

Calcium-Mangan(III)-Oxide ($\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) als biomimetische Katalysatoren für die Sauerstoffbildung**

Mohammad Mahdi Najafpour, Till Ehrenberg, Mathias Wiechen und Philipp Kurz*

Die lichtgetriebene Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff wird derzeit intensiv als Möglichkeit diskutiert, Solarenergie in einen „solaren Brennstoff“ umzuwandeln.^[1–3] Eine der größten Herausforderungen dabei ist die Entwicklung von leistungsfähigen Katalysatoren für Reaktion (1), die



Oxidation von Wasser zu molekularem Sauerstoff, aus leicht zugänglichen Rohstoffen. Um dieses Ziel zu erreichen, ließ man sich von der natürlichen Photosynthese inspirieren, bei der Reaktion (1) durch den wasseroxidierenden Cluster (oxygen evolving complex, OEC) des Photosystems II (PSII) katalysiert wird, der eine μ -Oxido- Mn_4Ca -Architektur aufweist.^[3–7]

Man versuchte die Synthese funktioneller manganhaltiger Mimetika des OEC bisher meist mit einem „Bottom-up“-Ansatz: μ -Oxido-Mangankomplexe mit zwei (und, seltener, drei oder vier) Manganzentren wurden hergestellt und ausführlich charakterisiert.^[8,9] Auf diesem Weg konnte aber bisher kein Mangankomplex gefunden werden, der einen wirklichen Katalysator für die Reaktion (1) darstellt. Alle bislang getesteten Manganverbindungen sind auf Sauerstoff übertragende und/oder Zweielektronen-Oxidationsmittel angewiesen, um die Bildung von Sauerstoff in homogener wässriger Lösung zu katalysieren.^[3,5,9–11] Im Vergleich dazu katalysiert der OEC Reaktion (1) nach vierfacher Einelektronenoxidation durch einen oxidierten Tyrosinrest (Y_Z^+) des PSII mit hohen Umsatzraten.^[3–5]

Wir präsentieren hier einen „Top-down“-Ansatz zur biomimetischen Wasseroxidation und fanden in Manganoxid- und Calciummanganoxid-Partikeln aktive Katalysatoren für

Reaktion (1). Bei diesem Ansatz folgten wir früheren Arbeiten, die zeigten, dass Manganhydroxide und -oxide vielversprechende Katalysatoren für die Wasseroxidation sowohl in photochemischen^[12,13] als auch elektrochemischen^[14–16] Systemen sind. Dort wurde demonstriert, dass Oxide mit Mangan in der Oxidationsstufe +III die Reaktion besser katalysieren als $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$. So vermutete man, dass Mn^{III} -Zentren auf der Oxidoberfläche die katalytisch aktive Spezies darstellen.^[15,16]

Zu Beginn präsentieren wir die katalytischen Eigenschaften von Mangan(III)-Oxid-Partikeln ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$). Nachfolgend widmen wir unsere Aufmerksamkeit den Calcium-Mangan(III)-Oxid-Hydraten $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, einem Oxid-System, welches dem OEC ($\text{Mn}_4\text{O}_x\text{Ca}$) bezüglich der elementaren Zusammensetzung noch besser ähnelt.

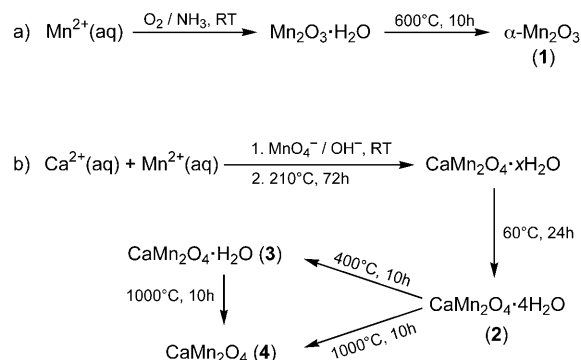
Ursprünglich vermuteten wir, dass die bereits beschriebene, eher langsame Katalyse von Reaktion (1) durch Mn_2O_3 durch die kleine Oberfläche der verwendeten Partikel (etwa $1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) begrenzt würde.^[13] Daher entwickelten wir Synthesewege für $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ - und $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Partikel mit größeren Oberflächen. Dies gelang durch vorsichtige Oxidation von Mangan(II)-Ionen in basischen Lösungen, denen wir z. T. noch Ca^{2+} zusetzten (Schema 1, für Details siehe die Hintergrundinformationen). IR- und Raman-Spektren sowie der über Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ermittelte Mn-Anteil der unter milden Bedingungen getrockneten Oxide deuteten auf signifikante Wassermengen in den Produkten hin (Abbildung S1). Erhitzen des Materials auf 600°C (für $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) bzw. 400°C (für $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2)) führte zu Wasserverlust (siehe thermogravimetrische Analyse in Abbildung S2) und zur Bildung von Oxiden mit den homogenen Zusammensetzungen Mn_2O_3 (1) bzw. $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3). (Zu IR-, Raman-, AAS- und EDX-Daten der Produkte siehe die Hintergrundinformationen)

[*] Dr. M. M. Najafpour,^[†] T. Ehrenberg, M. Wiechen, Dr. P. Kurz
Institut für Anorganische Chemie
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Max-Eyth-Straße 2, 24118 Kiel (Deutschland)
Fax: (+49) 431-880-1520
E-Mail: phkurz@ac.uni-kiel.de
Homepage: <http://www.ac.uni-kiel.de/phkurz>

[†] Aktuelle Adresse: Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan (Iran)

[**] Die Autoren bedanken sich bei Ursula Cornelissen, Bastian Dietl, Kathrin Gerwien, Joachim Gripp, Jannes Ophay, Enrique Quiroga, Monika Schneeweiß, Christian Stoltenberg und Adam Wutkowski (alle CAU Kiel) für ihre experimentelle Unterstützung. M.M.N. dankt dem Wissenschaftsministerium und der National Elite Foundation des Iran für ein Reisestipendium. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie finanziert (Liebig-Stipendium an P.K.).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200906745> zu finden.



Schema 1. Herstellung von $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (a) und $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (b) in wässriger Lösung.

Um die Morphologie der hergestellten Oxide zu charakterisieren, wurden die Produkte im Rasterelektronenmikroskop (SEM) untersucht. Wir fanden Pulver mit Partikelgrößen von ca. 5–50 μm (Abbildung 1). Die Ergebnisse von

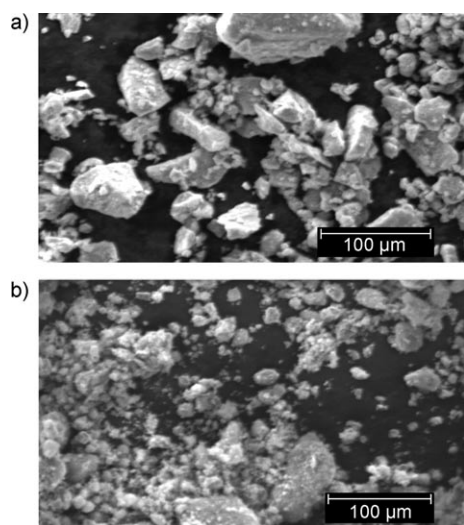


Abbildung 1. SEM-Aufnahmen der synthetisierten Oxide $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (1, a) und $\text{CaMn}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3, b) für die hier präsentierten Untersuchungen zur Sauerstoffbildungskatalyse.

Stickstoff-Adsorptionsmessungen bestätigten, dass unter unseren Synthesebedingungen tatsächlich Oxide mit stark vergrößerten Oberflächen erhalten wurden: Per BET-Analyse ermittelten wir $S_{\text{BET}} = 16.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für Mn_2O_3 (1), im Vergleich zu $1.09 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für kommerziell erhältliches Mn_2O_3 (ähnlich zu dem Material aus Lit. [13]). Für die synthetisierten $\text{CaMn}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ fanden wir sogar noch deutlich größere Oberflächen ($303 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (2) und $205 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (3), siehe Tabelle 1).

Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) wurde verwendet, um die Oxidphasen zu ermitteln. Wie aus dem Mn-O-Phasendiagramm und aus vorherigen Berichten zu erwarten, [17,18] wurde das synthetisierte Mangan(III)-Oxid 1 als $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ erhalten (Abbildung 2). Die Produkte 2 und 3 der Calciummanganoxid-Synthese waren amorph, eine Phasenanalyse

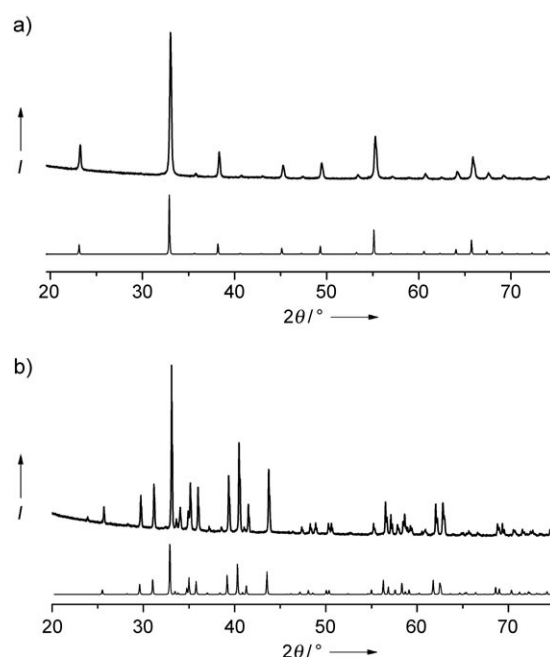


Abbildung 2. Pulverdiffraktogramme von Mn_2O_3 (1, a) und CaMn_2O_4 (4, b). Die unteren Kurven indizieren jeweils die zu erwartenden Bragg-Reflexe.

konnte daher nicht durchgeführt werden. Erhitzen von 2 auf 1000°C führte zur Bildung von Marokit (CaMn_2O_4 , 4), einem natürlichen Mineral, das 1963 in Marokko entdeckt wurde. [19] Sowohl $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ als auch Marokit enthalten Strukturelemente, wie sie auch für den OEC vorgeschlagen werden, [3] sodass beide Oxide als interessante Modelle für das $\text{Mn}_4\text{O}_x\text{Ca}$ -Katalysezentrum von PSII angesehen werden können (Abbildung S3 und S4).

Aus den analytischen Daten folgt, dass die in Schema 1 präsentierten Synthesen zur Bildung von Mangan(III)- und Calcium-Mangan(III)-Oxiden mit definierten Zusammensetzungen und großen Oberflächen führen.

Wir untersuchten nun die Oxide als Katalysatoren für Sauerstoffbildungsreaktionen unter bewährten experimentellen Bedingungen. [11] Wässrige Suspensionen der Oxide wurden in die Messzelle einer sauerstoffempfindlichen Clark-Elektrode gefüllt, und gelöster Sauerstoff wurde durch Spülen der Lösung mit Argon entfernt. Daraufhin injizierten wir Lösungen von drei verschiedenen, starken Oxidationsmitteln (H_2O_2 , HSO_5^- oder Ce^{IV}) und verfolgten die Sauerstoffkonzentration (Abbildung 3 und 4 sowie Abbildung S5). Die O_2 -Bildungsgeschwindigkeiten pro Manganzentrum erhielten wir durch lineare Regression der Daten (Tabelle 1).

Wie für Manganoxide zu erwarten, zeigten Sauerstoffentwicklungsexperimente, dass alle Oxide die Disproportionierung von H_2O_2 in O_2 und H_2O sehr gut katalysieren. Sauerstoffbildung wurde ebenfalls für die Reaktionen aller Substanzen mit dem Zweielektronen- und Sauerstoffübertragungs-Oxidationsmittel HSO_5^- (Oxon) nachgewiesen, das oft in der Untersuchung von OEC-Modellverbindungen Verwendung findet (Tabelle 1 und Abbildung S5). [11,20] Gaschromatographische Sauerstoffbestimmungen für den Gas-

Tabelle 1: Sauerstoffbildungsgeschwindigkeiten [$\text{mmol O}_2 \text{ mol Mn}^{-1} \text{ s}^{-1}$] aus Experimenten mit O_2 -Detektion durch Clark-Elektrode.

Katalysator	$S_{\text{BET}}^{[b]}$	H_2O_2	Oxidationsmittel ^[a]		
			HSO_5^-	Ce^{IV}	$\text{Ru}^{\text{III}}_{\text{photo}}^{[c]}$
käufli. Mn_2O_3	1.09	0.3	Spuren	Spuren	0.022
$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (1)	16.6	0.2	Spuren	0.027	0.023
$\text{CaMn}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2)	303	$> 5.0^{[d]}$	0.325	0.325	0.325
$\text{CaMn}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3)	205	4.2	0.255	0.540	0.350
CaMn_2O_4 (4)	2.62	0.9	0.024	Spuren	0.012
$\text{CaMn}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5)	14.8	$> 5.0^{[d]}$	0.012	0.290	0.225

[a] Konzentrationen der Oxidationsmittel in der Reaktionsmischung (1 mL): $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4.4 \text{ mM}$; $[\text{HSO}_5^-] = 7.4 \text{ mM}$; $[\text{Ce}^{\text{IV}}] = 0.24 \text{ M}$; $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+} = 1.5 \text{ mM}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} = 12.5 \text{ mM}$. [b] In $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$. [c] Geschwindigkeiten der Reaktionsphasen für kontinuierliche O_2 -Erzeugung (2–3 Minuten nach Beginn der Bestrahlung). [d] Werte übersteigen die Detektionsgrenze (ca. $5 \text{ mmol O}_2 \text{ mol Mn}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

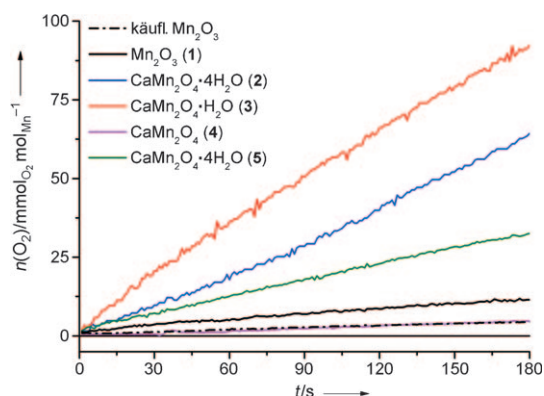


Abbildung 3. Sauerstoffbildung für Reaktionen der (Calcium-)Manganoxide mit Ce^{IV} (Zugabe des Oxidationsmittels zu den Oxidsuspensionen bei $t = 0$ s). Die Graphen für kommerziell erhältliches Mn_2O_3 , **1** und **4** sind fünfmal vergrößert dargestellt.

raum über den Suspensionen der effizientesten Katalysatoren (**1** und **3**) bestätigten diese Ergebnisse (Abbildung S6).

Die Bildung von O_2 in Reaktionen mit H_2O_2 und HSO_5^- ist auch für zweikernige Mangankomplexe bekannt, es konnte aber bisher kein Mangankomplex gefunden werden, der in der Lage ist, eine Sauerstoffentwicklung auch in der Reaktion mit dem starken Einelektronenoxidationsmittel Ce^{IV} [$E_0 \approx +1.7$ V gegen NHE in saurer Lösung^[21]] in homogener Lösung zu katalysieren. Da Ce^{IV} nicht als Sauerstoffübertragungsreagens wirkt, sind diese Umsetzungen Modellreaktionen für eine „echte“ Wasseroxidation. Sie wurden besonders für das „blaue Ruthenium-Dimer“ ($[(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-O})\text{ORu}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2]^{4+}$) detailliert untersucht.^[22,23]

Hier fanden wir, dass alle untersuchten Mn_2O_3 - und $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Proben diese Reaktion katalysieren (Abbildung 3 und Tabelle 1). Wiederum zeigten die wasserhaltigen Calciummanganoxide die besten Katalyseeigenschaften. Viel weniger O_2 konnten wir für Reaktionen von Cer(IV) mit Mn_2O_3 oder Marokit (**4**) nachweisen. Um zu gewährleisten, dass die Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten nicht lediglich eine Folge von unterschiedlichen Substanzoberflächen waren, modifizierten wir die Synthesebedingungen und stellten das Oxid $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**5**) her, das mit nur $14.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eine vergleichbar geringe Oberfläche hat wie Mn_2O_3 (**1**). Auch für dieses Calciummanganoxid **5** bestimmten wir weitaus höhere Aktivitäten als für **1**.

Wir waren in der Lage, diese Ergebnisse auch durch gaschromatographische Messungen des Reaktionsprodukts O_2 zu bestätigen. Sauerstoff wurde sowohl durch Mn_2O_3 als auch durch Calciummanganoxid **3** mit gleichbleibender Geschwindigkeit erzeugt. Nach 60 Minuten fanden wir bei der Reaktion von Ce^{IV} mit **3** etwa dreißigmal mehr O_2 pro Manganatom als bei der gleichen Reaktion mit **1** (Tabelle 2 und Abbildung S6).

Es ist schwer, die Werte von Tabelle 2 in Umsatzraten umzurechnen, da sowohl der Anteil zugänglicher Mn- und Ca-Atome auf der Oxidoberfläche als auch die Zahl der Mangan- und Calciumatome pro katalytischer Einheit unbekannt sind. Dennoch haben wir versucht, die Zahl der Man-

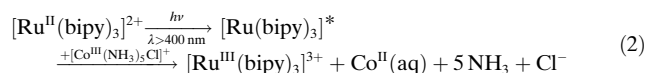
Tabelle 2: Sauerstoffmenge im Gasraum über der Oxidsuspension [$\text{mol O}_2 \text{ mol Mn}^{-1}$] nach 1 h Reaktionszeit.

Katalysator	H_2O_2	Oxidationsmittel ^[a]		
		HSO_5^-	Ce^{IV}	$\text{Ru}^{\text{III}}_{\text{photo}}$
$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (1)	0.10 ^[b]	0.15	0.03	n.b. ^[c]
$\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3)	0.18 ^[b]	0.12	0.90	n.b. ^[c]

[a] Die Reaktionsmischungen enthielten **1** oder **3** (1 mg mL^{-1}) und die Oxidationsmittel in gleicher Konzentration wie in der Fußnote zu Tabelle 1 angegeben. [b] Nach 30 Minuten Reaktionszeit. [c] O_2 -Bildung durch GC detektiert, aber keine reproduzierbare Quantifizierung möglich, da das Photooxidationssystem nicht für längere Zeiträume stabil ist.

ganatome auf der Oberfläche mit einem einfachen Modell abzuschätzen. Wir ermittelten Anteile von 1 von 6 für **3** und 1 von 50 für **1** (Abbildung S7). Da wir es für unwahrscheinlich halten, dass jedes einzelne Manganatom auf der Oberfläche als individuelle katalytische Einheit wirkt, kommen wir zu dem Schluss, dass alle in Tabelle 2 gezeigten Reaktionen katalytisch ablaufen, da in allen Fällen mehr als ein Umsatz pro katalytischer Einheit erreicht wird. Wir sind aus oben genannten Gründen jedoch nicht in der Lage, die absoluten Umsatzzahlen anzugeben.

Ermutigt durch die guten katalytischen Eigenschaften der Oxide in Experimenten mit Ce^{IV} , untersuchten wir auch lichtgetriebene Reaktionen, um zu prüfen, ob sich die Oxide auch als Bestandteil einer PSII-ähnlichen Photoredoxkette zur Wasseroxidation eignen. Hierfür verwendeten wir das gut untersuchte $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]^{2+}/[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ -System, welches das starke Einelektronenoxidationsmittel $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bipy})_3]^{3+}$ ($E_0 \approx +1.3$ V) durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht nach Reaktion (2) erzeugt.



Die Photooxidationsreaktionen wurden in Acetattampfer bei pH 4 durchgeführt, da Reaktion (2) 5 Äquivalente Ammoniak pro Ru^{III} erzeugt und basische Bedingungen bekannterweise zu einer schnellen Zersetzung des Rutheniumfarbstoffs führen.^[24]

Bei der Belichtung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 400 \text{ nm}$) konnte für alle Oxide die Bildung von Sauerstoff beobachtet werden (Abbildung 4). Während einer Anfangsphase von 2–3 Minuten war die O_2 -Bildungsgeschwindigkeit gering. In dieser Zeit wird nach Reaktion (2) eine signifikante Konzentration des Photooxidationsmittels $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bipy})_3]^{3+}$ aufgebaut, was durch die dunkle Färbung der Lösung durch das dunkelgrüne $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bipy})_3]^{3+}$ zu beobachten war. In den nächsten 5 Minuten konnten stabile Sauerstoffbildungsgeschwindigkeiten detektiert werden, die für $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wiederum wesentlich höher waren als für Mn_2O_3 . Auch gaschromatographisch wiesen wir Sauerstoff nach, eine Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeiten war hier jedoch nicht möglich, da sich diese für längere Reaktionszeiten als nicht reproduzierbar erwiesen. Es ist bekannt, dass sich $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]$ -Photooxidationssysteme nach einiger Zeit zersetzen und dass viele Faktoren (wie pH-Wert, Konzentration, Puffertyp usw.) die Reaktivität beeinflussen.^[25–27] Außerdem

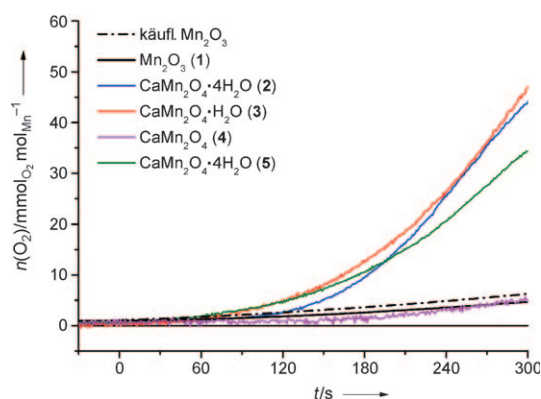


Abbildung 4. Sauerstoffbildung für Reaktionen der (Calcium-)Manganoxide mit photochemisch erzeugtem $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bipy})_3]^{3+}$. Die Bestrahlung begann bei $t=0$ s. Die Graphen für kommerziell erhältliches Mn_2O_3 , 1 und 4 sind fünffach vergrößert dargestellt.

fanden wir, dass die Calciummanganoxid-Katalysatoren im verwendeten Acetatpuffer über längere Reaktionszeiten nicht stabil sind. Trotz mangelnder Langzeitstabilität sind die präsentierten Photooxidationsexperimente aber ein klarer Beweis dafür, dass eine lichtgetriebene Wasseroxidation mit $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ möglich ist. Wiederum waren calciumhaltige Oxide weitaus aktiver als Mn_2O_3 .

Um die Stabilität der jeweiligen Oxidpartikel zu prüfen, versetzten wir die Oxide 1 und 3 unter gleichen Bedingungen wie bei den katalytischen Reaktionen für 60 Minuten mit den verschiedenen Oxidationsmitteln und analysierten die resultierenden Suspensionen auf gelöste Metallionen. Wir fanden sowohl für 1 als auch für 3 jeweils nur wenig Mangan in Lösung ($<1\%$ der Gesamtmenge), und das selbst für die stark sauren Reaktionsmedien der Oxon- oder Ce^{IV} -Experimente (Tabelle S2).

Dagegen wurden aus 3 größere Mengen an Calcium (1–20% der Gesamtmenge) herausgelöst, für die Bedingungen der photochemischen Reaktion wurde sogar annähernd die Hälfte des gesamten Calciums (46%) in Lösung gefunden. Wir vermuten, dass die Acetatmoleküle aus dem Puffersystem als Chelatliganden binden und so die Solvatation von Ca^{2+} begünstigen. In allen Fällen, in denen wir O_2 quantifizieren konnten, war jedoch die produzierte Gesamtmenge an Sauerstoff bei weitem größer als die Menge an aufgelöstem Oxid. Die Bildung von O_2 steht also nicht mit der Auflösung der Oxide in Beziehung (Tabelle 2).

XRD-Messungen der Oxide 1 und 4, die aus Suspensionen mit den Oxidationsmitteln zurückgewonnen wurden, ergaben, dass die Reaktionen die Phasen der Partikel nicht veränderten – auch nach der Reaktion konnte 1 als $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ und 4 als Marokit identifiziert werden (Abbildung S8).

Die präsentierten Resultate zeigen eindeutig, dass sowohl Mangan(III)- als auch Calcium-Mangan(III)-Oxide aktive Katalysatoren für die Wasseroxidation sind. Während eine Vergrößerung der Oberfläche die katalytische Aktivität nur marginal verbesserte, steigerte der Einbau von Calcium in die Oxidstruktur die Aktivität der Heterogenkatalysatoren im Vergleich zum bereits bekannten Mn_2O_3 erheblich. Das Vorliegen von Aquo- oder Hydroxo-Gruppen auf der Ober-

fläche beeinflusst ebenfalls die Katalyse, denn stets zeigen die Hydrate $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 2, 3 und 5 wesentlich höhere Aktivität als wasserfreier Marokit (CaMn_2O_4 , 4).

Diese Ergebnisse haben wichtige Konsequenzen für das Forschungsfeld der biomimetischen Wasseroxidation:

1) Calciummanganoxide erscheinen sehr vielversprechend für die Katalyse der Wasseroxidation in künstlichen Photosynthesystemen, wie die hier präsentierten Reaktionen mit den Eielektronenoxidationsmitteln Ce^{IV} und $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bipy})_3]^{3+}$ demonstrieren. Die Oxide $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ lassen sich leicht aus günstigen Ausgangsverbindungen herstellen. Zusammen mit den kürzlich entdeckten Cobaltoxid-Systemen^[28,29] sind die Calciummanganoxide daher für potenzielle großtechnische Anwendungen wesentlich besser geeignet als die bereits gut erforschten, jedoch sehr teuren IrO_2 -, RuO_2 - und Rh_2O_3 -Katalysatoren.^[13,24]

2) Die entscheidende Bedeutung von Calcium in der natürlichen Wasseroxidation (Ca^{2+} -armes PSII ist katalytisch weit weniger aktiv als der Wildtyp)^[30,31] kann durch das relativ einfache Modell gemischter Calciummanganoxide reproduziert werden. Für den OEC wird angenommen, dass die Calciumatome als Bindungs- und Aktivierungsstellen für das Substrat H_2O fungieren – beide Rollen könnte das Calcium durchaus auch während der Reaktionen der hier präsentierten $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ spielen.

3) Schließlich stützen unsere Ergebnisse auch die Hypothese, das PSII-Protoenzym hätte vor Milliarden von Jahren seinen Ursprung aus natürlichen Manganoxidmineralien genommen.^[32–34]

Eingegangen am 30. November 2009

Online veröffentlicht am 22. Februar 2010

Stichwörter: Bioanorganische Chemie · Heterogene Katalyse · Mangan · Oxidationen · Wasserchemie

- [1] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 52–67; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52–66.
- [2] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15729–15735.
- [3] W. Lubitz, E. J. Reijerse, J. Messinger, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 15–31.
- [4] R. Lomoth, A. Magnuson, M. Sjödin, P. Huang, S. Styring, L. Hammarström, *Photosynth. Res.* **2006**, *87*, 25–40.
- [5] C. W. Cady, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 444–455.
- [6] C. Herrero, B. Lassalle-Kaiser, W. Leibl, A. W. Rutherford, A. Aukauloo, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 456–468.
- [7] C. S. Mullins, V. L. Pecoraro, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 416–443.
- [8] M. Yagi, M. Kaneko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 21–35.
- [9] S. Mukhopadhyay, S. K. Mandal, S. Bhaduri, W. H. Armstrong, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3981–4026.
- [10] Y. Shimazaki, T. Nagano, H. Takesue, B. H. Ye, F. Tani, Y. Naruta, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 100–102; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 98–100.
- [11] P. Kurz, G. Berggren, M. F. Anderlund, S. Styring, *Dalton Trans.* **2007**, 4258–4261.
- [12] G. L. Elizarova, G. M. Zhidomirov, V. N. Parmon, *Catal. Today* **2000**, *58*, 71–88.

- [13] A. Harriman, I. J. Pickering, J. M. Thomas, P. A. Christensen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, 84, 2795–2806.
- [14] Y. Matsumoto, E. Sato, *Mater. Chem. Phys.* **1986**, 14, 397–426.
- [15] M. Morita, C. Iwakura, H. Tamura, *Electrochim. Acta* **1979**, 24, 357–362.
- [16] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 111, 125–131.
- [17] N. Chandra, S. Bhasin, M. Shanna, D. Pal, *Mater. Lett.* **2007**, 61, 3728–3732.
- [18] S. Fritsch, A. Navrotsky, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 1761–1768.
- [19] C. Gaudefroy, G. Jouravsky, F. Permingeat, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1965**, 86, 359–367.
- [20] H. Y. Chen, R. Tagore, G. Olack, J. S. Vrettos, T. C. Weng, J. Penner-Hahn, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 34–43.
- [21] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [22] J. K. Hurst, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 313–328.
- [23] F. Liu, J. J. Concepcion, J. W. Jurss, T. Cardolaccia, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1727–1752.
- [24] N. D. Morris, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11114–11121.
- [25] A. Harriman, M. C. Richoux, P. A. Christensen, S. Mosseri, P. Neta, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1987**, 83, 3001–3014.
- [26] P. G. Hoertz, T. E. Mallouk, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6828–6840.
- [27] K. Kalyanasundaram, O. Micic, E. Pramauro, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 2432–2441.
- [28] F. Jiao, H. Frei, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1873–1876; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1841–1844.
- [29] M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* **2008**, 321, 1072–1075.
- [30] D. F. Ghanotakis, G. T. Babcock, C. F. Yocum, *FEBS Lett.* **1984**, 167, 127–130.
- [31] M. Miyao, N. Murata, *FEBS Lett.* **1984**, 168, 118–120.
- [32] F. A. Armstrong, *Philos. Trans. R. Soc. London* **2007**, 363, 1263–1270.
- [33] K. Sauer, V. K. Yachandra, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 8631–8636.
- [34] L. Spiccia, W. H. Casey, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, 71, 5590–5604.