ox}}(\text{Ru})[\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}] = 1.6$ V.

Kaim et al. offenbarten.^[11] Cyclovoltammetrische Messungen an **1** belegen, dass die Reduktion des Phenazins (−0.59 V) bei sehr ähnlichen Potentialen erfolgt wie die irreversible Reduktion von Pd^{II} (Peakpotential −0.78 V), während die Bipyridin-Liganden bei negativeren Potentialen zwischen −1.05 und −1.39 V reduziert werden.

¹H-NMR-spektroskopische Messungen belegen, dass bei **1** die Signale von Protonen, die sich in direkter Nachbarschaft zum Pd-Zentrum befinden, während der Bestrahlung nahezu unverändert bleiben (9.26 statt 9.20 ppm), d.h., das Palladiumatom bleibt während der Bestrahlung koordiniert und wird nicht freigesetzt. Einen weiteren Beleg dafür liefert auch die Photoreaktion von **1**/Triethylamin in Gegenwart von Cyclohexen. Cyclohexen wird unter diesen Bedingungen nicht hydriert – anders als bei der Reaktion mit kolloidalem Palladium, das Cyclohexen katalytisch zu Cyclohexan hydriert.^[12]

Um zusätzliche Informationen über die Lage des angeregten Zustands und des Radikalanions im photoreduzierten Komplex **1** zu erhalten, wurden auf Basis der Einkristallstrukturanalysen von **2** und **3** (Abbildung 1) vereinfachte Modelle (**M1** und **M2**) ohne *tert*-Butylgruppen an den Bipyridin-Liganden mit DFT-Methoden untersucht.^[13]

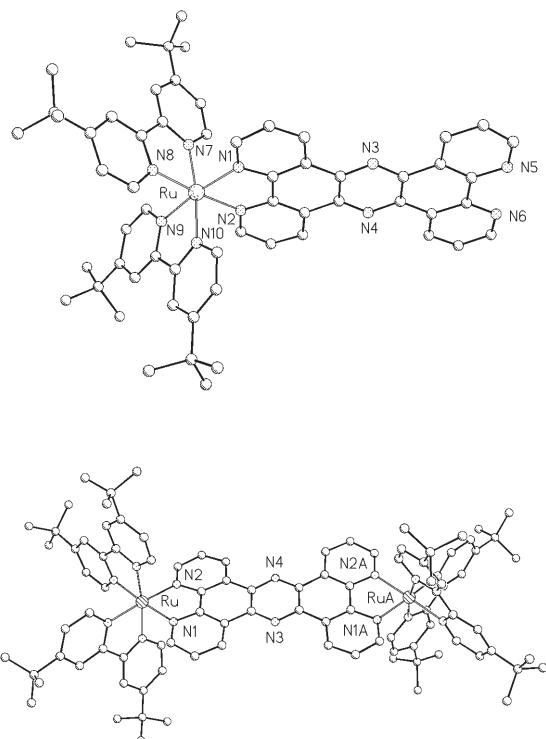


Abbildung 1. Festkörperstrukturen von **2** (oben) und **3** (unten).

Die energieminierte Struktur von **M2** stimmt sehr gut mit der Festkörperstruktur von **2** überein.^[10] Die Koordination des $\{PdCl_2\}$ -Fragments (**M1**) führt zu keiner nennenswerten Veränderung der Strukturparameter. In beiden Modellverbindungen sind erwartungsgemäß das HOMO am Rutheniumzentrum und das LUMO auf dem Pyrazinring des Brückenliganden zentriert. Der reduzierte Zustand wurde für **M1** und **M2** simuliert, indem die Gesamtladung um eins verringert wurde. Die SOMOs in beiden Modellsystemen befinden sich ebenfalls auf dem Pyrazinring und entsprechen dem LUMO des jeweiligen Ausgangskomplexes – in exzelter Übereinstimmung mit den Befunden aus den EPR- und Emissionsspektren (Abbildung 2a,b).

Da Chloridionen die Generierung von Wasserstoff mit **1** inhibieren, wurde am reduzierten Modellkomplex **M1** ein Chloridion vom Palladiumzentrum entfernt und die Struktur erneut energieminiert (**M1D**). Die Rechnung zeigt, dass nunmehr das SOMO auf das Pd-Zentrum verlagert wird (Abbildung 2c^[13]) und das photoredoxaktive Ru^{II} -TPPHZ-Fragment regeneriert wird, das nun erneut eine Photoreduktion mit TEA eingehen kann.

Die experimentellen und theoretischen Befunde weisen darauf hin, dass **1** während des Katalysezyklus zwei Elektronen auf die Substrate überträgt. Mögliche Teilschritte könnten dann sein: die zweifache Photoreduktion von **1** durch Et_3N gemäß Gleichung (1) (vgl. Lit. [9]) sowie die nachfolgende Reduktion der in Gleichung (1) gebildeten Protonen am Pd-Zentrum entsprechend Gleichung (2). In Gegenwart von Tolan erfolgt nach dem durch Licht aktivierten Teilschritt [Gl. (1)] die Reduktion des Alkins gemäß Gleichung (3).

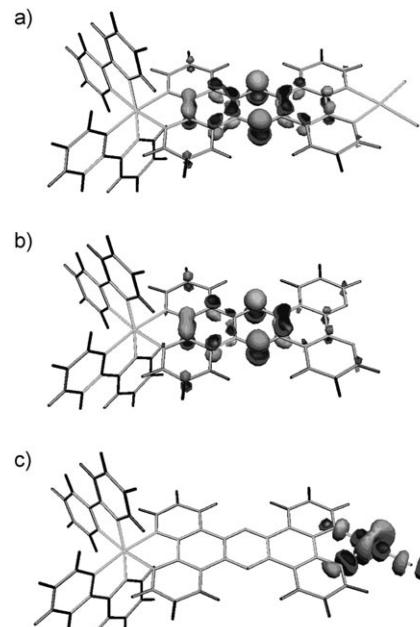
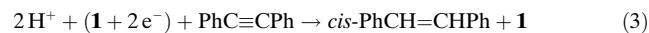
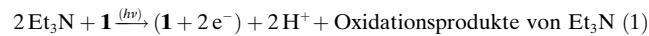


Abbildung 2. SOMO von a) **M1**, b) **M2**, c) nach der Chloridabspaltung (**M1D**).



Dabei gehen wir gegenwärtig von der Vorstellung aus, dass nach dem ersten Photoelektronentransferschritt und der Bildung des Ru^{III} -Phenazin⁽⁻⁾-Pd^{II}-Radikals Ru^{III} in bekannter Weise durch TEA wieder zu Ru^{II} reduziert wird. Nach Chloridionenabspaltung von Pd^{II} erfolgt ein Elektronentransfer von der Phenazin⁽⁻⁾-Einheit zum Pd^{II} -Zentrum unter Bildung von Pd^I . Eine erneute Abfolge dieser Schritte führt zur Speicherung von zwei Elektronen im Molekül, die anschließend die aus dem oxidierten TEA stammenden Protonen^[9] reduzieren. Alternativ kann auch das Produkt der Triethylaminphotooxidation nach Protonenabspaltung ein weiteres Elektron an den einfach reduzierten Katalysator abgeben.^[14] Derzeit sind wir noch nicht in der Lage, zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden. Ist Tolan in der Lösung vorhanden, wird es schnell reduziert. Das Pd-Zentrum ist somit in beiden Katalysen Elektronenspeicher und reaktives Zentrum.

Der hier vorgestellte Katalysator bietet noch zahlreiche Möglichkeiten, die Katalyseeffizienz zu erhöhen, z.B. durch Justierung des HOMO/LUMO-Unterschieds im Brückenligand-Metall-Fragment mittels Derivatisierung des Brückenliganden oder durch Einbau anderer Metalle an der Peripherie sowie durch Variation der koordinierten Anionen. Des Weiteren könnte die Fixierung dieser mehrkernigen Metallkomplexe auf TiO_2 -Oberflächen sowohl die Richtung als auch die Kinetik des photoinduzierten Elektronentransfers beeinflussen. Diese Untersuchungen werden auch einen genaueren Einblick in den Reaktionszyklus ermöglichen und gegeben-

nenfalls zu neuen photokatalytischen Reaktionen mit anderen Substraten führen.

Eingegangen am 9. Februar 2006,
veränderte Fassung am 26. April 2006
Online veröffentlicht am 24. Juli 2006

Stichwörter: Homogene Katalyse · Palladium · Ruthenium · Supramolekulare Chemie · Wasserstoff

-
- [1] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 536.
 - [2] J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Nouv. J. Chim.* **1977**, 1, 449.
 - [3] K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 2720.
 - [4] A. Currao, V. R. Reddy, M. K. van Veen, R. E. I. Schropp, G. Calzaferri, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, 3, 1017, zit. Lit.
 - [5] J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7502–7510; J. R. Fisher, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 809–813.
 - [6] Nach dem Einreichen dieser Arbeit erschien eine Arbeit von Sakai et al. (Online-Veröffentlichungsdatum 28. März 2006), die einen Ruthenium-Platin-Heterodimetallkatalysator beschreibt, der photokatalytisch H_2 mit einer Umsatzzahl von 2.4 bilden kann: H. Ozawa, M. Haga, K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4926–4927.
 - [7] B. Dietzek, W. Kiefer, J. Blumhoff, L. Böttcher, S. Rau, D. Walther, U. Uhlemann, M. Schmitt, J. Popp, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5105.
 - [8] C. Chiorboli, M. A. J. Rodgers, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 483–491.
 - [9] R. Konduri, H. Ye, F. M. MacDonnell, S. Serroni, S. Campagna, K. Rajeshwar, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3185–3187.
 - [10] Siehe Hintergrundinformationen.
 - [11] J. Fees, W. Kaim, M. Moscherosch, W. Matheis, J. Klíma, M. Krejčík, S. Záliš, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 166–174.
 - [12] M. W. van Laren, C. J. Elsevier *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3926–3928; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3715–3717.
 - [13] a) Alle Rechnungen (Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch et al.)^[Za] wurden ohne Symmetriebeschränkungen mit dem Hybridfunktional B3LYP^[Zb] durchgeführt. Ru und Pd wurden durch quasi-relativistische effektive Kernpotentiale („small core“) beschrieben.^[Zc] Niveau I: Standard-Basisatz 6-311G-(d,p) (implementiert in Gaussian 03) für H, C, N und Cl;^[Zd] Niveau II: Basisatz 6-311G(d,p), Lösungsmittel Acetonitril (CPCM-Modell^[Ze]). ([Za–Ze] siehe Hintergrundinformationen.)
 - [14] Wir danken dem Gutachter für den Hinweis auf diese wichtige mechanistische Variante.