

Wasseroxidation: ein robuster, rein anorganischer Katalysator

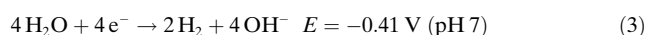
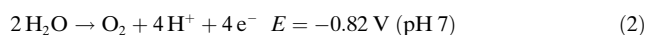
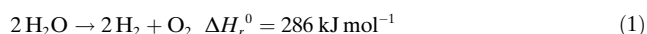
Georg Süss-Fink*

Heterogene Katalyse · Oxidationen · Polyoxometallate · Ruthenium · Wasser

Professor Wolfgang A. Herrmann zum
60. Geburtstag gewidmet

Wasser ist das häufigste Molekül auf unserem Planeten, es ist allgegenwärtig und lebensnotwendig. Wegen seiner hohen Bildungsenthalpie von -286 kJ mol^{-1} ist es sehr stabil, und folglich verbraucht seine Spaltung in Wasserstoff und Sauerstoff sehr viel Energie – so werden zur thermischen Wasserspaltung Temperaturen von über 2500° benötigt, und trotzdem ist die Reaktion unvollständig. Die elektrochemische Wasserspaltung ist zwar effizient, erfordert aber große Mengen an Treibstoff verbrauchender elektrischer Energie. Eine Alternative ist die photokatalytische Wasserspaltung mit dem Ziel der Speicherung von Sonnenenergie in Form von energiereichen Chemikalien – was allerdings eine anspruchsvolle Aufgabe ist.^[1–2]

Die Spaltung von Wasser in seine Elemente [Gl. (1)] kann in zwei Schritte zerlegt werden: die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff [Gl. (2)] und die Reduktion von Wasser zu Wasserstoff [Gl. (3)], wobei das Oxidationspotential für die Teilreaktion (2) -0.82 V und das Reduktionspotential für die Teilreaktion (3) -0.41 V beträgt, beides gemessen bei pH 7 gegen eine Standard-Wasserstoffelektrode. Auf dem Gebiet der Reduktion von Wasser wurden bereits große Fortschritte erzielt; viel schwieriger ist hingegen die komplexe Oxidation von Wasser, bei der zwei Wassermolekülen vier Elektronen und vier Protonen entzogen werden müssen.^[3]



Die photosynthetische Spaltung von Wasser gelingt in der Natur: Dieser in grünen Pflanzen und bestimmten Bakterien stattfindende, lichtgetriebene Prozess wandelt Kohlendioxid und Wasser in Kohlenhydrate und Sauerstoff um. In dieser permanent ablaufenden natürlichen Reaktion ist die Oxidation von Wasser an die Reduktion von Kohlendioxid gekoppelt, wobei die dazu notwendige Energie vom Sonnenlicht

geliefert wird. Bei der künstlichen Photosynthese geht es darum, den Photosyntheseapparat der grünen Pflanzen nachzuahmen, um Sonnenenergie in chemische Energie umzuwandeln, wobei die photokatalytische Oxidation von Wasser zu Sauerstoff erreicht wird.^[2]

Meyer et al. waren in den 1980ern die ersten, die einen chemischen Zugang zur künstlichen Photosynthese durch synthetische nichtproteinische Katalysatoren eröffneten.^[2] Das „blaue Ruthenium-Dimer“, ein oxo-verbrückter zweikerniger Ruthenium-Komplex mit 2,2'-Bipyridin(bpy)-Liganden, $[\text{Ru}_2(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-O})]^{4+}$, katalysiert wirkungsvoll die Oxidation von Wasser durch ein starkes Oxidationsmittel wie Ce^{IV} , allerdings verliert es nach nur wenigen Katalysezyklen sehr schnell seine katalytische Aktivität.^[4–5] Ein oxo-verbrückter Diruthenium-Komplex mit 2,2'-Bipyridyl-5,5'-dicarbonsäure (Hbpd) als Ligand, $[\text{Ru}_2(\text{Hbpd})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-O})]^{2+}$, katalysiert ebenfalls die Oxidation von Wasser mit Cobalt(III), wie Grätzel und Mitarbeiter herausfanden.^[6]

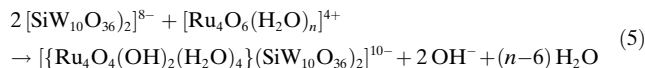
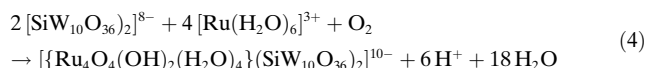
Neuen Auftrieb bekam dieses Gebiet 2004, als Llobet und Mitarbeiter einen hochaktiven Wasseroxidationskatalysator vorstellten, $[\text{Ru}_2(\text{trpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-bpp})]^{2+}$ (trpy = 2,2',6,2''-Terpyridin, Hbpd = 2,2',6,2''-bipyridylpyrazol), einen Diruthenium-Komplex, der keine Oxo-Brücke enthält.^[7] Stattdessen werden die beiden Ruthenium-Zentren durch den verbrückenden bpp-Liganden in enger Nachbarschaft und in passender Ausrichtung zueinander gehalten. Dieser Komplex, der den oxo-verbrückten Diruthenium-Komplexen als Wasseroxidationskatalysator überlegen ist, weist mit Ce^{IV} bei pH 1 zunächst hohe Wasseroxidationsgeschwindigkeiten auf, wird aber letztlich, vermutlich durch Ligand-Oxidation, deaktiviert.^[7] Ein ähnliches Konzept wurde von Thummel und Zong genutzt, die die Kationen $[\text{Ru}_2(\text{py})_4(\mu\text{-bnp})(\mu\text{-Cl})]^{3+}$ mit einem verbrückenden, von Pyridazin abgeleitenden Liganden, 3,6-Bis[6'-(1'',8''-naphthyrid-2''-yl)-pyrid-2''-yl]pyridazin (bnp), sowie mit vier terminalen substituierten Pyridin-Liganden (py = $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-R}$, R = Me, CF_3 , NMe_2) synthetisierten.^[8] Allerdings waren die hohen katalytischen Umsätze (bis zu 3200), die für diese Kationen bei der Oxidation von Wasser mit Ce^{IV} bei pH 1 beobachtet wurden, auf einen Kalibrierungsfehler bei der Sauerstoff-Messanlage zurückzuführen und mussten korrigiert werden.^[9] Anfang 2008 berichteten Bernhard und Mitarbeiter über cyclometallierte Phenylpyridin-Iridium(III)-Komplexe des Typs $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ppy})_2]^+$ (Hppy = 5-R-4-R'-2-Phenylpyridin, R = H, Me, R' = H, Ph, F, Cl), die hochwirksame Wasseroxidationskatalysa-

[*] Prof. Dr. G. Süss-Fink
Institut de Chimie
Université de Neuchâtel
Case postale 158, 2009 Neuchâtel (Schweiz)
Fax: (+41) 327-182-511
E-Mail: georg.suess-fink@unine.ch
Homepage: <http://www.unine.ch/chim>

toren sind (katalytische Umsätze bis 2760); diese arbeiten auch in saurer Lösung (pH 0.7) mit Ce^{IV} ^[10] und werden – trotz der organischen Natur der Liganden – als einfach, robust und effizient beschrieben.^[3]

Es gibt jedoch zahlreiche Hinweise, denen zufolge Zwischenstufen, die wahrscheinlich bei der Oxidation von Wasser auftreten, organische Liganden abbauen könnten,^[11] was die Suche nach rein anorganischen Wasseroxidationskatalysatoren ausgelöst hat. Nun wurde ein tatsächlich rein anorganischer Katalysator entwickelt, der auf dem rutheniumhaltigen Polyoxometallat $[\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ (**1**) beruht und der unabhängig von zwei Arbeitsgruppen hergestellt und charakterisiert wurde.

Hill und Mitarbeiter synthetisierten **1** aus Kalium- γ -deca-wolframsilicat und Ruthenium(III)-chlorid in saurer wässriger Lösung in Gegenwart von Luftsauerstoff gemäß Gleichung (4); nach Zugabe von Rubidiumchlorid wird das gemischte Rubidium-Kalium-Salz $\text{Rb}_8\text{K}_2[\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Rb}_8\text{K}_2[\textbf{1}] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$) in 40 % Ausbeute erhalten.^[12] Bonchio und Mitarbeiter bauten **1** nach einem Konzept vom „Lego-Typ“ auf, indem sie direkt das Tetraruthenium(IV)-Komplexkation $[\text{Ru}_4\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$ ^[13] (in situ aus $[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}(\mu\text{-O})]^{4-}$ erzeugt) mit zwei lakunären Anionen $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ nach Gleichung (5) umsetzten; außer dem wasserlöslichen Lithium-Salz $\text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]$ ($\text{Li}_{10}[\textbf{1}]$) wurde auch das Caesium-Salz $\text{Cs}_{10}[\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]$ ($\text{Cs}_{10}[\textbf{1}]$) in 85 % Ausbeute (zur Röntgenstrukturanalyse) isoliert.^[14]



In Anbetracht der bekannten katalytischen Aktivität von Diruthenium-Komplexen für die Oxidation von Wasser^[4-9] und der gut dokumentierten Fähigkeit von Polyoxometallaten zur Stabilisierung von hochvalenten Zwischenstufen dank ihres elektronenziehenden Charakters^[15,16] beruht die Synthese von **1** trotz der Komplexität dieses Tetrarutheniumpolyoxometallats nicht auf dem Zufallsprinzip. Mit **1** ist den Autoren die Verwirklichung eines oxidations- und hydrolysestabilen Komplexanions gelungen, das in der Tat die schnelle Oxidation von H_2O zu O_2 in wässriger Lösung katalysiert und somit die zentralen Anforderungen dieses Gebietes erfüllt.

Die vier Ruthenium-Atome in **1** (Abbildung 1) liegen in der Oxidationsstufe +IV vor, was mit der Elementaranalyse und Valenzsummen-Überlegungen übereinstimmt und sich darüber hinaus auch in den magnetischen (diamagnetische $d^4\text{-Ru}^{\text{IV}}$ - gegenüber paramagnetischen $d^5\text{-Ru}^{\text{III}}$ -Zentren) und elektrochemischen Eigenschaften von **1** widerspiegelt.^[12] Der spektrophotometrischen Titration zufolge wird **1** in wässriger Lösung monoprotoniert, wobei das Säure-Base-Gleichgewicht konzentrationsunabhängig ist, was einen Zerfall oder eine Aggregation des Polyoxometallat-Gerüsts ausschließt.^[14]

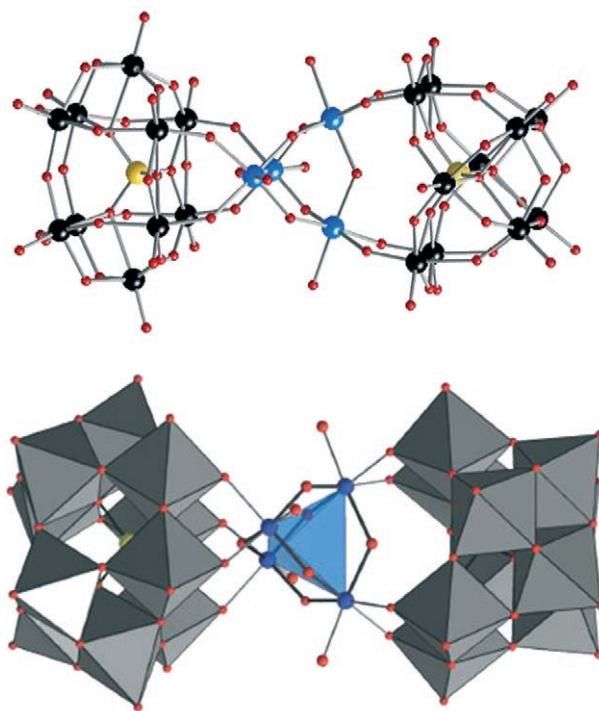
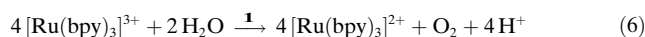


Abbildung 1. Molekülstruktur des Anions $[\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ (**1**), wobei das zentrale $\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}$ -Gerüst (die ein verzerrtes Tetraeder aufspannenden Ru-Atome in Blau) hervorgehoben ist und die $(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})$ -Einheiten sowohl als Kugel-Stab-Modell (oben) wie auch als graue Polyeder (unten) gezeigt sind. Farbcodierung: gelb Si, schwarz W, rot O. Wiedergabe nach Lit [12].

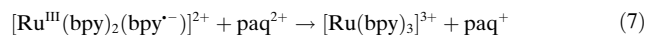
Bonchio und Mitarbeiter haben das Katalysepotenzial von $\text{Li}_{10}[\textbf{1}]$ für die Oxidation von Wasser bei 20 °C in saurer Lösung (pH 0.6) mit dem Ce^{IV} -Salz $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ als Oxidationsmittel nachgewiesen und innerhalb von zwei Stunden bis zu 500 katalytische Umsätze beobachtet (bezogen auf den entwickelten Sauerstoff) mit einer Gesamtausbeute von 90 % in Bezug auf das zugesetzte Oxidationsmittel; die maximale Umsatzfrequenz betrug 450 h^{-1} , wobei eine weitere Zugabe von Ce^{IV} eine gleichgroße Sauerstoffmenge ergab.^[14] Da die elektrochemischen Befunde für **1** eine elektrokatalytische Oxidation von Wasser bei niedrigen Potentialen (950–1050 mV) und bei pH 7 nahe legten, setzten Hill und Mitarbeiter $\text{Rb}_8\text{K}_2[\textbf{1}] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ als Homogenkatalysator für die Oxidation von Wasser in neutraler Lösung ein, wobei sie $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ als Oxidationsmittel verwendeten.

$\text{Rb}_8\text{K}_2[\textbf{1}] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ katalysiert die Reaktion (6) unter Normalbedingungen bei pH 7 (Phosphatpuffer), wobei bereits nach 30–40 s 18 katalytische Umsätze erreicht wurden; der Katalysator ist laut den Autoren hoch aktiv und stabil unter Umsatzbedingungen. Die katalytische Aktivität wurde in Lit. [12] allerdings leider nicht zweifelsfrei beschrieben: Zum einen heißt es, dass der „hoch aktive Wasseroxidationskatalysator“ **1** einen katalytischen Umsatz von 18 mol O_2 pro mol **1** ergibt, wobei die Reaktion nach 30–40 s vollständig ist. Auf der anderen Seite wird nichts über eine mögliche Fortsetzung der katalytischen Aktivität nach einer erneuten Beschickung mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ausgesagt; es heißt lediglich, dass **1** „unter

Umsatzbedingungen stabil“ ist.^[12] Da **1** unter sauren Bedingungen weiterhin Sauerstoff aus Wasser erzeugt, wenn erneut Ce^{IV} zugegeben wird,^[14] könnte es auch unter neutralen Bedingungen durchaus weiterhin katalytisch aktiv sein. Eine Katalyse durch RuO_2 , ein mögliches Zersetzungsprodukt von **1**, wurde dadurch ausgeschlossen, dass die katalytische Reaktion auch mit RuCl_3 ausgeführt wurde, das unter ansonsten identischen Bedingungen nur eine geringe katalytische Wirkung zeigte. Schließlich wurde die von **1** katalysierte Oxidation von H_2O auch mit ^{18}O -isotopenmarkiertem Wasser durchgeführt, wodurch sich nachweisen ließ, dass die beiden Sauerstoff-Atome im gebildeten O_2 tatsächlich von H_2O -Molekülen stammen.^[12]



Ein interessantes Experiment, das in diesem Zusammenhang durchgeführt werden sollte, betrifft die photochemische Regeneration von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ aus seiner reduzierten Form $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Die Absorption von Licht im Nah-UV/Vis-Bereich durch den Ruthenium(II)-Komplex $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dank Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergängen ist gut dokumentiert;^[17] dabei wird ein Elektron aus einem t_{2g} -Orbital am Metallzentrum in ein tief liegendes π^* -Orbital des Bipyridin-Liganden gehoben, wobei $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^{2+}$ übergeht. Der angeregte Zustand $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^{2+}$ könnte abgefangen werden, bevor er durch $\pi^* \rightarrow e_g$ -Übergänge zerfällt. Eine solche Abfangreaktion könnte die Oxidation mit einem Oxidationsmittel wie dem Paraquat-Dikation (1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium; paq^{2+}) gemäß Gleichung (7) sein, womit sich der Lichtnutzungszyklus schließen würde.^[2]



Der gezielte Aufbau eines hoch aktiven, vollständig anorganischen Katalysators für die Oxidation von Wasser, der unter Umsatzbedingungen stabil ist, kann durchaus als Durchbruch für diese schwierige Reaktion angesehen wer-

den, da eines der Hauptprobleme – der oxidative Abbau des Katalysators durch die aggressiven Zwischenstufen – überwunden wurde. Es ist allerdings noch ein weiter Weg bis zu einem besseren Verständnis der Funktionsweise dieses neuen Materials; dies verspricht die Aussicht, einen einstellbaren Katalysator nach Maß zu entwickeln.

Online veröffentlicht am 4. Juli 2008

- [1] A. Kudo, H. Kato, I. Tsuji, *Chem. Lett.* **2004**, 1534.
- [2] T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 163.
- [3] T. J. Meyer, *Nature* **2008**, 451, 778.
- [4] S. W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4029.
- [5] J. A. Gilbert, D. S. Eggleston, W. R. Murphy, Jr., D. A. Geselowitz, S. W. Gersten, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3855.
- [6] 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.
- [7] C. Sens, I. Romero, M. Rodriguez, A. Llobet, T. Parella, J. Benet-Buchholz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7798.
- [8] R. Zong, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12802.
- [9] Z. Deng, H.-W. Tseng, R. Zong, D. Wang, R. Thummel, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1835.
- [10] N. D. McDaniel, F. G. Coughlin, L. L. Tinker, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 210.
- [11] W. Rüttlinger, G. C. Dismukes, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1.
- [12] Y. V. Geletii, D. A. Hillesheim, C. L. Hill, B. Botar, P. Kögerler, D. G. Musaev, *Angew. Chem.* **2008**, DOI:10.1002/ange.200705652; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, DOI:10.1002/anie.200705652.
- [13] J. R. Osman, J. A. Crayston, D. T. Richens, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1665.
- [14] A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, R. De Zorzi, S. Geremia, N. D. McDaniel, S. Bernhard, M. Bonchio, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5006.
- [15] A. Sartorel, M. Carraro, A. Bagno, G. Scorrano, M. Bonchio, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3319; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3255.
- [16] X. Fang, C. L. Hill, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3877.
- [17] Übersichtsartikel siehe Lit. 3 und 4 in [2].