

Wasserspaltung durch kooperative Katalyse**

Dennis G. H. Hetterscheid, Jarl Ivar van der Vlugt, Bas de Bruin und Joost N. H. Reek*

Kooperative Katalyse · Photokatalyse · Ruthenium · Sauerstoff · Wasserspaltung

Derzeit hängt der weltweite Energieverbrauch in erster Linie von der Verbrennung fossiler Brennstoffe ab;^[1] während deren Vorräte jedoch schwinden, steigt die globale Nachfrage rasch an. Darüber hinaus gehen mit der Verwendung fossiler Brennstoffe unerwünschte Nebeneffekte wie Umweltverschmutzung und Klimaveränderungen einher. Die nachhaltigsten Alternativen beruhen auf Sonnenlicht als einer umweltfreundlichen und praktisch unbegrenzt verfügbaren Energiequelle. Die Nutzung von Sonnenlicht wird derzeit weltweit erforscht, allerdings ist für einen vollständigen Wechsel zu dieser Energiequelle auch eine geeignete Speichermöglichkeit vonnöten, da Produktion und Verbrauch im Normalfall nicht gleichzeitig erfolgen. Die direkte Umwandlung von Sonnenlicht in chemische Energie, vorzugsweise durch Erzeugung von Wasserstoff, wird eine der wichtigsten Aufgaben der nächsten Jahrzehnte sein. Letztlich ist eine effiziente Spaltung von Wasser der zu entwickelnde Schlüsselprozess, da Wasser eine reichlich vorhandene, billige und nachhaltige Quelle an Elektronen darstellt. Außerdem ist Wasser das einzige Produkt, das bei der Verbrennung von H₂ entsteht. Die Wasser spaltende Redoxreaktion kann in eine Wasserstoff freisetzende und in eine Sauerstoff produzierende Halbreaktion aufgeteilt werden, die an der Kathode bzw. der Anode einer elektrochemischen Zelle ablaufen. Bei der zweiten Halbreaktion handelt es sich um die Reaktion O₂(g) + 4H⁺(aq) + 4e⁻ → 2H₂O, die ein Redoxpotential E_{Anode} = +1.23 – (0.059 pH) V hat (thermodynamischer Faktor). Dieser trügerisch einfach aussehende Prozess besteht in Wirklichkeit aus einer komplizierten Vielelektronen-/Multipartikel-Reaktion, die üblicherweise kinetischen Grenzen in Bezug auf die Oxidation von Wasser unterliegt. Als Faustregel gilt, dass eine Überspannung von etwa 0.6 V erforderlich ist, wenn die Oxidation von H₂O zu O₂ mit merklicher Ge-

schwindigkeit ablaufen soll (dies gilt für die elektrochemische wie auch für die chemische Oxidation). Dieser Umstand zeigt sich auch an den Redoxpotentialen von Cer(IV)(E⁰ = +1.67 V) und MnO₄⁻ (E⁰ = +1.51 V bei pH 0), die thermodynamisch in der Lage sind, Wasser zu oxidieren. Infolge der hohen Aktivierungsbarrieren verhält sich Wasser allerdings praktisch inert gegen beide Reagentien. Ein geeigneter Katalysator zur Oxidation von Wasser sollte diese Barrieren herabsetzen (Abbildung 1).

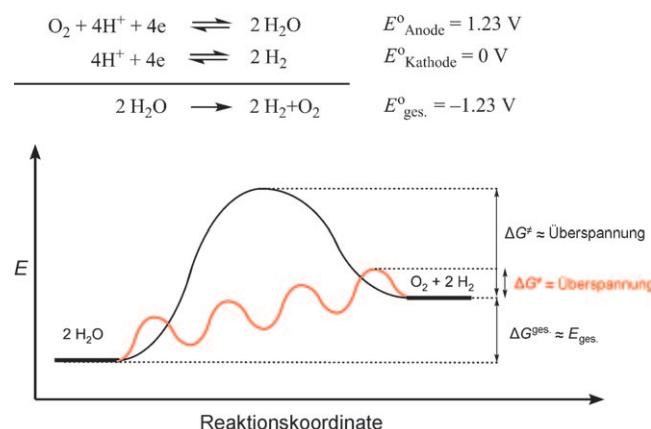


Abbildung 1. Oben: Halbreaktionen der Elektrolyse von Wasser; unten: Energiediagramm der unkatalysierten (schwarz) und katalysierten Oxidation (rot) von Wasser.

Das aktive Zentrum des Sauerstoff freisetzenden Komplexes (oxygen-evolving complex, OEC) des Photosystems II, des natürlichen Enzyms, das Wasser mithilfe von Sonnenlicht in Sauerstoff umwandelt, besteht aus einem kooperativen Mn₄O₄Ca-Cluster. Das Calcium-Zentrum ist aktiv an der Bildung molekularen Sauerstoffs beteiligt.^[2] Es wurde allgemein angenommen, dass für diese Reaktion ein vielkerniger Cluster erforderlich sei, da es sich bei ihr um einen Vielelektronenprozess handelt. Diese Vermutung gab Anlass für die Entwicklung mehrerer Mangan-Modellkomplexe, die die natürliche katalytische Wasseroxidation imitieren.^[3] Dabei wurden tatsächlich einige brauchbare Systeme hergestellt,^[4] aber bis heute haben keine die Entwicklungsstufe erreicht, die für eine effiziente Produktion von Wasserstoff aus Wasser erforderlich ist.^[5] Außer Mangan-Komplexen wurden seit

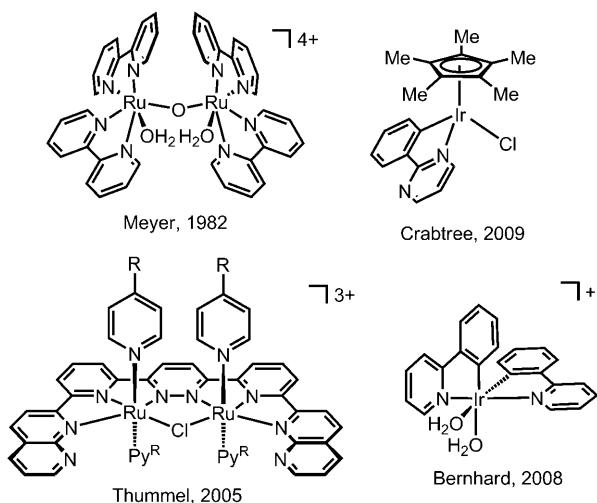
[*] Dr. D. G. H. Hetterscheid, Dr. J. I. van der Vlugt, Dr. B. de Bruin, Prof. Dr. J. N. H. Reek

Supramolecular & Homogeneous Catalysis Group, van't Hoff-Institute for Molecular Sciences, University of Amsterdam
Nieuwe Achtergracht 166, 1018 WV Amsterdam (Niederlande)
Fax: (+31) 20-525-5604

E-Mail: j.n.h.reek@uva.nl
Homepage: <http://www.science.uva.nl/research/imc/HomKat/>

[**] Für die finanzielle Unterstützung danken wir der Universität Amsterdam, der Netherlands Organization for Scientific Research – Chemical Sciences (NWO-CW), dem European Research Council (ERC) und der National Research School for Catalysis (NRSNC).

Mitte der 1980er Jahre auch vielkernige Ruthenium-Komplexe intensiv erforscht, besonders nachdem der erste funktionelle Ruthenium-Katalysator zur Oxidation von Wasser von Meyer und Mitarbeitern beschrieben wurde, der „blaues Dimer“ genannt wird (einige Beispiele finden sich in Schema 1).^[6,7] Interessanterweise sind schlecht definierte Heterogenkatalysatoren gut definierten Homogenkatalysatoren oft überlegen. Bemerkenswerte Resultate wurden mit Iridium-Kolloiden^[8] und einem heterogenisierten Cobaltporphat-System erzielt.^[9]

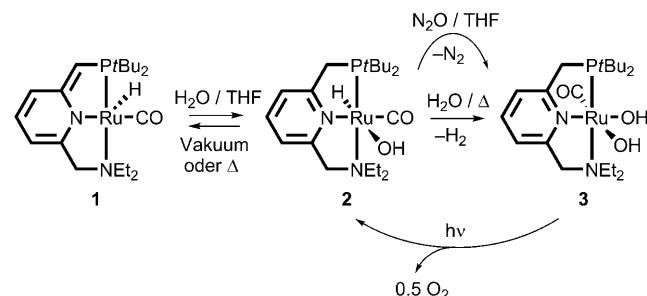


Schema 1. Repräsentative Beiträge zur Spaltung von Wasser mithilfe von Homogenkatalysatoren ($\text{Py}^R = p$ -R-substituierte Pyridine).^[6,7,11,12]

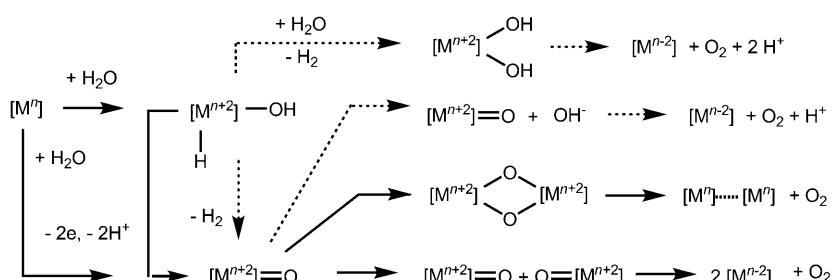
Weder für den natürlichen OEC noch für die synthetischen Homogenkatalysatoren ist der genaue Mechanismus der O_2 -Bildung bekannt. Gemeinhin wird angenommen, dass hochvalente Oxo-Spezies beteiligt sind. Es wurde vorgeschlagen, dass ein Angriff von Wasser oder OH^- aus der Umgebung auf derartige Oxo-Verbindungen sowie die Bildung zweikerniger Intermediate die Schlüsselschritte der O_2 -Freisetzung sind (Schema 2). Bei den hochvalenten Oxo-Spezies handelt es sich um starke Oxidationsmittel, die sehr einfach organische Liganden oxidieren können. Diese Eigenschaft ist ein Hauptproblem der meisten derzeit bekannten synthetischen, Wasser spaltenden Katalysatoren, da sie deren Lebenszeiten einschränkt.

Kürzlich wurde in diesem Zusammenhang ein Durchbruch erzielt, indem Polyoxometallate als Liganden verwendet wurden, die unter diesen Bedingungen stabil sind; allerdings haben solche Systeme nur eine begrenzte Strukturdiversität.^[10] Prinzipiell können alternative Mechanismen ins Auge gefasst werden, bei denen sowohl Sauerstoff als auch Wasserstoff in einem einzigen Katalysezyklus freigesetzt werden.^[11] Dieser Ansatz scheint mit vielkernigen Verbindungen am einfachsten machbar zu sein, da diese eine reduktive Eliminierung von O_2 aus zweikernigen Spezies als Schlüsselschritt ermöglichen würden (Schema 2). Reaktionswege über einkernige Spezies werden selten vorgeschlagen,^[11,12] sind aber denkbar. Die zweifache oxidative Addition von Wasser an ein einzelnes Metallzentrum mit nachfolgender reduktiver oder α -H-Eliminierung, Deprotonierung oder ein nucleophiler Angriff von OH^- an eine hochvalente Oxo-Spezies sind allesamt Schritte, die durch ein einziges Metallzentrum vermittelt zu H_2 und O_2 führen könnten. Zwar wurden einige Beispiele zur oxidativen Addition von Wasser an Übergangsmetalle beschrieben,^[13] allerdings gibt es keine Beispiele für eine Bildung von H_2 oder O_2 ausgehend von diesen Spezies.

In einer aktuellen Veröffentlichung stellen Milstein und Mitarbeiter^[14] einen alternativen Reaktionsweg für Wasser spaltende Systeme über einkernige Spezies vor, bei dem der Ruthenium-PNN-Metallkomplex **1** zum Einsatz kommt (Schema 3). Dieser neuartige Ansatz beruht nicht auf der Verwendung einer hochvalenten Oxo-Verbindung zur Oxidation von Wasser – vielmehr wird O_2 durch eine lichtindu-



Schema 3. Bildung des Hydroxo-Komplexes **2** ausgehend von desarmatisiertem **1** und Wasser sowie die nachfolgende thermische Bildung von **3** und H_2 durch Aktivierung eines zweiten Äquivalents Wasser. Photolyse von **3** führt zur Regenerierung von **2** und der Bildung von Sauerstoff.

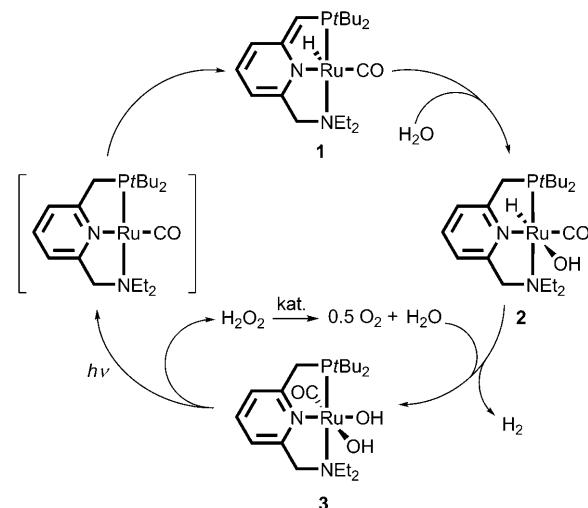


Schema 2. Die im Allgemeinen in Betracht gezogenen Reaktionswege über zweikernige Spezies (durchgezogene Linien) und die hypothetischen Strategien über einkernige Intermediate (gestrichelte Linien) zur Freisetzung von O_2 (und H_2) aus Wasser.

zierte reduktive Eliminierung von Wasserstoffperoxid aus einer einkernigen, niedervalenten $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{OH})_2\}$ -Spezies freigesetzt. Diese Reaktion gelingt zwar bisher nur stöchiometrisch, demonstriert aber, dass die Spaltung von Wasser nicht notwendigerweise über eine hochreaktive, möglicherweise sogar destruktive, hochvalente Oxoruthenium-Verbindung verlaufen muss. Die typische partizipierende (non-innocent) Wirkung des Liganden in **1** spielt eine entscheidende Rolle in diesem neuen Mechanismus. Der Ruthenium-Komplex **1** wurde zuvor bei der Ru-katalysierten dehydrierenden Homokupplung von Alkoholen verwendet, bei der Ester erhalten werden und gleichzeitig H_2 freigesetzt wird.^[15] Die umgekehrte Reaktion – die katalytische Hydrierung nichtaktivierter Ester unter Bildung von Alkoholen – wurde ebenfalls behandelt.^[16] Am bemerkenswertesten ist, dass dieselbe Komplex auch die Kupplung von Alkoholen und Aminen unter H_2 -Bildung katalysiert.^[17] Die Effizienz des Ruthenium-Komplexes kann in großen Teilen auf das partizipierende, kooperative Verhalten des Lutidin-Gerüsts zurückgeführt werden, dessen Heterocyclus durch Deprotonierung einer der Methylengruppen leicht desaromatisiert werden kann, wodurch ein formal monoanionisches Amid entsteht.^[18]

Milstein und Mitarbeiter haben nun gezeigt, dass Wasser, ähnlich wie aliphatische Alkohole, ebenfalls durch **1** mit dem desaromatisierten PNN-Rückgrat aktiviert werden kann.^[14] Die Autoren demonstrierten, dass die Reaktion von **1** mit Wasser (oder dessen isotopenmarkierten Gegenstücken) durch dreitägiges Erhitzen unter Rückfluss zur Reprotonierung des PNN-Rückgrats unter gleichzeitiger Bildung des Hydroxoruthenium-Komplexes **2** in moderater Ausbeute führt (Schema 3).

Die thermische Aktivierung eines zweiten Wassermoleküls hatte die Bildung molekularen Wasserstoffs und der Dihydroxoruthenium-Spezies **3** zur Folge. Dasselbe Produkt wurde schneller und sauberer durch Übertragung eines O-Atoms unter Verwendung von N_2O gebildet. Bemerkenswerterweise wurde durch Bestrahlung von **3** unter gleichzeitiger, wenn auch nicht quantitativer O_2 -Bildung die Verbindung **2** regeneriert. Der vorgeschlagene Mechanismus dieser Sequenz verläuft ausgehend von den zwei Hydroxo-Liganden über eine photochemisch induzierte reduktive Eliminierung von H_2O_2 , wobei ein nicht fassbares Ruthenium(0)-Intermediat entsteht, das rasch einer intramolekularen Protonenübertragung unter Rückbildung der Ausgangsverbindung unterliegt. Diese Hypothese wird durch Isotopenmarkierungsexperimente gestützt, bei denen z. B. H_2^{17}O , H_2^{18}O und N_2^{16}O als Quellen für den selektiven Einbau isotopenmarkierter Sauerstoffatome verwendet wurden (Schema 4). Experimente mit $^{18}\text{O},^{16}\text{O}|\mathbf{3}$ hatten ausschließlich die Bildung einer $^{18}\text{O}-^{16}\text{O}$ -Bindung zur Folge, was belegt, dass beide OH-Gruppen des Komplexes **3** im anfangs gebildeten Wasserstoffperoxid-Molekül enden. Diese Befunde sind in Einklang mit einer reduktiven Eliminierung unter nachfolgender Disproportionierung von H_2O_2 , bei der die O-O-Bindung erhalten bleibt. Darüber hinaus kann auf der Grundlage dieser Befunde eine intermolekulare Reaktion über ein Dimer zur Bildung von H_2O_2 ausgeschlossen werden. Radikalmechanismen wurden auf der Grundlage von Experimenten mit Radikalfängern und mit dem Enzym Katalase verworfen.



Schema 4. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der Ru-vermittelten Oxidation von H_2O zu O_2 und H_2 mithilfe des Ruthenium-Komplexes **1**.

Das neu beschriebene System ist aus vielen Gründen bemerkenswert:

- 1) Erstmals wurden molekularer Sauerstoff und molekularer Wasserstoff in einem einzigen Katalyzyklus und ausgehend von einem einzigen Metallzentrum gebildet.
- 2) Die Reaktion besteht aus einem wärme- und einem lichtgesteuerten Schritt.
- 3) Erstmals konnte ein partizipierendes Ligandsystem effizient in einer Reaktion zur Spaltung von Wasser genutzt werden.
- 4) Dies ist die erste Veröffentlichung über eine Oxidation von Wasser, an der keine hochvalenten Oxospezies (wie $\text{Ru}=\text{O}$) beteiligt sind, die im Allgemeinen sehr reaktiv sind und zur Zersetzung des Katalysators oder Liganden führen können.
- 5) Dies ist das erste Beispiel einer photoinduzierten reduktiven Eliminierung von Wasserstoffperoxid aus einem Dihydroxometall-Komplex.

Diese Arbeit könnte der Beginn einer neuen Zeitrechnung auf dem Gebiet der Wasserspaltung sein. Der vorgeschlagene, intramolekulare Mechanismus sowie die einkernige Beschaffenheit des Metallkomplexes, der fähig ist, zwei Sauerstoff-Fragmente zu verbinden, sind beachtliche Leistungen. Bisher gibt es einige Beispiele mit Iridium^[11] und Ruthenium,^[12] in diesen Fällen wurden aber starke Oxidationsmittel (z. B. Cer(IV)) verwendet, woraus das Vorhandensein einer intermediären Oxometall-Spezies gefolgt wird.

Es gibt keinen Grund, weshalb die vorgestellte Reaktion für den neuen Komplex spezifisch sein sollte, und eine Optimierung des gegenwärtigen Prozesses unter Verwendung des analogen kooperativen PNP- und des auf Sulfoxid basierenden SNN-Liganden oder sogar des partizipierenden All-Stickstoff-Liganden ist eine logische Weiterentwicklung. Die zuletzt erwähnten Liganden könnten außerdem stabiler gegen H_2O_2 und O_2 sein und so zu einem langlebigen Kataly-

sesystem führen. Eine zu klärende Frage ist, ob diese Reaktion auch auf andere Metalle wie Ir, Fe und Co erweitert werden kann.

Das Energieprofil der Umwandlung von **1** in die Dihydroxo-Spezies **3** wurde dichtefunktionaltheoretisch untersucht.^[19] Dabei wurde gezeigt, dass diese Umwandlung mit ca. 1 kcal mol⁻¹ insgesamt nur leicht endergonisch ist. Dies lässt darauf schließen, dass die lichtgesteuerte reduktive Eliminierung von H₂O₂ eine endotherme Reaktion ist, während die nachfolgende Disproportionierung von H₂O₂ offenbar exotherm ist.^[20] Demzufolge kann ein System wie das von Milstein et al. beschriebene im Prinzip allein mit Sonnenlicht arbeiten und so eine erfolgreiche Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie möglich machen. Ein wesentlicher Nachteil besteht allerdings darin, dass ein großer Überschuss an Sonnenenergie für die H₂O₂-Synthese benötigt wird, der nachfolgend bei der Disproportionierung von H₂O₂ in Form von Wärme verloren geht, was die Gesamteffizienz verringert.

Das System von Milstein et al. könnte ein erster signifikanter Beitrag zu einer neuen Art von Wasser spaltenden Katalysatoren sein, die die partizipierende, kooperative Wirkung eines Ligandengerüsts nutzen. Darüber hinaus handelt es sich bei der reduktiven Eliminierung von Wasserstoffperoxid^[21] um einen bemerkenswerten Elementarschritt der katalytischen Wasseroxidation, der effizient die Bildung einer reaktiven Metalloxo-Spezies vermeidet. Diese beiden neuen Prinzipien könnten mit Elementarschritten der traditionellen „Redox“-Wasseroxidation kombiniert werden. Es bleibt abzuwarten, ob diese vielversprechenden Ergebnisse letztlich zu einer Technologie führen werden, mit der sich erneuerbare Energie in großem Maßstab produzieren lässt.

Eingegangen am 8. Mai 2009
Online veröffentlicht am 28. September 2009

- [1] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15729.
 [2] a) 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; b) T. J. Meyer, M. H. V. Huynh, H. H. Thorp, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5284; c) J. Dasgupta, G. M. Ananyev, G. C. Dismukes, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 347; d) J. Barber, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 185.

- [3] C. S. Mullins, V. L. Pecoraro, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 416.
 [4] C. W. Cady, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 444.
 [5] Die Lagerung eines Äquivalents des heutigen Energieverbrauchs würde pro Jahr das Spalten von 10¹⁵ mol Wasser erfordern. (Zum Vergleich: Dies entspricht der hundertfachen Menge des jährlich nach dem Haber-Bosch-Verfahren hergestellten Ammoniaks.) Die erforderliche Turnover-Zahl hängt von der Menge des Katalysators ab. Siehe Lit. [9].
 [6] a) S. W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4029; b) T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 163.
 [7] X. Sala, I. Romero, M. Rodríguez, L. Escriche, A. Llobet, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2842.
 [8] a) M. Hara, T. E. Mallouk, *Chem. Commun.* **2000**, 1903; b) H. Han, H. Frei, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16156.
 [9] M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* **2008**, *321*, 1072.
 [10] a) Y. V. Geletii, B. Botar, P. Kögerler, D. A. Hillesheim, D. G. Musaev, C. L. Hill, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3960; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3896; b) 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.
 [11] a) N. D. McDaniel, F. J. Coughlin, L. L. Tinker, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 210; b) J. F. Hull, D. Balcells, J. D. Blakemore, C. D. Incarvito, O. Eisenstein, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8730.
 [12] R. Zong, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12802.
 [13] O. V. Ozerov, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 83.
 [14] S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartsbord, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science* **2009**, *324*, 74.
 [15] J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840.
 [16] J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1131; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1113.
 [17] C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, *Science* **2007**, *317*, 790.
 [18] Aktuelle Übersicht über kooperatives Verhalten von Pinzetensystemen auf Lutidin-Basis: J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, DOI: 10.1002/ange.200903193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, DOI: 10.1002/anie.200903193.
 [19] J. Li, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, DOI: 10.1021/ja905073s.
 [20] Die Wasserspaltung ist um 56.7 kcal mol⁻¹ endotherm, die Disproportionierung von H₂O₂ ist um 27.9 kcal mol⁻¹ exotherm; siehe: D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83. Aufl., CRC Press LLC, London, **2002**.
 [21] Die reduktive Eliminierung von H₂O₂ ausgehend von Dihydroxytellururanen wird beschrieben in: M. R. Detty, *Organometallics* **1991**, *10*, 702.