

Molekulare Katalysatoren für die Oxidation von Wasser zu Disauerstoff

Xavier Sala, Isabel Romero, Montserrat Rodríguez, Lluís Escriche und Antoni Llobet*

Heterogene Katalyse · Homogene Katalyse ·
Künstliche Photosynthese · Nachhaltige Chemie ·
Oxidationen

In den letzten vier Jahren wurden wir Zeugen einer Revolution auf dem Gebiet der katalytischen Wasseroxidation: Definierte Moleküle eröffnen neue Möglichkeiten, robustere und effizientere Katalysatoren maßzuschneidern. Angestoßen wurde diese Revolution durch zwei Faktoren: den dringenden Bedarf an saubereren und erneuerbaren Kraftstoffen und das dem Menschen innewohnende Verlangen, die Reaktionen der Natur nachzuahmen – in diesem Fall die des sauerstoffzeugenden Komplexes (OEC) des Photosystems II (PSII). Im Folgenden geben wir einen kurzen Überblick über die wohlbekanntesten Grundlagen der Oxidation von Wasser zu Disauerstoff und präsentieren anschließend die neuen Entwicklungen auf diesem Forschungsfeld, die neuen Ansätze, Katalysatordesign und -leistung zu verbessern, und die Fragen, die diese Entwicklungen insbesondere aus mechanistischer Sicht aufwerfen. Schließlich werden wir noch die Herausforderungen diskutieren, denen sich das Forschungsfeld gegenüber sieht.

1. Einleitung

Vor kurzem widmete die Zeitschrift *Inorganic Chemistry* eines ihrer „Foren“ dem Thema Sauerstoffherzeugung,^[1] das derzeit wegen der jüngsten Erkenntnisse über die Struktur des PSII und dessen Funktionsweise auf Molekülebene sehr heiß gehandelt wird. Auch fließen diese Erkenntnisse unmittelbar in neue Schemata zur Umwandlung von Sonnenenergie ein. Als eine der vielversprechendsten nachhaltigen Lösungen unserer gegenwärtigen Probleme gilt derzeit die Entwicklung

eines guten Katalysators, der Wasser zu Disauerstoff oxidieren kann und sich in ein Photoelement zur Wasserstoffproduktion integrieren lässt. Eine solche Lösung würde darüber hinaus auch helfen, unseren Lebensstil in der nahen Zukunft zu erhalten.

Wiederholt wurden mögliche Wege vorgestellt, um mithilfe von Sonnenlicht Wasser in H₂ und O₂ zu spalten, aber noch nie wurde ein solches Verfahren in die Praxis umgesetzt. Ein jüngstes Beispiel stammt von Aukaloo et al.^[2] und ist in Abbildung 1 gezeigt. Sie nutzten eine Modifikation der Grätzel-Zelle,^[3] bei der nicht einfach ein Photostrom erzeugt, sondern der Elektronenfluss in der Zelle zur Herstellung eines speicherbaren chemischen Kraftstoffs (in diesem Fall molekularer Wasserstoff) genutzt wird. Die Zelle besteht aus zwei physikalisch durch eine Protonenaustauschmembran getrennten Kompartimenten und enthält drei Hauptkomponenten. Die erste ist eine Lichtsammelantenne, der Photosensibilisator P (üblicherweise ein [Ru(bpy)₃]²⁺-Komplex; bpy = 2,2'-Bipyridin), der bei Bestrahlung in einen angeregten Zustand übergeht. Dieser überträgt dann ein Elektron in das Leitungsband einer halbleitenden Photoanode aus TiO₂ (TiO₂(LB), LB = Leitungsband). Ein sehr wichtiges Merkmal dieser Grätzel-Zelle ist, dass bei Bestrahlung mit Licht der Elektronentransfer (ET) aus dem angeregten bpy-Zustand zur TiO₂(LB)-Oberfläche auf einer Zeitskala von Piko- bis Femtosekunden vonstatten geht und die Quantenausbeute der Ladungsinjektion mehr als 90% beträgt. Die beiden Prozesse werden

[*] X. Sala, A. Llobet
Institut Català d'Investigació Química (ICIQ)
Av. Països Catalans 16
43007 Tarragona (Spanien)
E-Mail: allobet@iciq.es

I. Romero, M. Rodríguez
Departament de Química, Universitat de Girona
Campus de Montilivi, 17071 Girona (Spanien)

L. Escriche, A. Llobet
Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona
Cerdanyola del Vallès, 08193 Barcelona (Spanien)

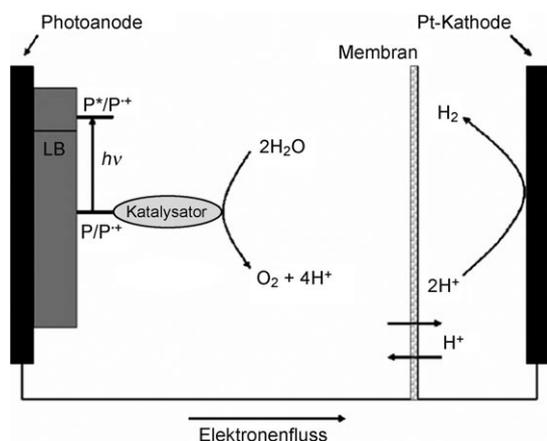
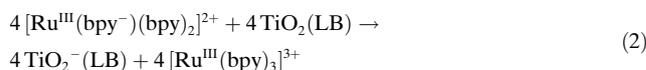
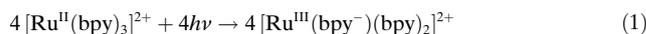
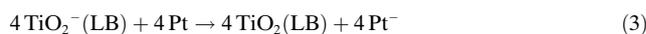


Abbildung 1. Schematische Darstellung eines Photoelements zur Wasserspaltung aus drei Komponenten (aus Lit. [2]): einem Lichtsammelmaterial, das mit einer halbleitenden Photoanode verknüpft ist, einem Katalysator zur Wasseroxidation und einer Pt-Kathode, an der Wasserstoff entsteht. Für Einzelheiten siehe Text.

durch die Gleichungen (1) und (2) beschrieben, wobei $\text{TiO}_2^-(\text{LB})$ das Leitungsband von TiO_2 mit einem übertragenen Elektron beschreibt.



Die Reaktion wurde aus Stöchiometriegründen (siehe unten) mit dem Faktor vier versehen formuliert. Im Anschluss sendet die TiO_2 -Photoanode Elektronen zur zweiten Komponente, einer Pt-Kathode, an der die Elektronenreaktion gemäß den Gleichungen (3)–(5) stattfindet. Das Ergebnis ist die Entwicklung von molekularem Wasserstoff im rechten Zellkompartiment (Abbildung 1).



Die dritte Komponente enthält den Katalysator für die Wasseroxidation, hier repräsentiert durch $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2\}]^{n+}$, einen Diruthenium-Diaqua-Komplex, wie er weiter unten diskutiert werden wird (siehe Abschnitte 2–4) und dessen Hilfsliganden nicht gezeigt sind. Mit dem oxidierten Photosensibilisator $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ wird nun der wasseroxidierende Katalysator in eine höhere Oxidationsstufe überführt, was letztlich zur Bildung von Disauerstoff im linken Zellkom-



Xavier Sala wurde 1979 in Sant Feliu de Guixols (Spanien) geboren. Seinen Abschluss in Chemie machte er 2002 an der Universität de Girona, an der er 2007 auch promovierte. Als Postdoktorand arbeitete er bei Prof. P. W. N. M. van Leeuwen am Institut Català d'Investigació Químic (ICIQ), und 2008 wurde er dort wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Gruppe von Antoni Llobet. Seine Forschungsinteressen sind unter anderem die asymmetrische Katalyse und das Design von Katalysatoren für neue und saubere Energiequellen.



Montse Rodríguez promovierte 2000 an der Universität de Girona bei Prof. Antoni Llobet und Dr. M. Corbella. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Prof. Bernard Meunier am Laboratoire de Chimie de Coordination (Toulouse) wurde sie 2005 Full Lecturer an der Universität de Girona. Schwerpunkt ihrer Forschungsinteressen sind die Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren für die Oxidation von Wasser sowie für enantio-selektive Oxidationen organischer Verbindungen in homogener und heterogener Phase.



Isabel Romero promovierte 1995 an der Universität Autònoma de Barcelona. Nach einem mehrjährigen Postdoc-Aufenthalt in Grenoble hat sie nun die Stelle eines Titularprofessors für anorganische Chemie an der Universität de Girona inne. Im Zentrum ihrer Forschungen stehen derzeit die Übergangsmetallchemie, der Einsatz von Koordinationsverbindungen in der homogenen und heterogenen Katalyse und die bioanorganische Chemie.

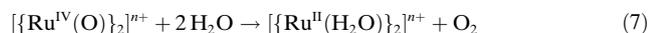
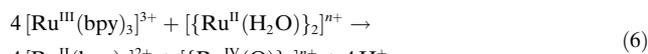


Lluís Escriche wurde 1957 in Manresa (Spanien) geboren. Er erhielt 1982 seinen BS und 1988 seinen Doktorgrad an der Universität Autònoma de Barcelona. Seit 1990 ist er Titularprofessor für anorganische Chemie an dieser Universität. Sein derzeitiger Forschungsschwerpunkt liegt auf der Synthese von Koordinationskomplexen, die als Katalysatoren für unterschiedliche Oxidationsprozesse in Frage kommen.



Antoni Llobet ist Professor für Chemie an der Universität Autònoma de Barcelona sowie Gruppenleiter am Institut Català d'Investigació Químic. Er arbeitet unter anderem an der Entwicklung von maßgeschneiderten Übergangsmetallkomplexen als Katalysatoren für selektive organische und anorganische Umsetzungen, der supramolekularen Katalyse, der Aktivierung von C-H- und C-F-Bindungen und der Herstellung von Komplexen mit niedrigem Molekulargewicht als Struktur- und/oder Funktionsmodelle für das aktive Zentrum von oxidierenden Metalloproteinen. Er erhielt den Distinction Award für junge Wissenschaftler von der Generalitat de Catalunya.

partment führt (siehe Abbildung 1). Dieser Prozess wird durch die Gleichungen (6) und (7) beschrieben. Insgesamt entsprechen die Gleichungen (1)–(7) der Spaltung von Wasser durch sichtbares Licht gemäß Gleichung (8).



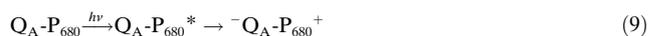
Der wasseroxidierende Katalysator wird derzeit als Hauptproblem bei der Entwicklung von Anlagen wie der hier beschriebenen angesehen, und die Suche nach einer Lösung ist daher eine wichtige Aufgabe.^[4] Das Thema ist so reizvoll, dass in letzter Zeit viele Gruppen auf diesem Forschungsfeld zu arbeiten begonnen haben, was inzwischen zu einigen wesentlichen Befunden geführt hat. Ziel dieses Kurzaufsatzes ist es, eine Übersicht über die Schlüsselarbeiten von vor 2008 zu geben und neue Aspekte von jüngst erschienenen Beiträgen, die unsere Denkrichtung für künftige Arbeiten beeinflussen, zu beschreiben und zu diskutieren.

Es wurden einige Mangankomplexe beschrieben, die Wasser mit sehr geringer Umsatzzahl (TN) zu Disauerstoff oxidieren können.^[5] Allerdings werden diese Komplexe auch kontrovers diskutiert, denn in den meisten Fällen werden als Oxidantien Peroxid oder Peroxiderivate wie Oxone oder *t*BuOOH eingesetzt. Bei diesen Oxidationsmitteln ist es inhärent schwierig, zwischen einer einfachen Peroxid-Disproportionierung und einer echten $4\text{H}^+ - 4\text{e}^-$ -Wasseroxidation, wie sie im OEC-PSII stattfindet, zu unterscheiden. Außerdem funktionieren die meisten dieser Komplexe nicht mit OSET-Oxidantien wie Ce^{IV} (OSET = Outer-Sphere-Einelektronentransfer) oder mit potentiostatischen Methoden. Dagegen wurde bereits für eine Reihe von Ru- und Ir-Komplexen gezeigt, dass sie die Oxidation von Wasser zu Disauerstoff hervorragend katalysieren. Daher stehen diese Komplexe im Mittelpunkt dieses Kurzaufsatzes.

2. Beschreibung der Wasseroxidation auf molekularer Ebene

Die Natur nutzt den protonengekoppelten Elektronentransfer (PCET) in einer Reihe enzymatischer Prozesse, z. B. die, an denen Vitamin B₁₂, Cytochrome P₄₅₀ oder Lipoxygenasen beteiligt sind.^[6] Ein weiteres wichtiges Beispiel für den PCET ist die PSII-Aktivierung bei der Wasseroxidation. Hierbei wird der angeregte Übergangszustand eines Chlorophyllmoleküls P₆₈₀⁺ durch ein gebundenes Plastochinon (Q_A) gelöscht, was zum durch Ladungstrennung charakterisierten $^-\text{Q}_A\text{-P}_{680}^+$ -Komplex führt. Anschließend folgt ein rascher Elektronentransfer (ET; im μs - bis ns-Bereich) von Tyr161 (Tyrosin-161) auf P₆₈₀⁺, das von Tyr161 ungefähr 10 Å entfernt ist. Unter Freisetzung eines Protons werden dabei die neutrale Spezies P₆₈₀ und das Tyrosinradikal TyrO[•] gebildet. Dieser Vorgang ist wegen eines benachbarten Histidinrests, His190, der das freigesetzte Proton aufnehmen kann, ener-

getisch begünstigt. Daher ist die Reaktion ein Beispiel für einen gekoppelten Elektronen-Protonen-Transfer unter Beteiligung mehrerer Zentren (MS-EPT) [Gl. (9) und (10)].^[7]



Der in Gleichung (10) gezeigte Ablauf ist thermodynamisch mit $\Delta G^\ominus = -8.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ begünstigt. Mehrstufige Abläufe dagegen, bei denen zuerst das Proton und danach das Elektron (PT-ET) oder umgekehrt (ET-PT) übertragen wird, sind mit beträchtlichen Energieeinbußen von 6.0 bzw. 1.8 kcal mol⁻¹ verbunden.^[7b]

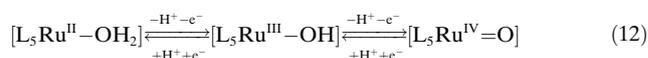
Als Nächstes oxidiert TyrO[•] den vier Manganatome enthaltenden OEC stufenweise durch mehrere Elektronen- und Protonentransfers und bewirkt schließlich die Freisetzung von Sauerstoff; diese Folge von Redoxreaktionen ist als Kokzyklus bekannt und Gegenstand intensiver Forschung.^[8] Somit fungiert der vierkernige Mangankomplex als Katalysator für die Oxidation von Wasser, und zwar in einer photochemisch induzierten Reaktion, die im Dunkeln stattfindet.

Die Wasseroxidation ist eine thermodynamisch aufwendige Reaktion, weil E^0 (gegen die Standard-Wasserstoffelektrode) bei pH = 0 den Wert 1.23 V hat. Sie ist ein Beispiel für einen PCET, wie Gleichung (11) zeigt. Die Reaktion ist me-



chanistisch von erheblicher molekularer Komplexität, denn es werden formal vier Protonen und vier Elektronen aus zwei Wassermolekülen entfernt und dabei gleichzeitig eine Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung geschlossen, und daher ist ihre Modellierung wichtig. In der jüngeren Vergangenheit wurden erhebliche Anstrengungen zur Entschlüsselung der Struktur des OEC-PSII und des Mechanismus der dort stattfindenden Wasseroxidation unternommen.^[9–13] Auf diesem Weg sind grundlegende Informationen zugänglich, wie sie für die Herstellung von Struktur- und Funktionsmodellen mit Molekülen von geringem Molekulargewicht benötigt werden.

Die meisten der bisher beschriebenen Rutheniumkomplexe, die Wasser zu Disauerstoff oxidieren können, basieren auf dem von der Gruppe um Meyer vor dreißig Jahren entdeckten Ru–OH₂/Ru=O-System – oder sind Vorläufermoleküle dafür.^[14] Gleichung (12) mit L₅ = Polypyridylligand be-



legt die Fähigkeit von Ruthenium-Aqua-Polypyridyl-Komplexen zur Abgabe von Protonen und Elektronen und verdeutlicht die leichte Zugänglichkeit von höheren Oxidationsstufen.^[15] Die höheren Oxidationsstufen werden hauptsächlich wegen des σ - π -Donorcharakter der Oxogruppe innerhalb eines engen Potentialbereichs erreicht. Zudem wird durch die simultane Abgabe von Protonen und Elektronen ausgeschlossen, dass ein sehr instabiles Szenario mit hoch geladenen Spezies eintritt. Somit bietet der PCET energetisch gangbare Reaktionswege, die hochenergetische Zwischen-

stufen vermeiden. So beträgt für die Komproportionierungsreaktion von $[\text{LRu}^{\text{II}}\text{-OH}_2]$ und $[\text{LRu}^{\text{IV}}\text{=O}]$ zu zwei Molekülen $[\text{LRu}^{\text{III}}\text{-OH}]$ ($\text{L} = (\text{bpy})_2(\text{py})$) die Energieeinbuße mehr als $12.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, wenn sie stufenweise in der Reihenfolge ET, PT abläuft, und $13.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Reihenfolge PT, ET. Dagegen ist der konzertierte Reaktionsweg mit $-2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ exotherm. Auch ist die Aktivierungsenergie des konzertierten Reaktionswegs nur $10.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ und damit niedriger als der thermodynamische Wert für jeden der mehrstufigen Reaktionswege.^[16]

Zu diesen Systemen gibt es mittlerweile eine reichhaltige Literatur, hauptsächlich wegen der vielfältigen oxidativen Eigenschaften der $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{=O}$ -Spezies. Die Reaktionsmechanismen für die Oxidation einer Reihe von Substraten durch $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{=O}$ wurden etabliert und katalytische Oxidationssysteme beschrieben.^[17] Das $\text{Ru}\text{-OH}_2/\text{Ru}^{\text{IV}}\text{=O}$ -System bietet energiearme Oxidationswege für die $2\text{H}^+ - 2\text{e}^-$ -Abgabe. Demnach sollte es auch möglich sein, einen Komplex mit vier $\text{Ru}\text{-OH}_2$ -Gruppen zu entwerfen, dessen Redoxpotentiale energiearme Reaktionswege für die Abgabe von 4H^+ und 4e^- eröffnen. Damit könnte dann – wie in Gleichung (11) gezeigt – Wasser zu Sauerstoff oxidiert werden. Eine letzte, unverzichtbare Voraussetzung für die Herstellung von Sauerstoff ist natürlich die Bildung der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung.

3. Die Pionierarbeiten von Meyer

3.1. Das blaue Dimer

Im Jahr 1982 beschrieben Meyer et al.^[18a] Synthese, Struktur und elektrochemische Eigenschaften des zweikerigen Komplexes *cis,cis*- $[(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}(\mu\text{-O})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2]^{4+}$ (**1**; Schema 1 zeigt alle in dieser Übersicht erwähnten Liganden). Dieser Komplex ist allgemein als das „blaue

Dimer“ ($\lambda_{\text{max}} = 637 \text{ nm}$; $\epsilon = 21100$ bei pH 1.0) bekannt.^[18] In ihm liegen zwei $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}_2$ -Gruppen vor, die beiden Rutheniumzentren sind durch einen dianionischen Oxidliganden verbrückt, und die oktaedrische Koordination wird durch bpy-Liganden vervollständigt (Abbildung 2). Bedeutsam ist weiterhin, dass die Aqua-Liganden *cis* zum oxidischen Brückenliganden stehen und ihr relativer Torsionswinkel 65.7° beträgt.

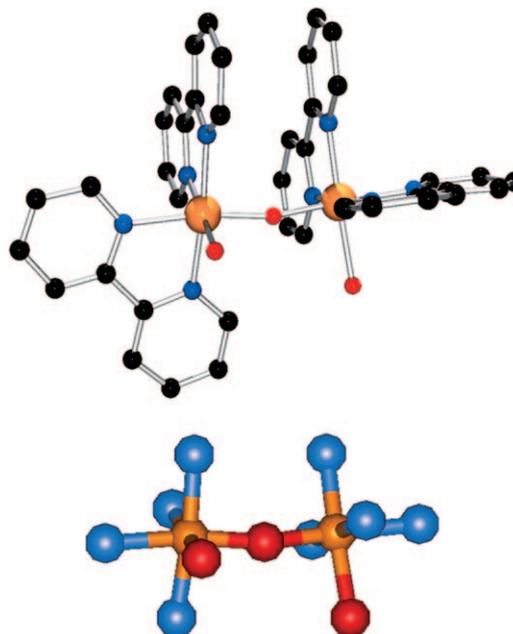
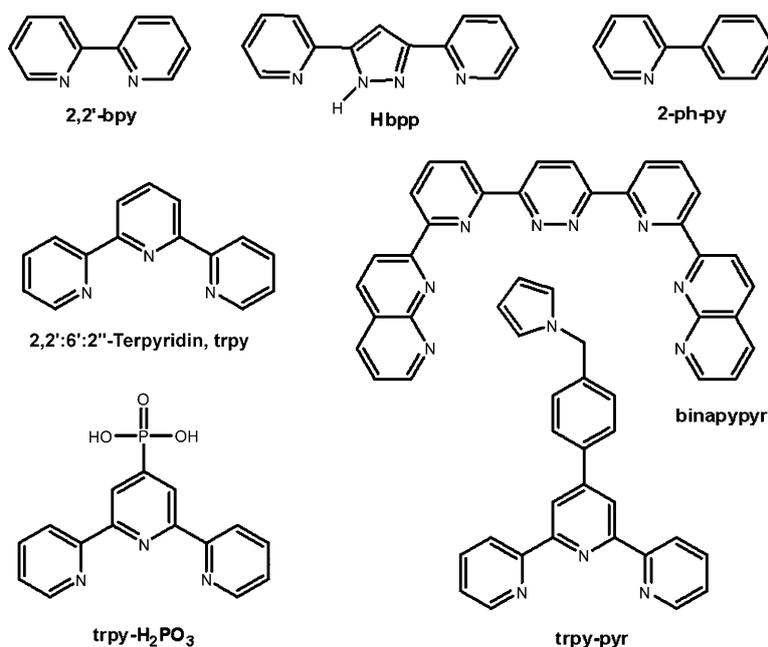


Abbildung 2. Oben: POV-Ray-Darstellung der Struktur des „blauen Dimers“ **1** im Kristall. Unten: die Atome der ersten Koordinationssphäre der Rutheniumzentren. Orange Ru, blau N, rot O, schwarz C; zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome weggelassen.



Schema 1. Die in dieser Übersicht erwähnten N-Liganden.

Ein genaues thermodynamisches Bild der Stabilitätszonen der unterschiedlichen Oxidationsstufen des blauen Dimers gibt das Pourbaix-Diagramm (auch als Potential-pH-Diagramm bekannt; ein Pourbaix-Diagramm kartiert stabile (Gleichgewichts-)Phasen in einem wässrigen elektrochemischen System). Beim blauen Dimer kommt es bei den niedrigeren Oxidationsstufen III,II auf der Cyclovoltammetrie-Zeitskala zur reduktiven Spaltung der Ru-O-Ru-Bindung, was die einkernigen Komplexe ergibt; dieses Verhalten ist typisch für derartige sauerstoffverbrückte Verbindungen.^[21] Dieser Prozess ist chemisch irreversibel, weshalb das Redoxpotential nicht einfach zugänglich und daher im Pourbaix-Diagramm nicht gezeigt ist.

Bei pH 1.0, bei dem die meisten katalytischen Wasseroxidationen durchgeführt werden, zeigt das blaue Dimer zwei Redoxprozesse. Der bei $E^{0'} = 0.79$ V entspricht dem Entfernen eines Elektrons aus der III,III-Stufe (also $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O-Ru}^{\text{III}}$), was zur III,IV-Oxidationsstufe führt. Beim zweiten werden bei $E^{0'} = 1.22$ V drei Elektronen aus der III,IV-Stufe entfernt, was die V,V-Stufe ergibt. Insgesamt beträgt das Potential $E^{0'}$ für den Vierelektronenprozess $\text{V,V} \rightarrow \text{III,III}$ 1.12 V und liegt damit 180 mV über dem thermodynamischen Wert für die

Tabelle 1: Thermodynamische Daten zur Wasseroxidation.

Redoxpaar	$E^{0'[\text{a}]}$ [V]	
	pH 1.0	pH 7.0
$\text{OH} + 1\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.5	2.15
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.48	1.13
$\text{HO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.37	1.02
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	0.94	0.58

[a] Bezogen auf die mit Natriumsalz gesättigte Kalomelektrode.

Oxidation von Wasser zu Disauerstoff bei pH 1.0 ($E^{0'} = 0.94$ V, siehe Tabelle 1).

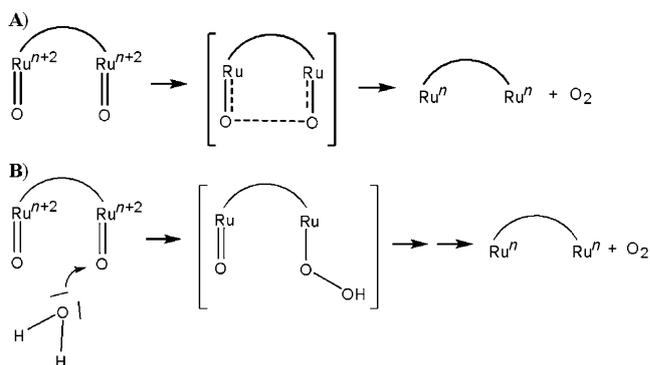
In Gegenwart von Ce^{IV} im Überschuss oxidiert das blaue Dimer Wasser zu Disauerstoff, wobei mindestens eine Umsatzzahl von 13.2 erhalten wird.^[22] Eines der größten Probleme bei diesem Katalysezyklus ist wahrscheinlich die Koordination von Anionen („Anation“), die den Prozess deaktiviert [siehe Gl. (13)]. Der langsame Reaktionsschritt ist die Oxidation der $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-O-Ru}^{\text{III}}$ -Spezies zu den Sauerstoff entwickelnden Formen mit höherer Oxidationsstufe.

Es wurde bereits über eine Reihe von Analoga des blauen Dimers berichtet, die auf dem Ru-O-Ru-Gerüst aufbauen und unterschiedliche Polypyridinliganden enthalten.^[23] Ihre Redox- und katalytischen Eigenschaften wurden erst kürzlich in einer Übersicht behandelt^[24] und sollen daher hier nicht weiter diskutiert werden.

3.2. Reaktionsmechanismen

Am ^{18}O -markierten blauen Dimer in Lösung wurden einige mechanistische Studien durchgeführt, die zu eher kontroversen Ergebnissen führten. Während die Meyer-Gruppe beim freigesetzten Disauerstoff ein $^{18}\text{O}^{18}\text{O}/^{18}\text{O}^{16}\text{O}/^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ -Verhältnis von 0.13/0.64/0.23^[25] fand, berichtete die Gruppe um Hurst von einem Verhältnis von Spuren/0.40/0.60.^[26]

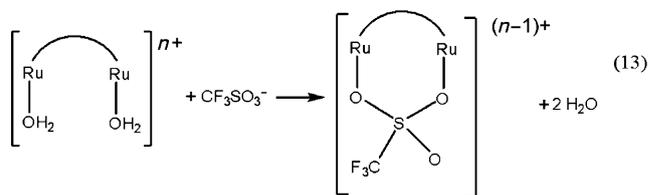
Entsprechend unterschiedlich sind die diskutierten Mechanismen. So setzt das Auftreten von $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ intramolekulare Wechselwirkungen wie die in Schema 2 A gezeigten oder eine



Schema 2. Mögliche Mechanismen, die zur Bildung von O_2 unter Beteiligung der Rutheniumzentren des blauen Dimers führen.

bimolekulare $\text{Ru-O}\cdots\text{O-Ru}$ -Wechselwirkung voraus, während sein Fehlen beide Wechselwirkungen ausschließt. Die signifikante Menge $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, die in beiden Experimenten gefunden wurde, ist dagegen ein deutlicher Hinweis auf einen intermolekularen Reaktionsmechanismus, bei dem das Lösungsmittel Wasser ein Hydroperoxidintermediat bildet, aus dem letztlich der Disauerstoff wird (Schema 2 B). Schließlich deutet das Auftreten von $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ bei beiden Experimenten auf einen gewissen Austausch während des Reaktionszyklus, eine Erweiterung der Koordinationssphäre und/oder die Bildung von Sauerstoff ohne Beteiligung der $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ -Gruppen hin.

Den Reaktionsmechanismus dieses Prozesses aufzuklären ist angesichts der Vielzahl der am Reaktionszyklus beteiligten Spezies in verschiedenen Oxidationsstufen (darunter thermodynamisch metastabile Spezies) und mit unterschiedlichem Protonierungsgrad intrinsisch schwierig. Zusätzlich wird die Aufgabe verkompliziert durch die Problematik, die Proben in einer vollkommen sauerstofffreien Atmosphäre zu halten, durch die begrenzte Löslichkeit des Katalysators in Wasser und durch die Koordination von Anionen [Gl. (13)]. Bei dieser Anation können schwach koordinierende Anionen wie Triflat chelatartig koordinieren und so in der ersten Ko-



ordinationssphäre der Rutheniumzentren in Konkurrenz zu Wasser treten.

Zur Aufklärung der möglichen an der Sauerstoffbildung beteiligten Reaktionsmechanismen wurden auch DFT-Rechnungen durchgeführt.^[27] Allerdings sind bei den verwendeten Theorieniveaus die Ergebnisse eher wenig zuverlässig, was unter anderem an folgenden Punkten liegt: 1) der Offenschaligkeit von Ruthenium in allen beteiligten Oxida-

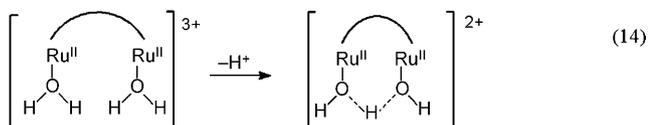
tionsstufen, 2) der inhärenten Schwierigkeit, die Elektronenkorrelation und die Spinkopplung von Metallzentren korrekt zu berücksichtigen, und 3) dem periodischen Durchlaufen verschiedener Oxidationsstufen während des Katalysezyklus.^[28]

4. Rutheniumkomplexe ohne Oxidbrücken

4.1. Das 3,5-Bis(2-pyridyl)pyrazol(Hbpp)-System

Für das Design von Katalysatoren für die Vierelektronen-Wasseroxidation wählte unsere Gruppe einen neuen Ansatz.^[29] Um die Stabilität der Komplexe vom Typ blaues Dimer zu verbessern, wollten wir den Oxid-Brückenliganden durch einen robusteren und starren Chelat-Brückenliganden ersetzen. Dies sollte sowohl die bekannte Desaktivierung durch reduktive Spaltung der Oxidbrücke als auch die Möglichkeit einer *cis-trans*-Isomerisierung der Bisoxogruppe verhindern, die bekanntermaßen in *cis*-[Ru^{VI}(bpy)₂(O)₂]²⁺ stattfindet.^[24] Beim Design des neuen Brückenliganden musste außerdem die relative Anordnung der aktiven Zentren des Komplexes, der beiden Aqua/Oxogruppen, beachtet werden, weshalb eine gewisse Steuerung über die Präorganisation, aber auch eine gewisse Flexibilität möglich sein sollten. Also musste der Brückenligand dafür sorgen, dass 1) die beiden Aqua/Oxogruppen ausreichend weit voneinander entfernt sind, damit keine Ru-O-Ru-Brücke gebildet werden kann, und 2) die beiden Aquagruppen sich für eine signifikante intramolekulare Wechselwirkung durch den Raum nahe genug sind. Bei einem Brückenliganden, der diese Bedingungen erfüllt, sollten nach dem Erreichen der höheren Oxidationsstufen die jeweiligen Ru=O-Gruppen korrekt orientiert vorliegen und so angeordnet sein, dass sie unter reduktiver Verknüpfung Sauerstoff abspalten können. Wir entschieden uns für den zweikernigen Brückenliganden 3,5-Bis(2-pyridyl)pyrazol (Hbpp, siehe Schema 1).^[30] In Kombination mit dem dreizähligen meridionalen 2,2':6:2''-Terpyridin(trpy)-Liganden konnte der entsprechende *in, in*-Diaqua-Komplex *in, in*-[Ru₂(μ-bpp)(trpy)₂(H₂O)₂]³⁺ (**2**) hergestellt werden (Abbildung 3).

Die Wechselwirkung zwischen den beiden Aquagruppen in **2** (Oxidationsstufe II) ist deutlich daran zu erkennen, dass die Acidität des zweikernigen Komplexes um vier Größenordnungen höher ist als die des entsprechenden einkernigen



Komplexes. Dieser Aciditätsanstieg lässt sich mit der Bildung einer sehr stabilen {H₃O₂}⁻-Einheit erklären [Gl. (14)]. Zudem manifestiert sich die Wechselwirkung zwischen den beiden aktiven Gruppen in einem NMR-spektroskopisch nachgewiesenen fluktuierenden Verhalten bei Raumtemperatur: Die C₂-symmetrischen Enantiomere des Moleküls wandeln sich sehr rasch ineinander um.^[31]

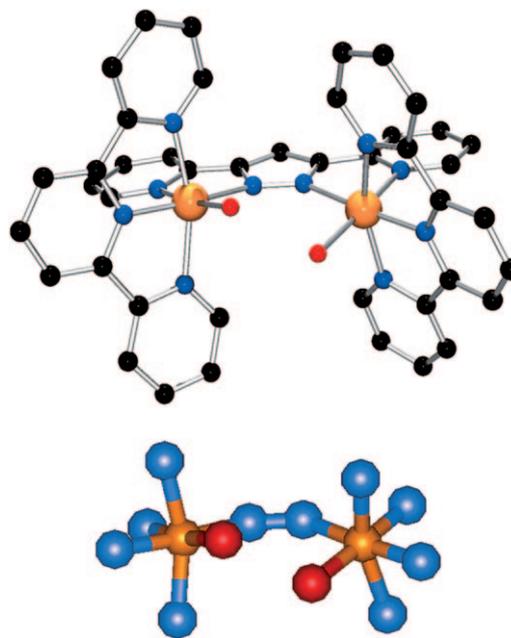
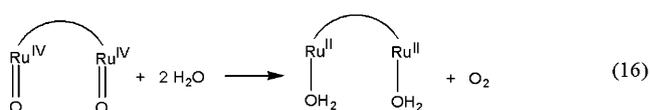
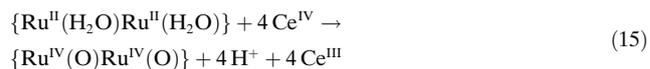


Abbildung 3. Oben: POV-Ray-Darstellung der berechneten Struktur von **2** (semiempirische Rechnungen auf ZINDO-Niveau^[19] mit dem Cache-Programmpaket^[20]). Unten: die Atome der ersten Koordinationssphäre der Rutheniumzentren. Orange Ru, blau N, rot O, schwarz C; zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome weggelassen.

Die elektronische Kopplung zwischen den Metallzentren hat auch zur Folge, dass die Redoxpotentiale vollkommen verschieden sind von denen des einkernigen Komplexes. Das Pourbaix-Diagramm von **2** unterscheidet sich signifikant von dem des blauen Dimers, was vor allem daran liegt, dass **2** der die Rutheniumzentren verbindende Oxidligand fehlt. Im blauen Dimer kann als höchste Oxidationsstufe Ru^VRu^V erreicht werden, und diese Stufe ist verantwortlich für die O₂-Bildung. Bei **2** ist dagegen die höchste erreichbare Oxidationsstufe Ru^{IV}Ru^{IV}. Dafür sind bei **2** die beiden Oxidationsstufen Ru^{II}Ru^{II} und Ru^{III}Ru^{III} stabil, während im blauen Dimer niedrigere Oxidationsstufen als Ru^{III}Ru^{III} (siehe Abschnitt 3.1) eine Spaltung der Oxidbrücke zur Folge haben. In Gegenwart von Ce^{IV} im Überschuss erzeugt Komplex **2** mit TN = 18 sehr rasch Disauerstoff. Unter optimierten Bedingungen kann eine TN von fast 200 erreicht werden.^[24] Am Beginn der Reaktion wird **2** durch Ce^{IV} zu seiner Ru^{IV}Ru^{IV}-Oxidationsstufe oxidiert. Danach wird Disauerstoff in einem langsameren Prozess mit einer anfänglichen Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung von 1.4 × 10⁻² s⁻¹ gebildet [Gl. (15) und (16)].



Die außergewöhnliche Leistungsfähigkeit dieses Komplexes beruht auf folgenden Eigenschaften: a) der günstigen Anordnung der Ru=O-Gruppen, die sich starr gegenüberstehen; b) dem Nichtvorhandensein der Oxidbrücke, wodurch vermieden wird, dass durch reduktive Spaltung und durch die starke thermodynamische Triebkraft in Richtung einer *trans*-Dioxobildung eine Zersetzung erfolgt; c) dem geringeren Ausmaß, in dem die Anation als konkurrierende Nebenreaktion abläuft, weil die Gesamtladung des aktiven Komplexes und die Ruthenium-Oxidationsstufen niedriger sind.

4.2. Das Binapypyr-System

Mit einer Strategie ähnlich der beim Hdpp-System angewendeten (Abschnitt 4.1) synthetisierten Thummel et al. binapypyr (siehe Schema 1), einen doppelt koordinierenden neutralen achtzähligen Liganden (der jedoch nur sechszähligen wirkt), der zwei an eine Bispyridylpyridazin-Einheit gebundene Naphthyridylgruppen enthält.^[32] Zusammen mit vier einfach substituierten Pyridinliganden koordiniert dieser Ligand an zwei Rutheniumzentren, was zum μ -Cl-Komplex *trans,trans*-[Ru₂(μ -Cl)(μ -binapypyr)(4-Me-py)₄]³⁺ (**3**) führt. An diesem Komplex wurde eine erste Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, und die berechnete Struktur des entsprechenden *in, in*-Diaquakomplexes ist in Abbildung 4 gezeigt.^[32] Dieser Diaquakomplex wurde noch nicht charakterisiert oder isoliert, wird aber wahrscheinlich beim Auflösen von **3** in 1.0 M Trifluormethansulfonsäure oder bei der Oxidation des ursprünglichen Ru^{II}-Cl-Ru^{II}-Komplexes gebildet. Bei Zugabe von Ce^{IV} zur Trifluormethansulfonsäure-Lösung entsteht mit einer Umsatzzahl von 538 und einer Effizienz von 23.6% bezogen auf das Oxidationsmittel Ce^{IV} spektakulär viel Disauerstoff (die angegebenen Werte wurden durch GC mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ermittelt und sind wesentlich verlässlicher als die mit den zuvor verwendeten elektrochemischen Methoden erhaltenen).^[33]

In diesem Fall sind sämtliche an das Metallzentrum des Aquakomplexes gebundenen Liganden neutral und sollten daher ein deutlich anderes thermodynamisches Szenario als das mit **1** und/oder **2** erhaltene zur Folge haben. Deshalb ist es ganz wichtig, die elektrochemischen Eigenschaften dieser Komplexserie zu untersuchen, um die Reaktionswege der Wasseroxidation besser verstehen zu lernen.

Thummel et al.^[32] beschrieben auch eine Familie von einkernigen Komplexen mit einfach chelatisierenden Liganden, die ebenfalls zwei Naphthyridylgruppen enthielten. Diese Komplexe oxidieren ebenfalls Wasser zu Disauerstoff. Auch eine Reihe einkerniger Komplexe mit anderen Liganden oxidiert Wasser zu Disauerstoff,^[34] doch die meisten müssen noch sorgfältig elektrochemisch charakterisiert werden, und ihre Leistung ist niedriger als die der oben beschriebenen zweikernigen Komplexe. Die einkernigen Komplexe sind möglicherweise Vorstufen für komplexere Typen, zum Beispiel sauerstoffverbrückte Dimere, als die eigentlichen Katalysatoren. Schließlich gibt es noch einen zweikernigen, anthracenverbrückten Rutheniumkomplex mit zwei trpy-Einheiten und einem Chinonliganden, der elektroche-

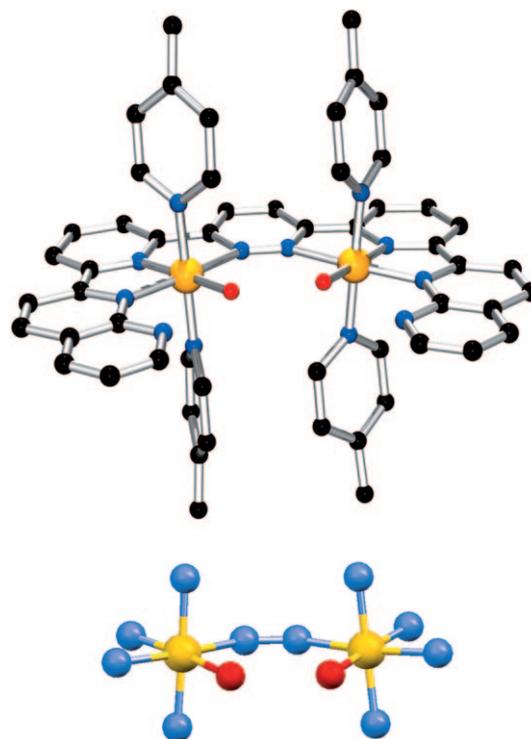


Abbildung 4. Oben: POV-Ray-Darstellung der berechneten Struktur des **3** entsprechenden *in, in*-Diaquakomplexes (semiempirische Rechnungen auf ZINDO-Niveau^[19] mit dem CACHE-Programmpaket^[20]). Unten: Die Atome der ersten Koordinationssphäre der Rutheniumzentren. Orange Ru, blau N, rot O, schwarz C; zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome weggelassen.

misch Wasser zu Disauerstoff oxidieren kann, allerdings mit dem Manko, dass dafür 40 h lang ein Überpotential von fast 1 V angelegt werden muss.^[35]

5. Die ersten Iridiumkomplexe

Erst kürzlich haben Bernhard et al. eine Reihe von metallorganischen Iridiumkomplexen der allgemeinen Formel *cis*-[Ir^{III}(L)₂(H₂O)₂]⁺ [L = 2-(2-Pyridyl)phenylat-Anion (2-ppy) (**4**; Abbildung 5; der Ligand ist in Schema 1 definiert) und ähnliche Liganden] hergestellt,^[36] die mit Ce^{IV} als Oxidationsmittel effizient die Oxidation von Wasser zu Disauerstoff katalysieren. Die angegebenen TNs sind beeindruckend und liegen im Bereich von 2500 mit Effizienzen um 66% bezogen auf das Oxidationsmittel Ce^{IV}. Allerdings benötigt das System bis zum vollständigen Umsatz lange – Größenordnung eine Woche –, wogegen mit den vorher beschriebenen Rutheniumsystemen die Reaktion in weniger als einer Stunde abgeschlossen ist. Tabelle 2 in Abschnitt 8 bietet einen Vergleich der Leistung aller Katalysatoren anhand der Anfangsgeschwindigkeit der Sauerstofffreisetzung.

Diese Iridiumkomplexe sind Strukturanaloga des von Dobson und Meyer vor einigen Jahren vorgestellten Komplexes *cis*-[Ru(bpy)₂(H₂O)₂]²⁺.^[37] Allerdings oxidiert dieser Rutheniumkomplex anders als die Iridiumkomplexe Wasser nicht zu Disauerstoff, denn wegen der Instabilität der *cis*-

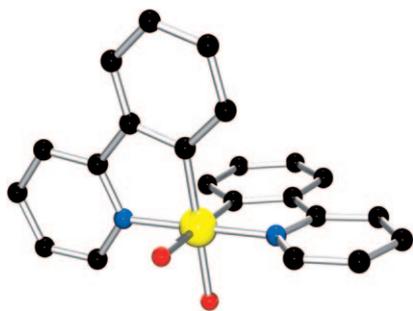


Abbildung 5. POV-Ray-Darstellung der berechneten Struktur von **4** (semiempirische Rechnungen auf ZINDO-Niveau^[19] mit dem CAChe-Programmpaket^[20]). Gelb Ir, blau N, rot O, schwarz C; zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome weggelassen.

Dioxogruppe kommt es zur Desaktivierung durch *trans*-Isomerisierung. Zudem entsteht beim Umsetzen von *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂] mit Ag⁺ im Überschuss durch die Oxidation des Ru^{II}-Komplexes das blaue Dimer.

Obwohl unter den Iridiumkomplexen die ersten strukturell relativ gut charakterisierten Nicht rutheniumkomplexe sind, die Wasser zu Disauerstoff oxidieren, müssen ihre spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften noch detaillierter untersucht werden. Vor allem sollte zur Klärung der wichtigen Fragen, die diese Komplexe aufgeworfen haben, eine Charakterisierung der entsprechenden höheren Oxidationsstufen zusammen mit einer sorgfältigen kinetischen Analyse durchgeführt werden. Die allerwichtigste Frage ist die nach den aktiven Spezies im Katalysezyklus. Die typischen Oxidationsstufen für Iridiumkomplexe sind III und IV; höhere Oxidationsstufen als IV sind sehr ungewöhnlich.^[38] Da es sich bei der Oxidation von Wasser zu Disauerstoff um einen 4e⁻-4H⁺-Prozess handelt, müsste der Komplex als einkerniger Komplex die Oxidationsstufe VII erreichen, was sehr unwahrscheinlich ist. Eine andere Möglichkeit ist die Bildung eines oxidverbrückten Dimers, das strukturanalog zum blauen Rutheniumdimer wäre. Dieses Dimer würde bei der Oxidation von Ir^{III} entstehen und zu einer Ir^{IV}-O-Ir^{IV}-Spezies führen, die unter Nutzung beider Iridiumzentren zwischen den Oxidationsstufen IV und VI oder alternativ III und V pendeln könnte. Zusammen mit dem dianionischen Oxid-Brückenliganden sollten die anionischen Phenylatliganden genügend starke Elektronendonoren sein, um diese höheren Oxidationsstufen zu stabilisieren. Eine weitere mögliche Option ist – wenn keine direkte intramolekulare Sauerstoff-Sauerstoff-Verknüpfung erforderlich ist – die Bildung eines Trimers oder von höheren Oligomeren, bei denen die Iridium-Aqua-Einheiten im Außenbereich liegen und die restlichen Iridiumzentren als Shuttles für den Elektronentransfer dienen.

Auch wenn Iridium ein teures Übergangsmetall und die Geschwindigkeit der Wasseroxidation bei diesen Komplexen sehr viel geringer ist als bei den Rutheniumkomplexen, sind diese Befunde sicherlich von großer Bedeutung, denn sie zeigen, dass der Bereich der Übergangsmetalle, die die schwierige Aufgabe der Wasseroxidation meistern, bei sorgfältiger Ligandenwahl erweitert werden kann. Zudem bringt

eine gründliche Untersuchung des Mechanismus dringend benötigte neue Einblicke.

6. Ein neuer Ruthenium-Polyoxometallat-Komplex

Einen bedeutenden Durchbruch bedeutet das Polyoxometallat [Ru^{IV}₄(μ-O)₄(μ-OH)₂(H₂O)₄(γ-SiW₁₀O₃₆)₂]¹⁰⁻ (**5**, Abbildung 6), das ebenfalls Wasser zu Disauerstoff oxidieren

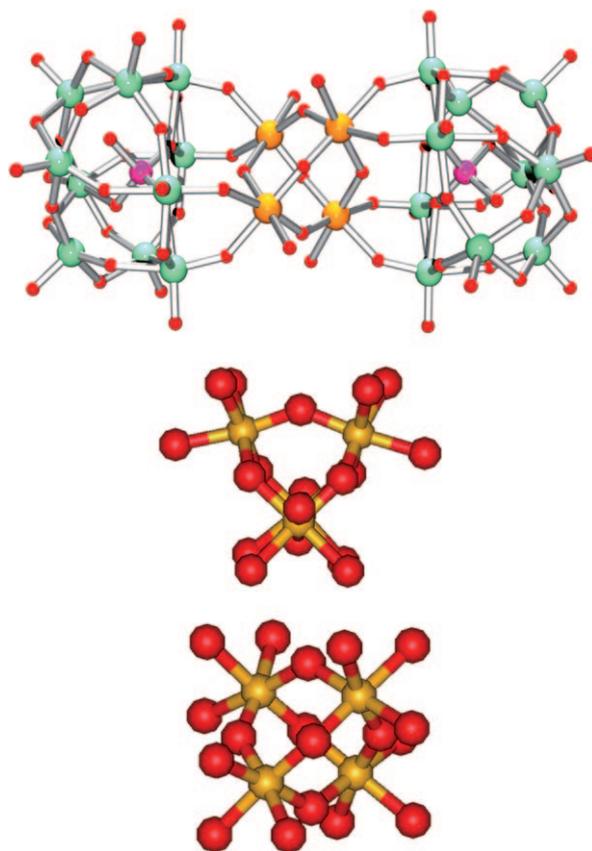


Abbildung 6. Oben: POV-Ray-Darstellung der berechneten Struktur von **5**. Unten: Die Atome der ersten Koordinationssphäre der Rutheniumzentren aus zwei Blickwinkeln. Orange Ru, rot O, pink Si, grün W; zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome weggelassen.

kann, wie zwei Gruppen unabhängig voneinander und nahezu gleichzeitig berichteten.^[39] Seine Struktur enthält eine Adamantaneinheit {Ru₄O₆}, in der sich Metall- und Sauerstoffatome abwechseln. Die Sauerstoffatome besetzen dabei die Ecken eines Oktaeders und die Metallatome die eines Tetraeders. Die γ-SiW₁₀O₃₆-Einheiten fungieren als vierzählige Brückenliganden zwischen zwei Rutheniumzentren, und jedes Rutheniumzentrum komplettiert seine oktaedrische Koordination durch einen terminalen Aqualiganden.

Die Leistung dieses Komplexes ist beeindruckend. Bei einem **5**:Ce^{IV}-Verhältnis von 1:400 in 0.1M Trifluormethansulfonsäure entspricht die erzeugte Menge an Disauerstoff einer Umsatzzahl von 385, was eine Effizienz von 90% bedeutet, und die Reaktion ist nach etwa 2 h vollständig.

Das Interesse an diesem Komplex gründet auf folgende Punkte: Erstens gibt es keine organischen Liganden, die oxidiert werden können, sodass intermolekulare Katalysator-Katalysator-Desaktivierungswege nicht besprochen werden können, selbst wenn sich die Geometrie und die Stabilität als Funktion der Oxidationsstufe und des pH-Werts ändern, wie für ähnliche Rutheniumkomplexe bereits beschrieben wurde.^[40] Zweitens liegen alle Ruthenium-Aqua-Komplexe in der Oxidationsstufe IV vor, sodass ein $4\text{H}^+ - 4\text{e}^-$ -Reaktionsweg über zwei Ru-Zentren vorstellbar ist, die entweder benachbart oder nicht benachbart sind. Dabei wechselt der Komplex zwischen den Oxidationsstufen $(\text{IV})_4$ und $(\text{IV})_2(\text{VI})_2$ oder – wenn alle Rutheniumatome teilnehmen – $(\text{V})_4$. Unabhängig davon gilt: Wenn die Kernstruktur des Komplexes in den verschiedenen Oxidationsstufen erhalten bleibt, kann eine Sauerstoff-Sauerstoff-Verknüpfung nicht durch intramolekulare Reaktion passieren. Vielmehr muss O_2 intermolekular gebildet werden, entweder indem das Lösungsmittel Wasser nucleophil angreift oder indem zwei Polyoxometallatkomplexe bimolekular wechselwirken. Um den Mechanismus aufzuklären, ist eine sorgfältige kinetische Analyse nötig. Auch ist, wie beim Iridiumkomplex (Abschnitt 5), eine Untersuchung der Elektrochemie und Spektroskopie als Funktion der Oxidationsstufe von höchstem Interesse, um dieses System vollständig charakterisieren zu können.

7. Ein effizientes heterogenes molekulares System

Neben den intrinsischen Vorteilen der heterogenen gegenüber der homogenen Katalyse gibt es zwei Hauptgründe, einen molekularen Wasseroxidationskatalysator an einem festen Träger verankern zu wollen: Einer ist die geringere translationale Mobilität, die einen tieferen Einblick in die potenziellen Desaktivierungswege ermöglicht, und der zweite, zu zeigen, dass ein Wasseroxidationskatalysator im festen Zustand verwirklichtbar ist. Ein derartiger Katalysator könnte in Anlagen zur Umwandlung von Sonnenenergie mithilfe der Wasserspaltung eingebaut werden.^[3] Solche Festkörpermateriale würden die Handhabung und den Aufbau von Anlagen, die das in Abbildung 1 gezeigte Konzept zur Energieumwandlung nutzen, stark vereinfachen.

Kaneko et al. versuchten, das blaue Dimer **1** in einem Nafion-Polymerfilm durch einfachen Kationenaustausch zu immobilisieren.^[41] Bei Zugabe von Ce^{IV} entstand Disauerstoff, allerdings mit sehr viel geringerer Effizienz als mit dem Katalysator in homogener Phase. Ein weiteres Beispiel für die Immobilisierung eines Wasseroxidationskatalysators an einem festen Träger wurde kürzlich von der Gruppe um Meyer vorgestellt.^[42] Sie verankerten ein Derivat des blauen Dimers, das einen mit einer Phosphonatgruppe funktionalisierten trpy-Liganden ($\text{trpy-H}_2\text{PO}_3$; siehe Schema 1) trägt, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O})(\text{trpy-H}_2\text{PO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$, auf den leitenden Oxidoberflächen ITO (Sn^{IV} -dotiertes In_2O_3) und FTO (fluordotiertes Zinnoxid). In homogener Phase erreicht dieser trpy-Ru-Komplex fast $\text{TN} = 1$ und an der festen Oberfläche verankert maximal $\text{TN} = 3$.^[42]

Eine sehr einfache Methode, um redoxaktive Metallkomplexe an leitenden festen Trägern zu verankern, ist die

anodische Elektropolymerisation von N-substituierten Pyrrolen.^[43] Mit dieser Strategie haben wir kürzlich mit dem modifizierten trpy-Liganden 4'-(*para*-Pyrrolylmethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (trpy-pyr; siehe Schema 1) ein an einer leitenden festen Oberfläche verankertes Derivat von Komplex **2** synthetisiert.^[44] Bei genügend hohem Anodenpotential polymerisiert die Pyrrolgruppe von trpy-pyr und erzeugt ein Material, das fest mit der Elektrodenoberfläche verbunden bleibt (Komplex **2'**). Als Oberflächen nutzten wir glasartigen Kohlenstoffschwamm (VCS) und FTO. Der Katalysator **2'** zeigte eine weit höhere Leistung als der Katalysator **2**, was mit der Minimierung der Katalysator-Katalysator-Wechselwirkungen erklärt werden kann.

Um die katalytisch aktiven Spezies an der Festkörperoberfläche besser trennen zu können, wurden Copolymere mit robusten inaktiven Redoxspezies als Verdünnung hergestellt.^[44] Die Wahl fiel auf den N-substituierten anionischen Pyrrol-Carboran-Komplex **6** (Abbildung 7), weil er die Oxi-

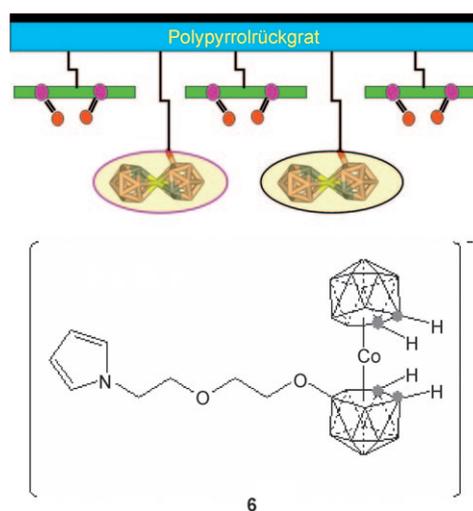


Abbildung 7. Schematische Darstellung des Copolymers FTO/Poly(2-co-6) (lila Ru, rot O, grün Hilfsliganden) und Formel des anionischen Monomers **6**.

ation des Polypyrrolrückgrats hemmen kann,^[45] die in unserem Fall ebenfalls von Nachteil wäre. Durch die Copolymerisation von **2** und **6** an einer FTO-Elektrode entstand ein neues Material, FTO/Poly(2-co-6), das Wasser oxidieren kann. Die dabei erreichte TN von 250^[44] ist die bisher beste TN in heterogener Phase bei einem chemischen Oxidationsmittel. Diese Arbeit belegt, dass eine Festkörpereinrichtung für die Oxidation von Wasser zu Disauerstoff realisierbar ist und als ein Modul in eine größere Anlage zur Photoproduktion von H_2 integriert werden kann. Für das Forschungsgebiet bedeutet dieser modulare Ansatz einen großen Schritt vorwärts.

8. Zusammenfassung

In den letzten vier Jahren wurden bei der Katalyse der Wasseroxidation enorme Fortschritte erzielt, weil es gelungen

ist, definierte Moleküle zu entwickeln, die diese Reaktion effizient ausführen können. Anfangs war die Reaktion auf Rutheniumkomplexe begrenzt, nun gibt es eine Reihe von Komplexen auf der Basis von Iridium, die diese Oxidation ebenfalls ermöglichen. Dies öffnet eindeutig das Tor zu weiteren Übergangsmetallen, die allerdings die richtigen Liganden tragen müssen: Liganden, die nicht oxidiert werden, die während der Reaktion am Metallzentrum gebunden bleiben und die auch die strengen thermodynamischen Anforderungen erfüllen. Bei den Rutheniumkomplexen mit organischen Liganden sind die große Diversität der verwendeten Polypyridinliganden und die unterschiedlichen Oxidationsstufen bemerkenswert. Ein Schlüsselaspekt bei den zweikernigen Rutheniumkomplexen ist der Brückenligand,^[46] weil er den Grad der elektronischen Kopplung zwischen den Metallzentren bestimmt und die relative Anordnung der aktiven Ruthenium-Aqua-Gruppen festlegen kann. Diese Merkmale haben einen starken Einfluss darauf, welche Oxidationsstufen zugänglich sind und welche Reaktionswege mechanistisch machbar sind. So geht man bei den neutralen und einfach anionischen Liganden wie in **3** bzw. **2** davon aus, dass die Rutheniumzentren zwischen den Oxidationsstufen II,II und IV,IV hin und her pendeln, beim dianionischen Oxidliganden dagegen zwischen III,III und V,V. Außerdem sollte die räumliche Anordnung der beiden Ruthenium-Aqua-Gruppen in **2** und **3** ideal für einen möglichen intramolekularen Reaktionsweg sein, wenn dieser energetisch zugänglich ist. Der neue Ru-Polyoxometallat-Komplex **5** unterscheidet sich deutlich von seinen Vorgängern, denn seine Rutheniumzentren sind nur an Sauerstoffatome gebunden (Oxid- und Hydroxidliganden). Die große Menge an Elektronendichte, die die Oxid/Hydroxidliganden an das Rutheniumzentrum abgeben, ermöglicht hier die Stabilisierung der Oxidationsstufe IV. Damit pendeln die Metallzentren in diesem Komplex wahrscheinlich zwischen den Oxidationsstufen (IV)₄ und (V)₄. Das ist deswegen interessant, weil dann bei Beibehaltung der Polyoxometallatkernstruktur während des Katalysezyklus kein intramolekularer Mechanismus ablaufen kann. Daraus kann gefolgert werden, dass bei wasserspaltenden Katalysatoren nicht notwendigerweise die beiden Metallzentren in direkter Nachbarschaft liegen müssen. Sie können vielmehr auch voneinander entfernt sein, wenn sie nur elektronisch adäquat gekoppelt sind. Diese Kopplung ist erforderlich, damit die Elektronen zum aktiven Rutheniumzentrum transportiert werden können, an dem die Sauerstoff-

Sauerstoff-Metall-Bindung gebildet wird. Deren anschließende Oxidation produziert dann den Disauerstoff.

Schließlich ist es auch wichtig, effiziente Heterogenkatalysatoren zu entwickeln, zum einen zur Unterstützung von mechanistischen Studien, zum anderen, damit eine Festkörperanlage konstruiert werden kann, die sich außerdem modular in eine größere Anlage für die Photoproduktion von H₂ integrieren lassen muss.

Tabelle 2 listet die kinetischen Daten der hier beschriebenen Komplexe sowie die des OEC-PSII auf. Die angegebenen Anfangsgeschwindigkeitskonstanten k_i wurden unter der Annahme definiert, dass die Reaktion bezüglich [Kat.] und [Ce^{IV}] nach erster Ordnung abläuft, was nicht immer der Fall sein muss, aber dennoch für den Vergleich der Katalysatorleistungen hilfreich sein kann. Ebenfalls nützlich für Vergleiche ist die Anfangsumsatzzahl TOF_i. Ihre Werte liegen für alle synthetischen Komplexe im Bereich von 0.05 bis 22, während TOF_i des OEC-PSII fast fünf Größenordnungen größer ist. Auch interessant ist, dass das schnellste homogene System der Komplex **2** ist, bei dem sich die beiden Oxogruppen in den höheren Oxidationsstufen vor der Sauerstoffherzeugung direkt gegenüberliegen. Dies weist darauf hin, dass der intramolekulare Mechanismus möglicherweise schneller abläuft als der intermolekulare, der auf dem nucleophilen Angriff von Wasser basiert. Der schnellste synthetische Prozess ist derjenige, bei dem ein Komplexanalogon von **2** auf einem leitenden festen Träger fixiert ist. Dieses Ergebnis demonstriert die Bedeutung der direkten Umgebung für verkapselte Katalysatoren.

Zusammenfassend gilt, dass das Zusammenspiel zwischen der elektronischen Kopplung, der Geometrie, der Art der aktiven Spezies und der Art des Übergangsmetalls für die Leistungsfähigkeit eines Katalysators entscheidend ist. Derzeit sieht sich das Forschungsfeld vor zwei schwierigen, aber faszinierenden Aufgaben. Die erste ist, unser Wissen über die Reaktionsmechanismen der katalytischen Wasseroxidation zu vertiefen, was die Charakterisierung der Reaktionsintermediate erfordert. Diese schon allgemein schwierige Aufgabe wird hier noch viel schwieriger, weil die Reaktionen in Wasser durchgeführt werden und deshalb der Temperaturbereich, in dem sie stattfinden können, sehr eng ist. Die zweite große Aufgabe ist es, die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation an die des OEC-PSII anzunähern. Derzeit liegt die Natur noch um fünf Größenordnungen vorne, und der zurückzulegende Weg ist noch weit. Wenn man berücksichtigt, dass

Tabelle 2: Kinetikdaten zu den hier diskutierten Komplexen.^[a]

Katalysator	[Kat.] [mM]	[Ce ^{IV}] [mM]	[Ce ^{IV}]/[Kat.]	V [mL]	T [°C]	μmol h ⁻¹	nmol s ⁻¹	$k_i \times 10^5$ ^[b]	TOF _i ^[c]	Lit.
1	0.20	620	3100.0	5.00	25.0	18.0	5.0	4.03	5.00	[41]
2	1.05	263	250.5	2.00	25.0	97.9	27.2	9.85	12.95	[29] ^[d]
3	65.60	328	5.0	3.05	20.0	33.3	9.3	0.04	0.05	[32] ^[d]
4	0.15	172	1178.1	10.00	25.0	19.8	5.5	21.90	3.77	[36] ^[d]
5	0.15	1009	6726.7	10.00	20.0	50.0	13.9	9.18	9.27	[39a] ^[d]
FTO/Poly(2-co-6)	2.5×10^{-4}	0.90	3600	2.00	25.0	0.04	0.011	4888	22.0	[44]
OEC-PSII									10 ⁶	[9b]

[a] Alle Komplexe in 0.1 M Trifluormethansulfonsäure, mit Ausnahme des Iridiumkomplexes, dessen Werte bei pH 1.7 durch Ce^{IV} ((NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]) gewonnen wurden. [b] $k_i = v_i / ([Ru][Ce^{IV}]^2)$ in mol s⁻¹ M⁻¹ M⁻². [c] TOF_i in mol O₂ pro mol Ru pro 1000 s. [d] Werte entnommen aus dem linearen Verhalten bezüglich [Kat.].

ähnliche Reaktionen mit den Elementen der ersten Übergangsmetallreihe schneller ablaufen als mit denen der zweiten oder dritten Reihe und dass der OEC-PSII einen vierkernigen Mn-Komplex enthält, scheint es einleuchtend, dass Komplexe der ersten Übergangsmetallreihe die größte Aussicht auf Erfolg haben.

9. Addendum

Nach Einreichen dieses Kurzaufsatzes erschien ein Beitrag von Kanan und Nocera,^[47] die Co^{II} und Phosphat als Katalysatoren für die Wasseroxidation einsetzten. In diesem Fall betrug die TN nur 5.2, und die TOF war um zwei Größenordnungen kleiner als die des hier beschriebenen besten Rutheniumkomplexes. Dennoch ist der Beitrag von Interesse, weil Cobalt ein relativ billiges und häufiges Übergangsmetall ist.

Für die Unterstützung durch SOLAR-H2 (EU 212508), ACS (PRF 46819-AC3), MEC (CTQ2007-67918) und den Consolider Ingenio 2010 (CSD2006-0003 und -60476) danken wir herzlich. X. S. dankt dem spanischen Wissenschaftsministerium (MICINN) für ein Torres-Quevedo-Stipendium.

Eingegangen am 5. Juni 2008

Online veröffentlicht am 22. Januar 2009

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer (Otterberg)

- [1] R. Eisenberg, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1697.
- [2] C. Herrero, B. Lassalle-Kaiser, W. Leibl, A. W. Rutherford, A. Aukauloo, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 456.
- [3] M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338.
- [4] Siehe das Feature „The photon trap“ von *Nature News*: K. Sanderson, *Nature* **2008**, *452*, 400–402.
- [5] Siehe beispielsweise: C. S. Mullins, V. L. Pecoraro, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 416.
- [6] J. M. Mayer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 363.
- [7] a) M. H. B. Huynh, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5004; b) T. J. Meyer, M. H. B. Huynh, H. H. Thorp, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5284.
- [8] a) B. Kok, B. Forbush, M. McGloin, *Photochem. Photobiol.* **1970**, *11*, 457; b) M. Haumann, H. Dau, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **2007**, *1767*, 472.
- [9] a) K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science* **2004**, *303*, 1831; b) A. W. Rutherford, A. Boussac, *Science* **2004**, *303*, 1782.
- [10] J. Yano, J. Kern, K. Sauer, M. J. Latimer, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, W. Saenger, J. Messinger, A. Zouni, V. K. Yachandra, *Science* **2006**, *314*, 821.
- [11] a) J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4455; b) E. M. Sproviero, J. A. Gascon, J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, V. S. Batista, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 1119.
- [12] B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka, *Nature* **2005**, *438*, 1040.
- [13] M. Haumann, P. Liebisch, C. Müller, M. Barra, M. Grabolle, H. Dau, *Science* **2005**, *310*, 1019.
- [14] Eine Übersicht bietet: T. J. Meyer, M. H. V. Huynh, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8140.
- [15] a) M. Rodríguez, I. Romero, C. Sens, A. Llobet, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *251*, 215; b) A. Llobet, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *221*, 125; c) M. Rodríguez, I. Romero, A. Llobet, A. Deronzier, M. Biner, T. Parella, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4150.
- [16] a) R. A. Binstead, B. A. Moyer, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2897; b) R. A. Binstead, M. E. McGuire, A. Dvletoglou, W. K. Seok, L. E. Roecker, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 173.
- [17] a) J. R. Bryant, T. Matsuo, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1587; b) X. Sala, A. Poater, I. Romero, M. Rodríguez, A. Llobet, X. Solans, T. Parella, T. M. Santos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *612*; c) W.-P. Yip, W.-Y. Yu, N. Zhu, C.-M. Che, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14239; d) E. Masllorens, M. Rodríguez, I. Romero, A. Roglans, T. Parella, J. Benet-Buchholz, M. Poyatos, A. Llobet, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5306.
- [18] a) S. W. Gestern, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4029; b) J. A. Gilbert, D. S. Eggleston, W. R. Murphy, Jr., D. A. Geselowitz, S. W. Gestern, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3855.
- [19] M. C. Zerner in *Rev. Comp. Chem. Vol. 2* (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH, New York, **1991**, S. 313.
- [20] *Quantum CAChe*, version 6.1.12.33, Fujitsu, Ltd., Kanagawa, Japan, **1999**.
- [21] A. Llobet, M. E. Curry, H. T. Evans, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3131.
- [22] J. P. Collin, J. P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 135.
- [23] a) H. H. Petach, M. Elliot, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 2217; b) Y. K. Lai, K. Y. Wong, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *380*, 193; c) F. P. Rotzinger, S. Munavalli, P. Comte, J. K. Hurst, M. Grätzel, F. J. Pern, A. J. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6619; d) M. K. Nazeeruddin, F. P. Rotzinger, P. Comte, M. Grätzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 872; e) E. L. Lebeau, S. A. Adeyemi, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6476; f) J. C. Dobson, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3283; g) J. A. Gilbert, D. Geselowitz, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1493; h) F. Liu, T. Cardolaccia, B. J. Hornstein, J. R. Schoonover, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2446; i) A. R. Howells, A. Sankarraj, C. Shannon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12258.
- [24] I. Romero, M. Rodríguez, C. Sens, J. Mola, M. R. Kollipara, L. Francas, L. Mas-Marza, E. Escriche, A. Llobet, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1824.
- [25] a) D. Geselowitz, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3894; b) C. W. Chronister, R. A. Binstead, J. Ni, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3814; c) R. A. Binstead, C. W. Chronister, J. Ni, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8464.
- [26] a) J. K. Hurst, J. Zhou, Y. Lei, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1010; b) Y. Lei, J. K. Hurst, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4460; c) Y. Lei, J. K. Hurst, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *226*, 179; d) H. Yamada, J. K. Hurst, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5303; e) H. Yamada, T. Koike, J. K. Hurst, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12775; f) H. Yamada, W. F. Siems, T. Koike, J. K. Hurst, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9786.
- [27] a) X. Yang, M.-H. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13222; b) X. Yang, M. H. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7476.
- [28] a) C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, Wiley, New York, **2002**, Kap. 8; b) P. Jaque, A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5783.
- [29] C. Sens, I. Romero, M. Rodríguez, A. Llobet, T. Parella, J. Benet-Buchholz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7798.
- [30] a) C. Sens, M. Rodríguez, I. Romero, A. Llobet, T. Parella, B. P. Sullivan, J. Benet-Buchholz, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2040; b) C. Sens, M. Rodríguez, I. Romero, A. Llobet, T. Parella, J. Benet-Buchholz, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8385.
- [31] N. Planas, X. Sala, A. Llobet, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [32] a) R. Zong, P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12802; b) R. Zong, D. Wang, R. Hammit, R. P. Thummel, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 167.
- [33] Z. Deng, H.-W. Tseng, R. Zong, D. Wang, R. A. Thummel, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1835.

- [34] a) M. M. Taqui-Khan, G. Ramachandraiah, S. H. Mehta, S. H. R. Abdi, S. Kumar, *J. Mol. Catal.* **1990**, *58*, 199; b) N. C. Pramanik, S. Bhattacharya, *Transition Met. Chem.* **1997**, *22*, 524.
- [35] T. Wada, K. Tsuge, K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1539; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1479.
- [36] N. D. McDaniel, F. J. Coughlin, L. L. Tinker, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 210.
- [37] J. C. Dobson, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3283.
- [38] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**, Kap. 26, S. 1300–1320.
- [39] a) A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, R. De Zorzi, S. Geronzi, N. D. McDaniel, S. Bernhard, M. Bonchio, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5006; b) Y. V. Geletii, B. Botar, P. K. Kogerler, D. A. Hillesheim, D. J. Musaev, C. L. Hill, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3960; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3896.
- [40] a) J. R. Osman, J. A. Crayston, D. T. Richens, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1665; b) L. Heerman, H. Van Nijen, W. D'Olieslager, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4320.
- [41] a) K. Nagoshi, S. Yamashita, M. Yagi, M. Kaneko, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *144*, 71; b) M. Yagi, M. Kaneko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 21.
- [42] F. Liu, T. Cardolaccia, B. J. Hornstein, J. R. Schoonover, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2446.
- [43] A. Deronzier, J. C. Moutet, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 249.
- [44] J. Mola, E. Mas-Marza, X. Sala, I. Romero, M. Rodríguez, C. Viñas, T. Parella, A. Llobet, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5914; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5830.
- [45] a) C. Masalles, J. Llop, C. Viñas, F. Teixidor, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 826; b) J. Llop, C. Masalles, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Dalton Trans.* **2003**, 556.
- [46] a) V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759; b) H. Taube, E. S. Gould, *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 321.
- [47] M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* **2008**, *321*, 1072.