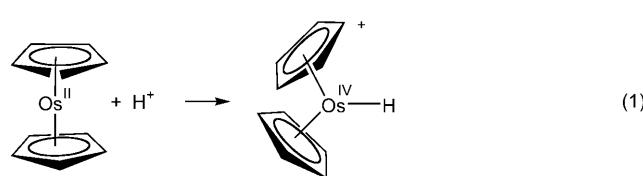


Wasserspaltung durch Licht mit Osmocen als Photokatalysator**

Horst Kunkely und Arnd Vogler*

Die photochemische Wasserspaltung in Wasserstoff und Sauerstoff kann als einfachste Form einer künstlichen Photosynthese betrachtet werden.^[1–3] Sowohl feste Halbleiter als auch Metallkomplexe in homogener Lösung sind als Photokatalysatoren untersucht worden. Im Falle von molekularen Komplexen muss ein Photoredoxsystem gefunden werden, das an der Erzeugung von H₂^[4] und O₂^[5] mit Mehrelektronenübertragungen beteiligt ist. Aufeinander folgende Ein-Elektronenübertragungen, wie sie in biologischen Systemen ablaufen, sind zwar grundsätzlich möglich, aber nur sehr schwer in homogener Lösung zu verwirklichen. Dies liegt insbesondere daran, dass dann eine intermediäre Bildung reaktiver Radikale stattfindet. Daraus folgen Vorschläge, ein- und zweikernige Übergangsmetallkomplexe einzusetzen, die einer gleichzeitigen Mehrelektronenübertragung unterliegen. Vor diesem Hintergrund beschreiben wir unsere Untersuchungen eines zyklischen Systems, in dem auf der Basis von Osmocen ($[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{II}}]$, Cp = C₅H₅⁻) die Photoreduktion von Protonen und die Photooxidation von Hydroxidionen in getrennten Experimenten stattfindet. Im Zusammenhang damit verdient eine Untersuchung von Molybdocen als Photokatalysator besondere Beachtung.^[6]

Osmocen löst sich in Wasser nur in Gegenwart von Säuren. Die Protonierung von Osmocen unter Bildung eines Hydridkomplexes ist eine Reaktion, die schon lange bekannt ist [Gl. (1)]:^[7]



Während Osmocen in organischen Lösungsmitteln nicht lichtempfindlich ist, unterliegt die saure (H₂SO₄ oder HBF₄) wässrige Lösung einer Photolyse. Die Bestrahlung dieser Lösung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$) ist mit markanten Veränderungen im Absorptionsspektrum (Abbildung 1) verbunden, die eindeutig auf die Bildung von $[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{III}}\text{Cp}_2]^{2+}$ ^[8] ($\lambda_{\text{max}} = 605 \text{ } (\varepsilon = 400), 465 \text{ (1230)}, 317 \text{ (11900)}$ und 220 nm (sh, 9400 M⁻¹ cm⁻¹)) zurückzuführen sind. Gleichzeitig wird Wasserstoff freigesetzt. Beide Photolyseprodukte werden ungefähr im Verhältnis 1:1 gebildet ($[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{III}}\text{Cp}_2]^{2+}/\text{H}_2 = 1.06 \pm 5\%$). Die Photoreaktion lässt sich damit durch die einfache stöchiometrische Gleichung (2) beschreiben:

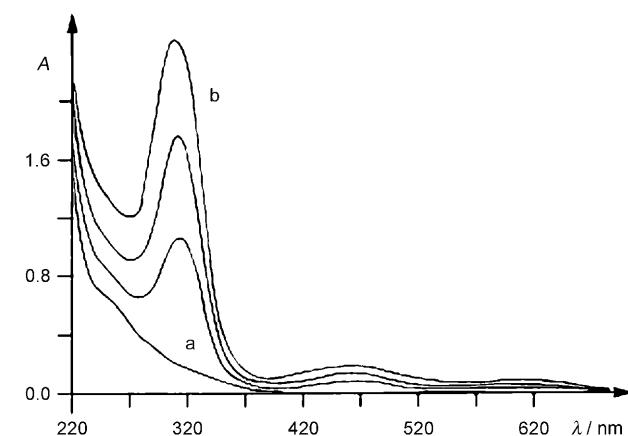
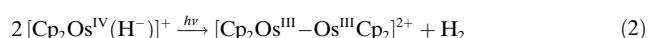
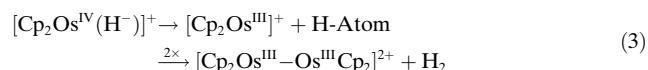


Abbildung 1. Spektrale Änderungen während der Photolyse von $2.37 \times 10^{-4} \text{ M}$ Osmocen in 5 M H₂SO₄ nach 0 min (a), 20, 40 und 80 min (b) Bestrahlungszeit, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$, 1-cm-Küvette.

1.06 ± 5 %). Die Photoreaktion lässt sich damit durch die einfache stöchiometrische Gleichung (2) beschreiben:



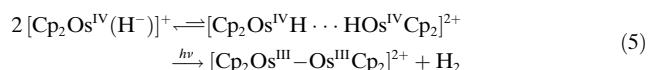
Die Produktbildung könnte über die intermediäre Bildung eines Radikalpaars erfolgen [Gl. (3)]



Dieser Reaktionsweg kann aber ausgeschlossen werden, da die $[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{III}}]^+$ -Radikale unter diesen Bedingungen sofort disproportionieren [Gl. (4)]:^[8]



Wir schlagen daher vor, dass der Photolyse eine reversible Dimerisierung des Hydridkomplexes vorausgeht und die reduktive Eliminierung ohne Bildung von Radikalen stattfindet [Gl. (5)]:



Diese spezielle Art einer Wasserstoffbrücke wird auch bei anderen Hydridkomplexen in Erwägung gezogen.^[9] Da diese Bindung zweifellos recht schwach ist, liegt das Gleichgewicht sicherlich weit auf der Seite des Monomers. Die gemessene Quantenausbeute für die Bildung von $[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{III}}\text{Cp}_2]^{2+}$ beträgt $\phi = 10^{-3}$ ($\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$). Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass der photoaktive dimere Hydridkomplex nur in geringen Mengen vorliegt, während das Licht zum

[*] Dr. H. Kunkely, Prof. Dr. A. Vogler

Institut für Anorganische Chemie, 93040 Regensburg
E-Mail: arnd.vogler@chemie.uni-regensburg.de

[**] Wir danken der DFG (Vo 211/18-1) für die Unterstützung dieser Arbeit.

größten Teil vom Monomer absorbiert wird. Eine vergleichbare Photolyse wurde, allerdings ohne Angabe zum Reaktionsverlauf, bereits früher beschrieben: $2[\text{HIr}^{\text{I}}(\text{PF}_3)_4] \rightarrow \text{H}_2 + [\text{(PF}_3)_4\text{Ir}^0-\text{Ir}^0(\text{PF}_3)_4]$.^[10]

In koordinierenden Lösungsmitteln (L) wie CH_3CN unterliegt der dimere Komplex einer langsam Disproportionierung [Gl. (6)]:^[8]



Diese Reaktion erfolgt sehr rasch auch photochemisch. Die damit verbundenen spektralen Änderungen waren in beiden Fällen identisch. Findet die Bestrahlung in einer schwefelsaureren Lösung statt ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$), werden vergleichbare spektrale Veränderungen beobachtet (Abbildung 2). Da

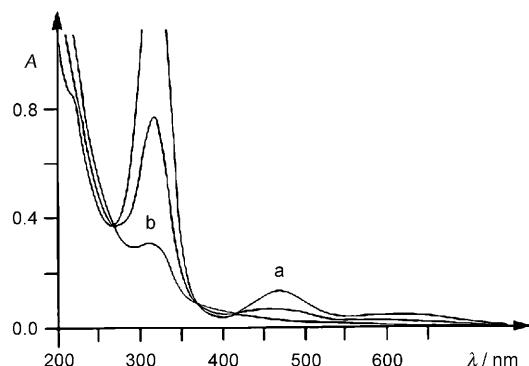


Abbildung 2. Spektrale Änderungen während der Photolyse von $1.06 \times 10^{-4} \text{ M } [\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{III}}\text{Cp}_2](\text{PF}_6)_2$ in $5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ nach 0 min (a), 20, 40 und 80 min (b) Bestrahlungszeit, $\lambda_{\text{irr}} = 366 \text{ nm}$, 1-cm-Küvette.

in diesem Fall die Photolyseprodukte lichtstabil sind und kaum Innerfiltereffekte vorliegen, kann die Photolyse ($\lambda_{\text{irr}} = 366 \text{ nm}$) bis zum vollständigen Umsatz durchgeführt werden. Der dimere Komplex verschwindet mit $\phi = 8 \times 10^{-3}$ bei $\lambda_{\text{irr}} = 436 \text{ nm}$. Photodisproportionierungen dieser Art als Folge der photochemischen Spaltung einer Metall-Metall-Bindung sind ein wichtiger Reaktionstyp in der metallorganischen Chemie.^[11,12]

Die Stöchiometrie der Gleichung (6) wurde auf folgende Weise sichergestellt: Osmocen wurde aus der photolierten schwefelsaureren Lösung mit *n*-Hexan extrahiert und spektroskopisch^[13] sowohl qualitativ als auch quantitativ bestimmt. Aus den Spektren der nicht photolierten und der extrahierten photolierten Lösung ergibt sich ein molares Verhältnis von $1:0.96 \pm 5\%$. Der Komplex $[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ wurde über sein Substitutionsprodukt $[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{IV}}\text{I}]^+$ ($\lambda_{\text{max}} = 416 \text{ nm}; \epsilon = 1040 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $\lambda_{\text{max}} = 316 \text{ nm}; \epsilon = 1030 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) durch Zusatz von Iodid zur Lösung, die nach der Extraktion mit *n*-Hexan zurückbleibt, quantitativ bestimmt. Das molare Verhältnis von Osmocen zu $[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{IV}}\text{I}]^+$ beträgt demnach $1:0.97 \pm 5\%$. Die Substitution von L durch X^- wird allgemein zur Herstellung von Komplexen des Typs $[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{IV}}\text{X}]^+$ aus $[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{IV}}\text{L}]^{2+}$ genutzt.^[8]

Wird die Photolyse von $[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{IV}}\text{H}]^+$ statt mit UV-Licht mit weißem Licht durchgeführt, folgen die spektralen Änderungen keinem einfachen Muster, da sich die Primärphoto-

lyse des Hydridkomplexes und die Sekundärphotolyse des zunächst gebildeten dimeren Os^{III} -Komplexes überlagern. Die Gesamtphotolyse mit weißem Licht verläuft dann nach der Gleichung (7):



Der Aquokomplex ist offensichtlich lichtstabil und unterliegt in saurer Lösung keiner weiteren Photolyse.

Verschiedene Salze, die Kationen der Zusammensetzung $[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{IV}}\text{L}]^{2+}$ (mit $\text{L} = \text{Halogenid und koordinierende organische Lösungsmittel}$) enthalten, wurden von Taube et al. beschrieben.^[8] Zu diesem Verbindungstyp gehört auch der rot-braune Hydroxokomplex $[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{IV}}(\text{OH})]\text{PF}_6$, der von Fischer et al. isoliert wurde.^[14] Wässrige Lösungen dieses Salzes reagieren sauer und sind lichtempfindlich. Die Bestrahlung dieser Lösungen ($\lambda_{\text{irr}} > 350 \text{ nm}$) ist mit einer Entfärbung verbunden (Abbildung 3). Als Photoprodukte konnten nur Os-

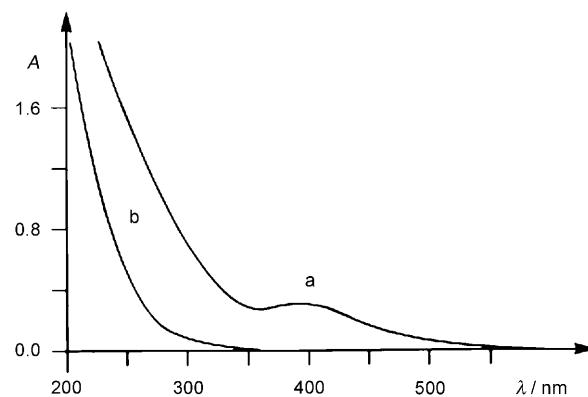
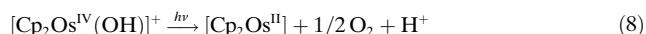


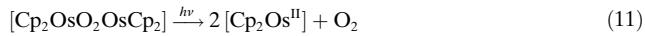
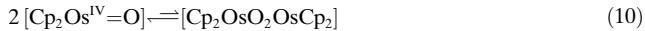
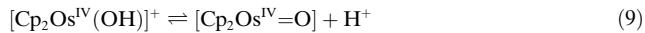
Abbildung 3. Spektrale Änderungen während der Photolyse von $5.25 \times 10^{-4} \text{ M } [\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{VI}}(\text{OH})]\text{PF}_6$ in H_2O nach 0 min (a) und 40 min (b) Bestrahlungszeit, $\lambda_{\text{irr}} > 350 \text{ nm}$, 1-cm-Küvette.

mocen und Sauerstoff detektiert werden. Aus den spektralen Änderungen folgt, dass der Hydroxokomplex nahezu quantitativ in Osmocen umgewandelt wurde. Außerdem werden Osmocen und Sauerstoff im Verhältnis $1:0.47 \pm 5\%$ gebildet. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit der Reaktionsgleichung (8):



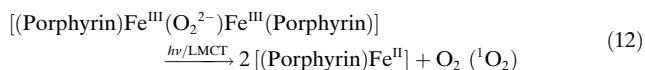
Die Quantenausbeute für das Verschwinden von $[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{IV}}(\text{OH})]^+$ beträgt $\phi = 2 \times 10^{-3}$ ($\lambda_{\text{irr}} = 405 \text{ nm}$). Im festen Zustand unterliegt der Hydroxokomplex dieser Zersetzung offensichtlich auch thermisch, aber erst bei 185°C .^[14] Durch die Photolyse wird der Sauerstoff zumindest teilweise im angeregten Singulett erzeugt. Zum Nachweis von ${}^1\text{O}_2$ wurde die Photolyse in Acetonitril in Gegenwart von Diphenylacetylen durchgeführt. Dabei wird ${}^1\text{O}_2$ an Diphenylacetylen unter Bildung von Benzil addiert,^[15] das anhand seiner charakteristischen Lumineszenz ($\lambda_{\text{max}} = 507 \text{ nm}$) identifiziert wurde.

Wir schlagen vor, dass die Photolyse des Hydroxykomplexes aus den folgenden Einzelschritten besteht [Gl. (9)–(11)]:



Die Elektronenstruktur des Fragments $[\text{OsO}_2\text{Os}]^{4+}$ ist zunächst unklar. Wir nehmen aber an, dass das zweikernige Kation als Peroxokomplex $[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{III}}(\text{O}_2^{2-})\text{Os}^{\text{III}}\text{Cp}_2]$ vorliegt. Zweikernige Peroxokomplexe dieses Typs photolysieren sehr häufig unter Eliminierung von Sauerstoff im Allgemeinen und ${}^1\text{O}_2$ im Besonderen.^[16]

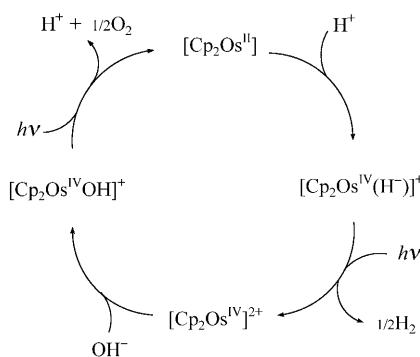
Wir haben kürzlich eine solche Photoredoxreaktion untersucht, deren Analogie zur Photolyse des zweikernigen Osmiumkomplexes auf der Hand liegt [Gl. (12)]:^[17]



In diesem Zusammenhang ist auch von Bedeutung, dass der Komplex $[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{III}}(\text{S}_2^{2-})\text{Os}^{\text{III}}\text{Cp}_2]^+$ offensichtlich nicht stabil ist, sondern bereits thermisch zu Osmocen und Schwefel zerfällt.^[18] Auf alle Fälle wird die Produktbildung durch die große Stabilität von Osmocen begünstigt.

Zusammenfassend kann die photochemische Wasserspaltung durch den in Schema 1 gezeigten Kreisprozess vereinfacht beschrieben werden. Bei der Betrachtung dieses zyklischen Systems fällt natürlich auf, dass der reduktive und oxidative Teil der Wasserspaltung mit Osmocen interessante Analogien zum Photosystem I und II der natürlichen Photosynthese aufweisen, die ja ebenfalls als getrennte Prozesse stattfinden.

In Zukunft sollen weitere Details der photochemischen Wasserspaltung untersucht werden. Insbesondere spielen sicherlich die pH-abhängigen Gleichgewichte unter Beteiligung von $[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{IVL}}]^{n+}$ mit $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-$, O_2^{2-} eine wichtige Rolle. Allerdings unterliegen solche Lösungen weiteren Folgereaktionen, die solche Untersuchungen erschweren. Dazu gehören Oligomerisierungen unter Bildung sowohl von Hydroxy- und Oxobrücken als auch Verbrückungen über Cp-Ringe.^[8]



Schema 1.

Experimentelles

Osmocen ist kommerziell verfügbar (Strem Chemicals). Die Verbindungen $[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{III}}\text{Cp}_2](\text{PF}_6)_2$ ^[8] und $[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{IV}}(\text{OH})]\text{PF}_6$ ^[14] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Die Photolysen wurden in wässrigen, mit Argon gesättigten Lösungen durchgeführt. Als Lichtquellen dienten eine Quecksilberniederdrucklampe (6 Watt) der Firma Hanau ($\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$) und eine Quecksilberhochdrucklampe (Osram HBO 200 W/2). Die Nachweise für H_2 und O_2 wurden direkt geführt, aber werden unter unseren Versuchsbedingungen für zuverlässig gehalten. Dabei erfolgt ein Gasausstausch zwischen einer Photolyse- und Analysezelle über eine Gasbrücke nur durch Konvektion und Diffusion. Wasserstoff reduziert PdCl_2 in einer wässrigen Lösung zu elementarem Palladium,^[19] das dann als schwarz-braunes Kolloid vorliegt.^[20] Sauerstoff löscht die Lumineszenz von Ti^+ ($\lambda_{\text{max}} = 464 \text{ nm}$) in einer wässrigen KCl -Lösung ($2.0 \times 10^{-4} \text{ M TlCl}, 4 \text{ M KCl}$).^[21] Die Emissionsquantenausbeute verringert sich von $\phi = 0.88$ ^[21] auf 0.1 in einer mit Luft gesättigten Lösung.^[22] In unserem System wurde nach Photolyse von $[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{IV}}(\text{OH})]^+$ die Quantenausbeute auf 0.65 erniedrigt. Für die quantitative Bestimmung von H_2 und O_2 wurde das Volumen des freigesetzten Gases einer vollständig photolierten schwefelsaureren Lösung von $[\text{Cp}_2\text{Os}]$ ($\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$) bzw. wässrigen Lösung von $[\text{Cp}_2\text{Os}^{\text{IV}}(\text{OH})]\text{PF}_6$ ($\lambda_{\text{irr}} > 350 \text{ nm}$) gemessen. Dazu wurde die Photolyse unter Argon in einer 3-mL-Küvette durchgeführt, die mit einer Gasbürette^[19] bei konstantem Druck verbunden war.

Eingegangen am 26. September 2008

Online veröffentlicht am 27. Januar 2009

Stichwörter: Koordinationschemie · Osmium · Photochemie · Photokatalyse · Wasserspaltung

- [1] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15729–15735.
- [2] A. J. Bard, M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 141–145.
- [3] *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6799–6892 (Forum on Solar and Renewable Energy).
- [4] A. J. Esswein, D. G. Nocera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4022–4047.
- [5] *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1697–1699 (Forum on Making Oxygen).
- [6] G. T. Baxley, A. A. Avey, T. M. Aukett, D. R. Tyler, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*–302, 102–112.
- [7] E. S. Shubina, A. N. Krylov, A. Z. Kreindlin, M. I. Rybinskaya, L. M. Epstein, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 259–262.
- [8] M. W. Droege, W. D. Harman, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1309–1315.
- [9] R. H. Crabtree, O. Eisenstein, G. Sini, E. Peris, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 7–11.
- [10] T. Kruck, G. Sylvester, I.-P. Kunau, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 725–725.
- [11] A. E. Stiegmann, D. R. Tyler, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 61–66.
- [12] A. E. Stiegmann, D. R. Tyler, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *63*, 217–240.
- [13] H. Kunkely, A. Vogler, *Transition Met. Chem.* **2000**, *25*, 234–236.
- [14] E. O. Fischer, H. Grubert, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2302–2309.
- [15] H. Sugimoto, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4283–4285.
- [16] A. Vogler, H. Kunkely, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1622–1626.
- [17] H. Kunkely, A. Vogler, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4086–4088.
- [18] M. W. Droege, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3316–3318.
- [19] A. Vogler, H. Kunkely, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1360–1363.
- [20] A. Vogler, C. Quett, H. Kunkely, *Ber. Bunsen-Ges.* **1988**, *92*, 1486–1492.
- [21] P. J. Mayne, G. F. Kirkbright, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 1527–1529.
- [22] A. Vogler, H. Nikol, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 1311–1317.