

Publizierbarer Endbericht für das Projekt 818824, Titel: „Photo-Wasserstoff – Biomimetische künstliche Photosynthese zur Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser“

1. Einleitung

Aufgabenstellung:

Wasserstoff könnte der Energieträger der Zukunft werden [1]. Dies hat vor allem damit zu tun, dass bei seiner Verbrennung nur Wasser entsteht. Alle anderen kohlenstoffhaltigen Energieträger wie Methan oder Methanol produzieren bei der Energiegewinnung Kohlendioxid. Dieses Treibhausgas führt zur Erderwärmung, die wenn sie zu schnell kommt eine globale Katastrophe auslösen könnte. Das Argument, dass Wasser ja auch ein Treibhausgas sei, stimmt deshalb nicht, weil das Gesamtvorkommen von Wasser auf der Erde seit Jahrmilliarden konstant ist. Sein natürliches Gleichgewicht hängt dabei lediglich von der Temperatur ab. Der große Unterschied z.B. zu Kohlendioxid besteht darin, dass Kohlenstoff in gebundener Form (Kohle, Erdöl, Erdgas) vorkommt und erst bei seiner Verbrennung in die Atmosphäre entweicht.

Trotzdem tritt bei der Verwendung von Wasserstoff als Energieträger ein schwieriges Problem auf, denn Wasserstoff ist kein Rohstoff, der abgebaut werden könnte [2]. Herkömmliche Methoden, um Wasserstoff herzustellen, sind vor allem die Elektrolyse von Wasser und die Verwendung fossiler Kohlenwasserstoffverbindungen. Zweifellos stellt die Elektrolyse eine Möglichkeit dar, Spitzenstrom zu speichern, eine neue Methode zur Energiegewinnung ist sie aber nicht. Bei den Kohlenwasserstoffverbindungen bleibt die Abhängigkeit von Erdöl und Erdgas bestehen. Auch bei Verwendung von Methanol als Rohstoff für Wasserstoff müssten zuerst riesige Mengen Methanol hergestellt werden.

Im Bereich der Anorganischen Chemie bietet sich zur Lösung dieses Problems die „künstliche Photosynthese“ an, wobei der Zugang dazu interdisziplinär sein sollte. Es ist kein Wunder, dass ausgerechnet dieses Thema zu einem der meist gelesenen Artikel in der weltweit besten Zeitschrift für Anorganische Chemie geführt hat [3]. Mit Hilfe von Sonnenlicht wird dabei formal Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten. Idealerweise sollten keine Nebenprodukte entstehen, um die Umweltverträglichkeit zu gewährleisten. Es soll betont werden, dass die „künstliche Photosynthese“ nicht unbedingt die „natürliche Photosynthese“ perfekt nachahmen muss. So könnte z.B. der schwierige 4-Elektronenschritt der Wasseroxidation vereinfacht werden, indem der Elektronentransfer nur bis zur Peroxidstufe führt [4]. Um lediglich Wasserstoff zu gewinnen, könnte die Sauerstoffproduktion durch Zugabe von Donormolekülen auch vollständig unterdrückt werden. Diese Donormoleküle können Naturprodukte sein und auf diese Weise kostengünstig zum Einsatz kommen. Wichtig ist an dieser Stelle festzuhalten, dass bei der Verbrennung von Wasserstoff wieder nur Wasser entsteht und so der Kreislauf geschlossen wird. Es muss aber klar gesagt werden, dass die „künstliche Photosynthese“ eine „Benchmark“ besitzt, die

bei ca. 10% Energieumwandlung liegt. Erst dann könnte sie verglichen mit anderen Energiequellen konkurrenzfähig werden.

Schwerpunkte des Projektes

Die Synthese des Liganden dppbd konnte, wie im Zeitplan vorgesehen, gelöst werden. Somit stehen jetzt drei verschiedene bis(bidentate) Tetraphosphinliganden zur Verfügung, die für die Herstellung supramolekularer Systeme zur Wasserspaltung geeignet sind. Hier galt es zunächst einmal zu zeigen, dass die von uns entwickelten Systeme überhaupt aktiv sind i.b. auf die photochemische Wasserspaltung. Dieses Ziel konnte eindrucksvoll erreicht werden, da die entsprechende Arbeit auf Einladung der Royal Society of Chemistry in einer thematischen Ausgabe erschien [5].

Im Laufe des Projektes stellte sich heraus, dass Cu(I) eine sehr wichtige Rolle als Chromophor übernehmen könnte. Der Vorteil von Cu(I) als Chromophor liegt dabei nicht nur im Preis (im Vergleich zu gängigen Chromophoren, wie Ru(II) oder Os(II)), sondern auch in den chemischen und physikalischen Eigenschaften. So geht Cu(I), im Gegensatz zu Ru(II) [6] zum Beispiel bei Bestrahlung keine Photoreaktion ein, was für unsere Zwecke sehr positiv ist, da die Photoreaktion zum Einen Energie verbraucht, die eigentlich für die Spaltung von Wasser benötigt wird, und zum Anderen den Katalysator mit der Zeit zerstört. Es ist bereits gelungen ein erstes heterodimetallisches System mit einem Cu(I)-Chromophor herzustellen. Natürlich wurde auch das System von Mag. Dr. Sylvia Eller, bestehend aus RuP₂N₄-Chromophoren und Pt(II) bzw. Pd(II) als Katalysatoren mit dppcb als überbrückender Ligand, das seit Herbst 2009 bereits Wasserstoff produziert, in diesem Projekt weiter verfolgt, um es zu perfektionieren und Abhängigkeiten der Wasserstoffproduktion von unterschiedlichen e⁻ Donormolekülen, pH-Wert, usw. zu untersuchen. Das beste System bestehend aus Os(II) und Pd(II) produziert inzwischen Wasserstoff mit einer TON von 132. Dies bedeutet, dass das Projektziel mehr als erreicht wurde.

Homodimetallische Cu(I)-Verbindungen zeigen sehr gute Kristallisationstendenzen, was zu einer großen Anzahl an Kristallstrukturen geführt hat. Durch Lumineszenzspektroskopie kann dann eine Verbindung mit großem sterischen Druck der Liganden erkannt werden, wobei dieser Druck auch in den Kristallstrukturen sehr gut zu sehen ist. Es können nun Moleküle mit speziellen photophysikalischen Eigenschaften hergestellt werden. Außerdem werden die Ergebnisse der photophysikalischen Messungen mit Ergebnissen äquivalenter Ru(II)- und Os(II)-Verbindungen verglichen, um Vor- und Nachteile der verschiedenen Chromophore feststellen zu können.

Des Weiteren ist die Synthese einer halbkoordinierten Cu-Verbindung inzwischen geglückt. Anschließend können die halbkoordinierten Verbindungen mit Katalysatormetallen wie Pt(II), Pd(II) oder Ni(II) versetzt werden, die wiederum mit verschiedenen Stickstoffliganden (Bipyridin, Phenanthrolin und Derivate davon) kombiniert werden. Diese werden dann unter denselben Bedingungen wie die bereits untersuchten analogen Ru(II)- und Os(II)-Verbindungen bestrahlt und auf Wasserstoffproduktion untersucht. Heterodimetallische Systeme zeigen momentan eine geringere Aktivität der Wasserstoffproduktion als ihre analogen intermolekular arbeitenden monometallischen Systeme. Dies muss weiter untersucht werden.

Einordnung in das Programm

Das Projektthema ist relevant für die Entwicklung erneuerbarer Energieträger, die auch dezentral eingesetzt werden können. Die künstliche Photosynthese befasst sich mit der Herstellung energiereicher Substanzen, die als Energieträger dienen. Hierfür wird die Elektronenübertragung aus durch Licht angeregten Zuständen verwendet, um Reduktions- und Oxidationsäquivalente herzustellen, die anschließend reaktiv Wasser spalten können (siehe Abbildung 1) [7].

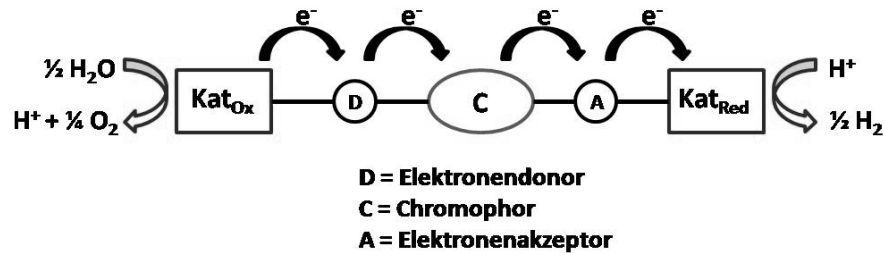


Abbildung 1: Prinzip der Wasserspaltung

Verwendete Methoden

- 1) Einkristallröntgenstrukturanalysen aller kristallisierbaren Verbindungen, wobei in unserem Institut ein modernes Flächenzählergerät vorhanden ist und alle mit dieser Methode zusammenhängenden Aktivitäten von der Arbeitsgruppe selbst durchgeführt werden.
- 2) Multinukleare Fourier-Transform NMR Spektroskopie, wobei speziell ^1H , ^{13}C , ^{31}P und ^{195}Pt NMR Messungen und zweidimensionale und temperaturabhängige Experimente für unsere Forschung wichtig sind. Zudem steht der Arbeitsgruppe auch ein Festkörper-NMR-Gerät zur Verfügung.
- 3) FAB, ESI und MALDI-TOF Massenspektrometrie. Weitere analytische Methoden wie Elementaranalysen und Schmelzpunktbestimmungen.
- 4) Mittlerweile stehen der Arbeitsgruppe ein eigenes Gerät für UV/VIS Absorptionsspektroskopie am Institut und ein Gerät für Lumineszenzspektroskopie im Centrum für Chemie und Biomedizin zur Verfügung.
- 5) Nano- und Picosekunden Lumineszenz-Lebenszeiten Messungen, die mit Hilfe von speziellen Lasern durchgeführt werden, können von uns sowohl in Linz als auch durch neu entstandene Kooperationen in New York und Münster durchgeführt werden.
- 6) Da für die Überprüfung der Aktivität und Stabilität der Katalysatoren eine exakte Bestimmung der entstandenen Wasserstoffmenge auch im ppm-Bereich notwendig ist, werden für Vergleichszwecke verschiedene Methoden angewendet: ein Gasspürer, der elektrochemisch funktioniert, ein Sektorfeldmassenspektrometer und Gaschromatografen.

Aufbau der Arbeit

Als Katalysatoren werden verschiedene Tetraphosphinliganden kombiniert mit einem Chromophor (Os(II), Ru(II), Cu(I)) und einem reaktiven Metallzentrum (Pt(II), Pd(II), Ni(II), Co(III)) herangezogen. Abbildung 2 zeigt die von unserer Arbeitsgruppe hergestellten Tetraphosphine:

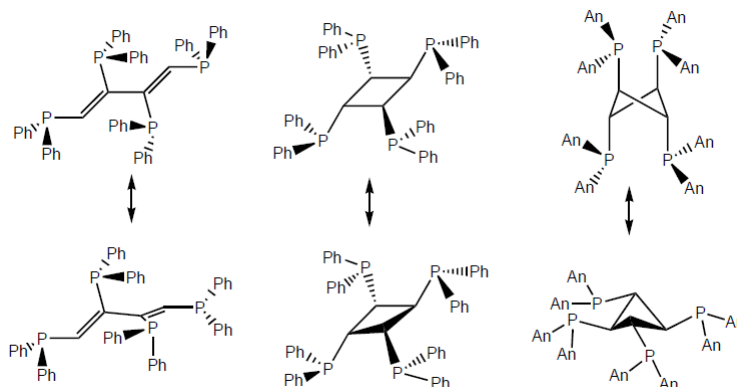


Abbildung 2: Die Tetraphosphine *cis,cis*-1,2,3,4-Tetrakis(diphenylphosphino)buta-1,3-dien (dppbd), *cis,trans,cis*-1,2,3,4-Tetrakis(diphenylphosphino)cyclobutan (dppcb) und *trans,trans,trans*-1,2,3,4-Tetrakis(dianisylphosphino)cyclobutan (*o*-MeO-dppcb) (von links nach rechts)

Es ist klar ersichtlich, dass alle drei Tetraphosphine unterschiedliche Konformationen aufweisen. So kann bei dppbd die Butadienbrücke zwischen völlig planar und gewinkelt variieren. Bei dppcb ist ein planarer und auch ein gefalteter Cyclobutanring möglich. *o*-MeO-dppcb ist ein so genannter flexidentater Ligand und kann in Abhängigkeit vom Metall sowohl Fünf- als auch Sechsringe bilden. Diese koordinationschemische Ausgangssituation hat natürlich Einfluss auf die Katalyseeigenschaften der entstehenden supramolekularen Systeme.

2. Inhaltliche Darstellung

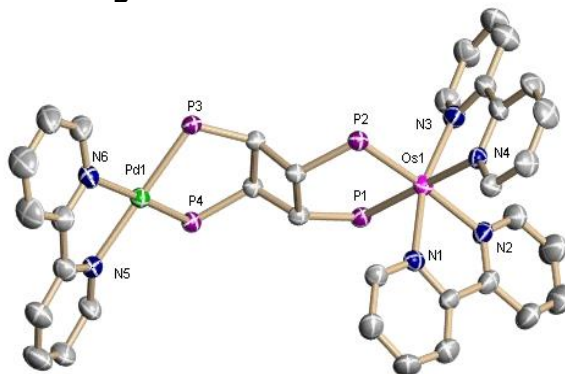


Abbildung 3: Vereinfachtes ORTEP-Diagramm, das den momentan aktivsten Katalysator unserer Arbeitsgruppe zeigt.

Abbildung 3 zeigt die Motivation unseres Projektes: relativ einfache und stabile heterodimetallische Komplexe werden hergestellt und eindeutig charakterisiert.

Mit Hilfe von Einkristallröntgenstrukturanalysen kann z.B. erkannt werden, dass der Metall...Metall-Abstand geeignet ist für einen sogenannten „exchange“- oder „Dexter“-Mechanismus. Wie aus Abbildung 1 zu entnehmen ist, ist für die Produktion von Wasserstoff eine funktionierende Elektronenübertragung nötig. Es ist uns erst neulich gelungen, eindeutig zu beweisen, dass dieser Elektronentransfer in unseren Dyaden stattfindet [8]. Die geplante Funktionsweise einer wie in Abbildung 3 gezeigten Dyade ist wie folgt:

- 1) Zunächst trifft sichtbares Licht auf den OsP₂N₄-Chromophor; durch Variation der Liganden können sowohl die Extinktionskoeffizienten als auch der absorbierte Wellenlängenbereich optimiert werden.
- 2) Die erfolgte Anregung des Metallzentrums ist ein sogenannter ³MLCT-Zustand (i.e. metal-to-ligand-charge-transfer). Dies ist sehr wichtig, da auf diese Weise ein Elektron von Os(II), das zu Os(III) wird, auf einen 2,2'-Bipyridin-Liganden gelangt.
- 3) Jüngste Messungen haben ergeben, dass dieses Elektron durch einen „hopping“-Mechanismus auch auf andere 2,2'-Bipyridin-Liganden übertragen werden kann, die nicht am selben Metallzentrum koordiniert sind. In Abbildung 3 bedeutet dies, dass auch der 2,2'-Bipyridin-Ligand am Palladium(II)-Zentrum in Frage kommt.
- 4) Das auf das Palladium(II)-Zentrum übertragene Elektron reduziert Palladium(II). Bei einer Wiederholung der Elektronenübertragung entsteht Palladium(0), das in wässrigem Medium nicht stabil ist.
- 5) Durch oxidative Addition eines Protons am Palladium(0) wird als wichtige Zwischenstufe ein Palladium(II)-Hydrid gebildet. Weiterreaktion mit einem Protonenrelais führt dann zur Bildung von molekularem Wasserstoff.

In Abbildung 4 ist die katalytische Ausgangssituation anhand des bereits in unserer Arbeitsgruppe entwickelten funktionierenden Katalysators [Os(bpy)₂(dppcb)Pd(bpy)](PF₆)₄ (**2**) dargestellt. Obwohl bereits bekannt ist, dass er unter Verwendung des sakrifiziellen Donors Ascorbinsäure in Wasser/Acetonitril Wasserstoff mit einer TON von ca. 60 produziert, müssen die Details der Elektronenübertragung (τ_{el}) noch bestimmt werden. Die beiden Hälften der Dyade **2** gehen unterschiedliche Katalysezyklen ein. Die Chromophorhälfte **1** wird mit (Sonnen-)Licht angeregt, liefert ein Elektron der Palladium(II)-Hälfte und wird dabei selbst zu Os(III) (**3**) oxidiert. Der oxidierte Chromophor wird dann durch Ascorbinsäure „repariert“ [9]. Wiederholt sich dieser Vorgang zweimal, kann die Pd(0)-Spezies **4** gebildet werden. Eine klassische oxidative Addition eines Protons führt dann zum Pd(II)-Hydrid **5**, das durch ein Protonenrelais protoniert wird und so den gewünschten Energieträger in Form von molekularem Wasserstoff produziert. Als Protonenrelais käme hier z.B. einfach gebundenes 2,2'-Bipyridin in der Verbindung **5** in Frage.

Die Motivation des Projektes bestand nun darin, zu zeigen, dass unsere sorgfältig geplanten Dyaden auch tatsächlich molekularen Wasserstoff bilden. Dies ist keineswegs selbstverständlich. Es gibt zahlreiche Beispiele in der Literatur, bei denen zwar Energie- und/oder Elektronenübertragung stattfindet, aber kein Wasserstoff entsteht [10].

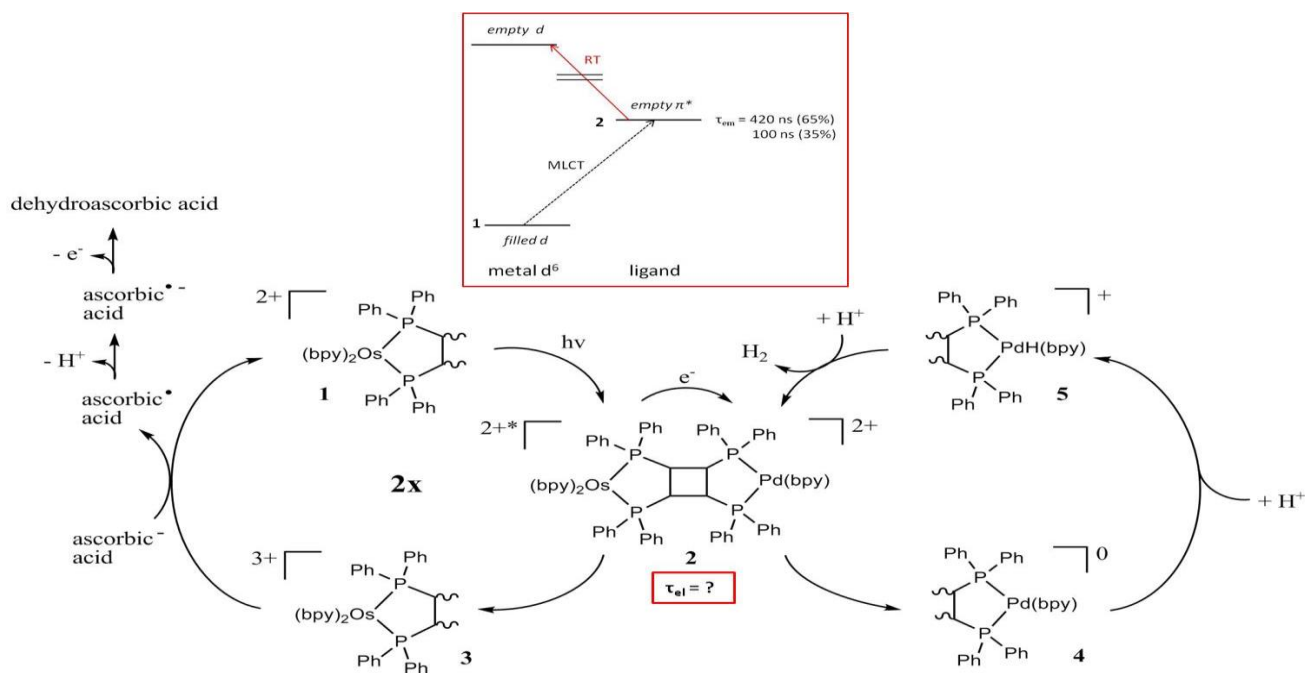


Abbildung 4: Zusammenfassende Darstellung der grundlegenden Katalysezyklen des supramolekularen Systems **2**.

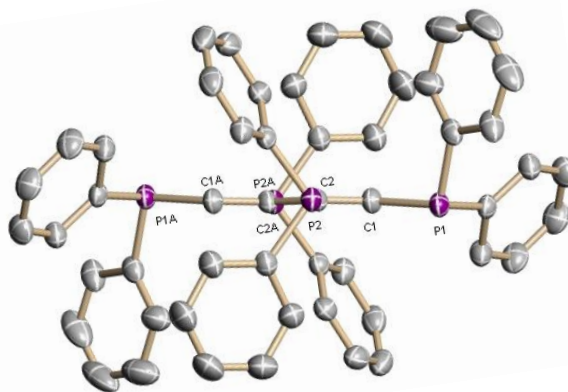


Abbildung 5: ORTEP-Diagramm von *cis,cis*-1,2,3,4-Tetrakis(diphenylphosphino)buta-1,3-dien, kurz dppbd. Die Wasserstoffatome wurden für die bessere Übersicht weggelassen.

Abbildung 5 zeigt die Einkristallröntgenstruktur des bis(bidentaten) Tetraphosphins *cis,cis*-1,2,3,4-Tetrakis(diphenylphosphino)buta-1,3-dien (dppbd). Es war ein großes Ziel dieses Projektes die Optimierung dieser Synthese durchzuführen. Die Ligandensynthese barg einige Schwierigkeiten, die es zu bewältigen galt. Dabei war aber nicht nur die Reinheit des Produktes ein wichtiges Ziel, sondern auch die Ausbeute. Dieser Ligand zeigt bedingt durch sein konjugiertes „backbone“ Eigenschaften, die sehr wünschenswert sind:

- 1) Die Delokalisation der Elektronen im „backbone“ führt im „freien“ Liganden selbst zu einer völlig planaren Anordnung der Phosphoratome und Butadien-C-atome (siehe Abbildung 5).
- 2) Dies ermöglicht eine besondere Art der Elektronenübertragung, den sogenannten „superexchange“.

- 3) Dieser „superexchange“ ermöglicht eine ultraschnelle Ladungstrennung. Gleichzeitig kann die Rückreaktion durch eine Verdrehung der Brücke („bridge as a switch“) verhindert werden.

Ein weiteres Ziel war die Einführung eines kostengünstigen Chromophors, der auf Cu(I) basiert [11]. Hier kommen als zusätzliche Liganden vorallem Phenanthrolin-Derivate in Frage, da Bipyridine zu flexibel sind. Hier gelang es bereits, Einkristalle einer „halbkoordinierten“ Spezies zu züchten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (siehe Abbildung 6).

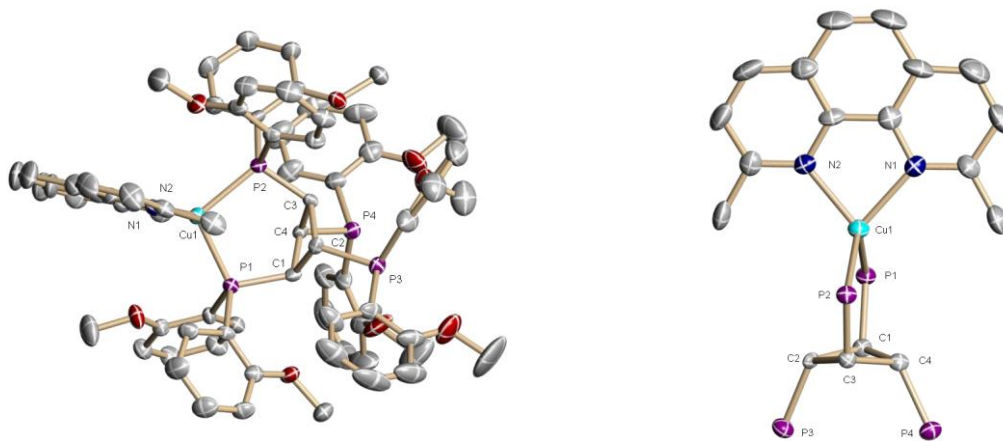


Abbildung 6: Vereinfachte ORTEP-Diagramme eines beispielhaften „halbkoordinierten“ Cu(I)-Komplexes.

Bei der Verwendung von Palladium(II) als Katalysatormetall für den Reduktionskatalysator taucht immer wieder die Frage auf, ob Wasser als Ligand direkt an dieses Metall koordiniert und ob dies ein wünschenswerter Effekt ist [12]. Aus diesem Grund wurde das homogen katalytische Verhalten von Pd(II)-aqua Komplexen in unserer Arbeitsgruppe intensiv untersucht [13]. Die im letzten Zitat gezeigten Pd(II)-aqua Verbindungen sind offensichtlich in der Lage, Palladium(II)-Hydride im Katalysezyklus zu produzieren. Bei der photochemischen Wasserspaltung sind Palladium(II)-Hydride aber die direkte Vorstufe der Produktion von molekularem Wasserstoff. Da bei Bestrahlungsversuchen in Wasser gezeigt werden konnte, dass sich unsere Präkatalysatoren als sehr stabil erweisen, nehmen wir ebenfalls bei der photochemischen Wasserstoffproduktion an, dass nur jeweils kleine Mengen Präkatalysator in den eigentlichen Katalysator umgewandelt werden. Dabei könnte es sich um stabile Pd(II)-aqua Komplexe handeln, die in weiterer Folge dann die ebenfalls stabilen Palladium(II)-Hydride bilden. Eine Sequenz stabiler Verbindungen ist aber notwendig, um eine hohe TON zu erreichen.

Abbildung 7 zeigt Bestrahlungsversuche, die jeweils zwei Stunden dauerten und zur Produktion von molekularem Wasserstoff führten. Jeder Punkt in Abbildung 9 zeigt die Menge an H₂ nach weiteren zwei Stunden und zum vorherigen Wert addiert. Insgesamt wurde eine TON von 132 erreicht. Dieser Wert und die gemessene Lebensdauer des Katalysators von 70 Stunden liegen weltweit ganz vorne für ein supramolekulares System. An dieser Stelle muss festgehalten werden, dass das erklärte Ziel dieses Projekts war, dyadische Systeme herzustellen, die H₂ produzieren.

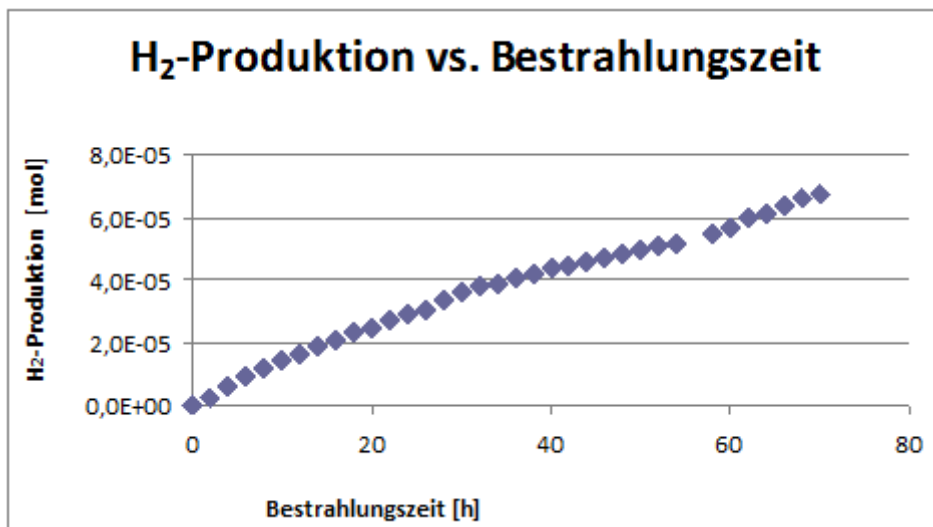


Abbildung 7: Bestrahlungsversuche in Acetonitril/Wasser mit dem Katalysator $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{dppcb})\text{Pd}(\text{dppm})](\text{PF}_6)_4$ (**6**).

3. Ergebnisse und Schlussfolgerungen

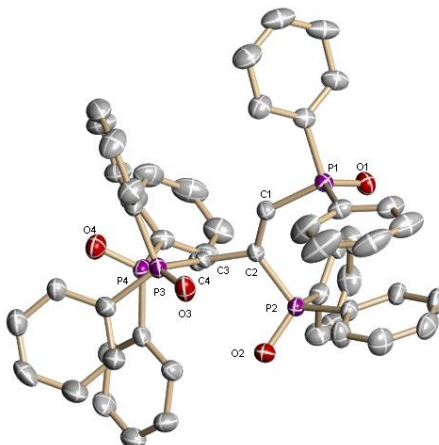


Abbildung 8: ORTEP-Diagramm von *cis,cis*-1,2,3,4-Tetrakis(diphenylphosphinoyl)buta-1,3-dien, kurz dppbdO₄. Die Wasserstoffatome wurden für die bessere Übersicht weggelassen.

Abbildung 8 zeigt die Bedeutung der Untersuchungsmethode „Einkristallröntgenstrukturanalyse“ für dieses Projekt: Vergleicht man die Verdrehung des „backbone“ in dppbdO₄ (Abbildung 8) mit der völlig planaren Anordnung in dppbd (Abbildung 5) so wird klar, dass keine andere Methode diesen für die Katalyse wichtigen Unterschied zeigen kann. In dppbd ist ein sehr effizienter Elektronenfluss über die Brücke möglich, der zum sogenannten „superexchange“ führen kann. In dppbdO₄ wird dieser Elektronenfluss durch Verdrehung abgeblockt. Wichtig ist nun, dass dieser Effekt auch in homodimetallischen Komplexen, die dppbd enthalten, auftreten kann. Abbildung 9 zeigt die beiden Formen des Diastereomerenpaares von $[\text{Ru}_2(\text{bpy})_4\text{dppbd}]^{4+}$. Es ist klar zu erkennen, dass in der

mesomeren Form dppbd die beiden äquatorialen Ebenen der RuP_2N_4 -Oktaeder nahezu koplanar verbindet (oben). Im Gegensatz dazu zeigt die racemische Form (unten) eine starke Verbiegung der Verbindung zwischen den äquatorialen Koordinationsebenen und dppbd. Dieser Effekt wird „bridge as a switch“ genannt [14].

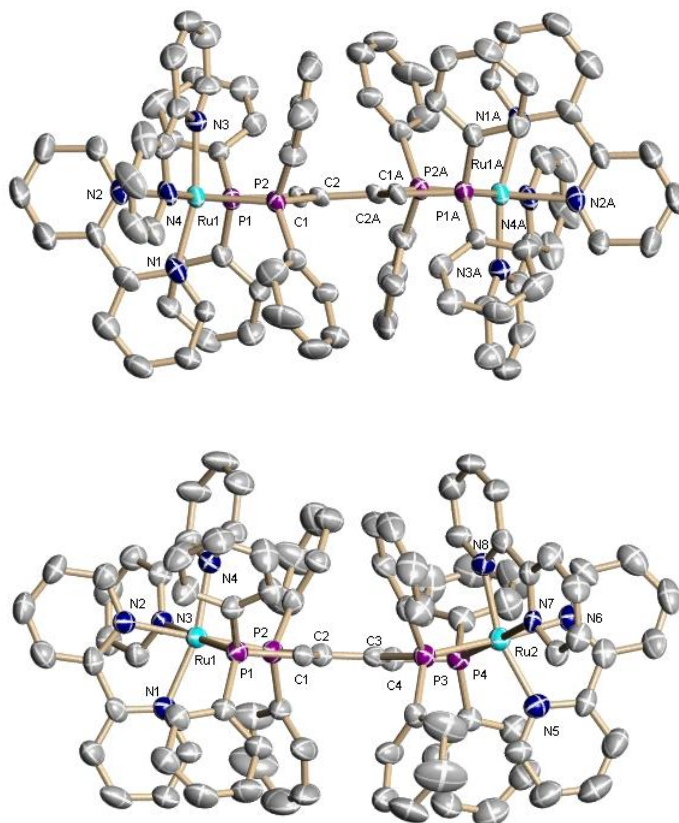


Abbildung 9: Kristallstrukturen des Diastereomerenpaares von $[\text{Ru}_2(\text{bpy})_4\text{dppbd}]^{4+}$. Oben die mesomere, unten die racemische Form.

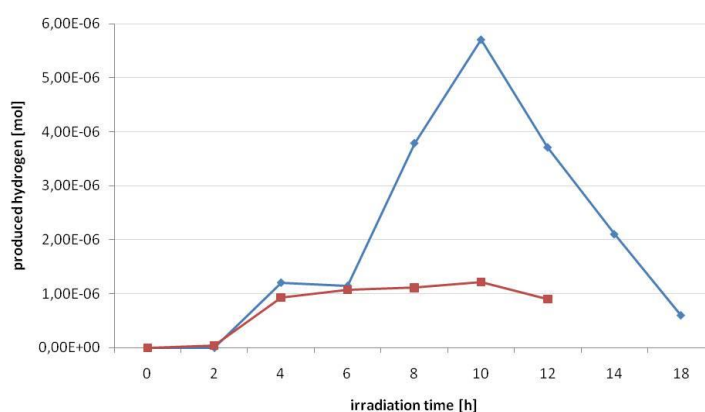


Abbildung 10: H_2 -Produktion von $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{dppcb})\text{Pd}(\text{bpy})](\text{PF}_6)_4$ (**2**) (blau) und $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppcb})\text{Pd}(\text{bpy})](\text{PF}_6)_4$ (**7**) (rot).

Abbildung 10 zeigt die mit dem Gasspürer gemessene zeitliche Entwicklung der H_2 -Produktion für die Katalysatoren $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{dppcb})\text{Pd}(\text{bpy})](\text{PF}_6)_4$ (**2**) und $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppcb})\text{Pd}(\text{bpy})](\text{PF}_6)_4$ (**7**). Für **2** wurde eine TON von ca. 60 und für **7** ca. 9 erreicht. Dieser Trend stimmt mit der Tatsache überein, dass der OsP_2N_4 -Chromophor

photochemisch inert ist, während es bei RuP_2N_4 zu einer Abspaltung des 2,2'-Bipyridin-Liganden kommt.

4. Ausblick und Empfehlungen

Die zentrale Erkenntnis für das Projektteam bestehend aus der Arbeitsgruppe des Projektleiters und Projektbeteiligten der VERBUND AG und der D. Swarovski KG ist, dass die sorgfältig geplanten und durchdachten supramolekularen Systeme tatsächlich Katalysatoren für die reduktive Seite der Wasserspaltung sind und experimentell nachweislich molekularen Wasserstoff produzieren. Dies ist keineswegs selbstverständlich, da es viele Systeme gibt, die zwar Teilschritte der Wasserstoffproduktion durchführen können, im Gesamten aber überhaupt keinen molekularen Wasserstoff herstellen können [10]. Nachdem unsere dyadischen Systeme also bereits so gut funktionieren, erscheint es dem Projektteam nun auch möglich, noch komplexere Systeme, z. B. Triaden zu untersuchen. Abbildung 11 zeigt ein erstes Beispiel einer Triaden, die in unserem Labor bereits hergestellt werden konnte. Bei diesen triadischen Systemen gehört unsere in Abbildung 11 dargestellte Einkristallröntgenstrukturanalyse überhaupt zu den ersten, die erfolgreich durchgeführt wurden [15]. Bei supramolekularen Systemen dieser Größe ist es unerlässlich eine einfache und kostengünstige Synthesemethode zu entwickeln. Deshalb ist es von besonderer Bedeutung, dass das Supramolekül in Abbildung 11 spontan entsteht. Dieser Vorgang wird Selbstaggregation („self assembly“) genannt und stellt die Methode der Natur dar, die so viele ihrer Supramoleküle aufbaut.

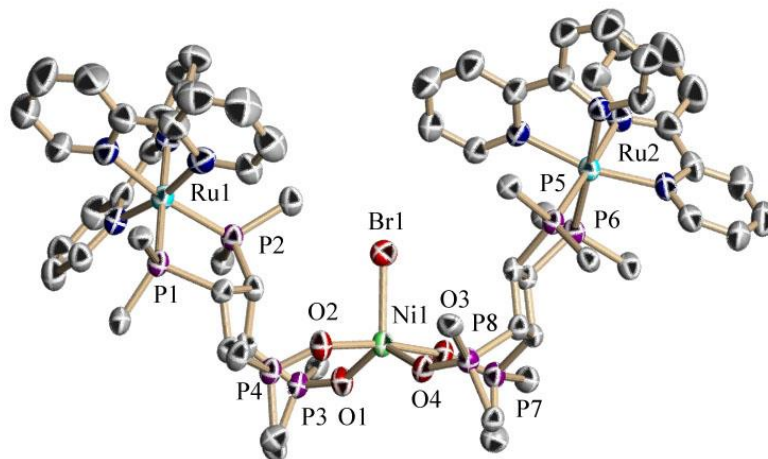


Abbildung 11: Vereinfachtes ORTEP-Diagramm einer Triade, die aus zwei RuP_2N_4 -Chromophoren und einem reaktiven Nickel(II)-Zentrum besteht.

5. Literaturverzeichnis

- [1] Service, R.F., *Science, Profile: Daniel Nocera* **2007**, *315*, 789.
- [2] Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M., *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26–58.
- [3] Zhang, P.; Jacques, P.-A.; Chavarot-Kerlidou, M.; Wang, M.; Sun, L.; Fontecave, M.; Artero, V., *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2115–2120.
- [4] Kohl, S. W.; Weiner, L.; Schwartsburd, L.; Konstantinovski, L.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Iron, M. A.; Milstein, D., *Science* **2009**, *324*, 74–77.
- [5] Eller, S.; Trettenbrein, B.; Fessler, M.; Haringer, S.; Ruggenthaler, M.; Gutmann, R.; van der Veer, W. E.; Kopacka, H.; Müller, T.; Obendorf, D.; Brüggeller, P., Surprising photochemical reactivity and visible light-driven energy transfer in heterodimetallic complexes, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 3815–3829.
- [6] Caspar, J. V.; Meyer, T. J., *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 2444–2453.
- [7] Alstrum-Acevedo, J. H.; Brenneman, M. K.; Meyer, T. J., *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 6802–6827.
- [8] Eller, S.; Trettenbrein, B.; Oberhuber, D.; Strabler, C.; Gutmann, R.; van der Veer, W. E.; Ruetz, M.; Kopacka, H.; Oberdorf, D.; Brüggeller, P., Oxidative quenching within photosensitizer-acceptor dyads based on bis(bidentate) phosphine-connected osmium(II) bipyridyl light absorbers and reactive metal sites, *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**, *23*, 41–45.
- [9] Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A., *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, *84*, 85–277.
- [10] Balzani, V.; Venturi, M.; Credi, A., *Molecular Devices and Machines – A Journey into the Nano World*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2003**.
- [11] Manbeck, G. F.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R., *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 3431–3441.
- [12] Tschierlei, S.; Karnahl, M.; Presselt, M.; Dietzek, B.; Guthmüller, J.; González, L.; Schmitt, M.; Rau, S.; Popp, J., *Angew. Chem.*, **2010**, *122*, 4073–4076; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 3981–3984.
- [13] Oberhauser, W.; Ienco, A.; Vizza, F.; Trettenbrein, B.; Oberhuber, D.; Strabler, C.; Ortner, T.; Brüggeller, P., Regioselective Hydromethoxycarbonylation of Terminal Alkynes Catalyzed by Palladium(II)–Tetrakisphosphine Complexes, *Organometallics*, **2012**, *31*, 4832–4837.
- [14] De Cola, L.; Belser, P., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *177*, 301–346.
- [15] Hirahara, M.; Masaoka, S.; Sakai, K., *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 3967–3978.

6. Anhang

Es gibt ein weltweites Problem betreffend den verlässlichen Nachweis sehr kleiner Mengen Wasserstoff. Interessanterweise liegt der natürliche „Hintergrund“ von Wasserstoff bei ca. 0,55 ppm. Das bedeutet, dass man nicht beliebig kleine Mengen messen kann, ohne Gefahr zu laufen, den Hintergrund mitzumessen. Da es sich bei unseren photolytischen Wasserspaltungsversuchen um homogen katalytische Experimente handelt, können Lösungsmittel wie Wasser selbst, den Wasserstoffnachweis stören. Ebenso spielen Lösungsvermittler wie Acetonitril eine Rolle.

Aus diesen Gründen wurde projektbegleitend eine weitere Diplomarbeit (finanziert vom Tiroler Wissenschaftsfonds, TWF) vergeben, die dieses Problem genau untersucht. Zudem assistieren mehrere Bachelor-Arbeiten diese Diplomarbeit.

Verwendet man den sogenannten Wasserstoff-Gasspürer der Fa. Wöhler bekommt man zwar eine gute Sensitivität, man ist aber gezwungen, sich auf die „Höchstanzeige“ des Gasspürers zu verlassen. Diese Methode beruht auf der Veränderung des elektrischen Widerstands. Der Erhalt einer integrierbaren Wasserstoffproduktionskurve ist hier nicht möglich. Trotzdem kann durch Verwendung eines Eichgases (z.B. 80,0 ppm Wasserstoff in Kunstluft) die Genauigkeit dieser Methode erhöht werden. Die Störung dieser Methode durch verdampfbare Lösungsmittel wie Acetonitril ist zwar vorhanden, aber nicht groß. Sie kann durch eine Messung des reinen Lösungsmittels und eine Grundlinienkorrektur ausgeschaltet werden.

Die „HSense“ der Fa. V&F beruht auf Sektorfeldmassenspektrometrie. In der Genauigkeit der Wasserstoffanalyse übertrifft sie den Gasspürer deutlich. Es können zeitabhängige Wasserstoffproduktionskurven aufgenommen werden. Diese werden dann im Programm „Origin“ exakt integriert. Verwendet man zusätzlich ein Eichgas, können TON-Werte auf drei signifikante Stellen genau angegeben werden. Die Störung des Wasserstoffnachweises durch Wasserdampf wird durch Ausfrieren des Wassers mit Hilfe eines Peltier-Baffles ausgeschaltet. Allerdings reicht dieses standardmäßig in das Gerät eingebaute Baffle nicht aus, um noch flüchtigere Lösungsmittel wie Acetonitril vollständig auszufrieren. Deshalb mussten zusätzliche Kühlfallen eingebaut werden, um dieses Problem zu beseitigen.

Wie aus den Beschreibungen des Gasspürers und der HSense hervorgeht, wäre eine störungsfreie Methode zum Wasserstoffnachweis sehr wünschenswert. Klarerweise bietet sich hier die Gaschromatografie an, die aber für kleine Mengen Wasserstoff an der Universität Innsbruck nicht zur Verfügung steht. Deshalb hat dankenswerterweise die VERBUND AG als Konsortialpartner diese Methode im Folgeprojekt übernommen.