



Lichtinduzierte Wasseroxidation durch ein molekulares Manganvanadiumoxid

Benjamin Schwarz[†], Johannes Forster[†], McKenna K. Goetz, Duygu Yücel, Claudia Berger, Timo Jacob und Carsten Streb*

Abstract: In der Natur findet die photosynthetische Wasseroxidation an einem anorganischen Calcium-Mangan-Oxo-Komplex (Oxygen-Evolving Complex, OEC) im Photosystem II statt. Hier berichten wir über ein synthetisches Modell des OEC auf Basis eines molekularen Manganvanadiumoxids: $[Mn_4V_4O_{17}(OAc)_3]^{3-}$. Dessen Herzstück ist ein $[Mn_4O_4]^{6+}$ -Kubus, der die homogene, lichtgetriebene Oxidation von Wasser zu Sauerstoff katalysiert. Der zentrale Kubus wird durch ein tripodales Polyoxovanadat, $[V_4O_{13}]^{6-}$, sowie drei Acetatliganden stabilisiert. In Kombination mit der Lichtsammleinheit $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ und dem Elektronenakzeptor $S_2O_8^{2-}$ erfolgt die lichtgetriebene Wasseroxidation mit Umsatzzahlen von ca. 1150 und Umsatzfrequenzen von ca. 1.75 s^{-1} . Elektrochemische, massenspektrometrische sowie spektroskopische Untersuchungen geben einen Einblick in die Stabilität und Reaktivität des Manganvanadiumoxids. Dieses könnte als Modellsystem für die Struktur und Reaktivität des OEC sowie für heterogene Wasseroxidationskatalysatoren fungieren.

Die lichtinduzierte Spaltung von Wasser in molekularen Sauerstoff und Wasserstoff bietet nachhaltigen Zugang zu nichtfossilien Brennstoffen.^[1,2] Dabei wird die Oxidation von Wasser zu molekularem Sauerstoff als anspruchsvollere Halbreaktion der Wasserspaltung gesehen, da vier Elektronen übertragen werden. Die Wasseroxidation benötigt homogene^[3–5] oder heterogene^[6–9] Wasseroxidationskatalysatoren (Water Oxidation Catalysts, WOCs), die eine hohe Stabilität unter oxidierenden Bedingungen mit mehrfachem protonengekoppeltem Elektronentransfer kombinieren müssen.^[3,10] In der Natur wird die lichtgetriebene Wasseroxidation an einem anorganischen Calcium-Mangan-Oxo-Komplex (Oxygen-Evolving Complex, OEC) vollzogen. Die fünfkernige Verbindung $[CaMn_4O_5]$ (Abbildung 1d) ist in einen großen Proteinkomplex, das Photosystem II, eingebettet

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201601799
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201601799

tet und wird koordinativ durch Carboxylate sowie Imidazol-basierte Aminosäuren stabilisiert.^[11–13]

Seit den ersten Berichten über die Struktur des OEC wurden verstärkt synthetische molekulare WOCs entwickelt, in denen Metalloxideinheiten durch organische Liganden stabilisiert wurden.^[14] Bahnbrechende Forschungen fokussierten sich zu Beginn auf dimere Mangan-Sauerstoff-Einheiten,^[15–18] wohingegen sich spätere Studien mit der aufwändigen Gestaltung von Liganden zur Stabilisierung von Mangan-Sauerstoff-Cubanen als OEC-Modellkomplexe beschäftigten.^[19–22] Vor kurzem wurde ebenso der Einfluss von Calcium auf die Aktivität des OEC am Beispiel von stabilisierten $[CaMn_3O_4]^{6+}$ -^[23] und $[CaMn_4O_4]^{9+}$ -Einheiten^[24] untersucht.

Die Reaktivität von synthetischen WOCs wird durch die Zersetzung der organischen Liganden unter den harschen Bedingungen der Wasseroxidation stark limitiert.^[25] Um dem entgegenzuwirken, wurden robuste molekulare Metalloxide, so genannte Polyoxometallate (POMs), als stabilisierende Liganden eingeführt. POMs sind Metalloidcluster der frühen Übergangsmetalle und bestehen üblicherweise aus Vanadium, Molybdän oder Wolfram in deren höchsten Oxidationsstufen. Die Reaktivität dieser Verbindungsklasse kann durch den Einbau von reaktiven Metallzentren beeinflusst werden.^[26,27] Ab 2008 berichteten Bonchio, Sartorel et al. sowie Hill et al. über die chemische^[28,30] und photochemische^[29,31] Wasseroxidation, die durch ein Ruthenium-polyoxowolframat, $[Ru_4O_4(OH)_2(H_2O)_4(\gamma SiW_{10}O_{36})_2]^{10-}$, katalysiert wird.

2010 veröffentlichten Hill et al. den ersten POM-basierten Wasseroxidationskatalysator, $[Co_4(H_2O)_2(\alpha-PW_9O_{34})_2]^{10-}$, der keine Edelmetalle enthält.^[32,33] Unter photochemischen Bedingungen mit $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-Bipyridin) als Photosensibilisator und $S_2O_8^{2-}$ als Elektronenakzeptor kann die katalytische Oxidation von Wasser zu Sauerstoff mit Umsatzzahlen (TONs) von bis zu 220 und maximalen Umsatzfrequenzen (TOFs) von 0.25 s^{-1} beobachtet werden.^[32] Kürzlich berichteten Kortz, Bonchio, Scandola et al. über das erste Mangan-basierte Polyoxowolframat, $[Mn_4O_3(OAc)_3-(SiW_9O_{34})]^{6-}$, als OEC-Modellkomplex. In der Verbindung wird eine würfelförmige Defektstruktur $\{Mn^{III}_3Mn^{IV}O_3\}$ durch Koordination an ein Silicowolframat sowie durch drei Acetatliganden stabilisiert.^[34]

Bis jetzt zeigt ein Blick in die Literatur fast ausschließlich mehrkernige Übergangsmetalloxideinheiten, die von Polyoxowolframaten stabilisiert werden. Nur wenige Beispiele von WOCs, in denen andere Polyoxometallate zum Einsatz kommen, sind derzeit bekannt.^[35,36] Aufbauend auf unseren Arbeiten zu Übergangsmetall-funktionalisierten Vanada-

[*] B. Schwarz,^[†] Dr. J. Forster,^[†] M. K. Goetz, Prof. Dr. C. Streb
Institut für Anorganische Chemie I, Universität Ulm
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)
E-Mail: carsten.streb@uni-ulm.de
Homepage: <http://www.strebgp.net>

D. Yücel, C. Berger, Prof. Dr. T. Jacob
Institut für Elektrochemie, Universität Ulm
Albert-Einstein-Allee 47, 89081 Ulm (Deutschland)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.
Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201601799> zu finden.

ten^[37–45] untersuchten wir den Einbau von mehrkernigen Manganoxideinheiten in Polyoxovanadate mit Hinblick auf die Anwendung in der Wasseroxidationskatalyse.

Hier berichten wir über die Stabilisierung eines gemischvalenten Mangan-Sauerstoff-Kubus durch einen Polyoxovanadatliganden sowie dessen Anwendung in der lichtgetriebenen Wasseroxidation. Die Verbindung $(n\text{Bu}_4\text{N})_3\text{[Mn}_4\text{V}_4\text{O}_{17}(\text{OAc})_3]\times 3\text{H}_2\text{O}$ ($=(n\text{Bu}_4\text{N})_3\mathbf{1}\times 3\text{H}_2\text{O}$) kann aus einfachen Ausgangsverbindungen durch Selbstorganisation gewonnen werden: Die Reaktion von $(n\text{Bu}_4\text{N})_4\text{[V}_4\text{O}_{12}]$ und $\text{Mn}(\text{OAc})_3\times 2\text{H}_2\text{O}$ mit $(n\text{Bu}_4\text{N})\text{MnO}_4$ in Acetonitril (MeCN) ergibt **1** in Form von dunkelbraunen kubischen Kristallen (Ausbeute ca. 53%). Die Elementzusammensetzung wurde durch Elementaranalyse, Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie und thermogravimetrische Analyse bestätigt (siehe Hintergrundinformationen). Einkristall-Röntgendiffraktometrie von **1** ergab, dass das anionische Polyoxovanadat aus einem zentralen $[\text{Mn}_4\text{O}_4]^{6+}$ -Kubus besteht, der durch einen tripodalen $[\text{V}_4\text{O}_{13}]^{6-}$ -Liganden sowie drei Acetatliganden stabilisiert wird (Abbildung 1). Ein Strukturvergleich der zentralen $[\text{Mn}_4\text{O}_4]^{6+}$ -Einheit mit dem OEC zeigt, dass sich die Mn-O-Abstände ($d_{\text{Mn}-\text{O}} \approx 1.8\text{--}2.1\text{ \AA}$) stark ähneln (OEC: $d_{\text{Mn}-\text{O}} \approx 1.8\text{--}2.0\text{ \AA}$).^[11] Dabei liegen die Abstände benachbarter Mn-Zentren bei $d_{\text{Mn}\cdots\text{Mn}} \approx 2.8\text{--}3.0\text{ \AA}$ (OEC: $d_{\text{Mn}\cdots\text{Mn}} \approx 2.8\text{--}3.3\text{ \AA}$).^[11]

Der neuartige dreiarmige Ligand $[\text{V}_4\text{O}_{13}]^{6-}$ wechselwirkt mit drei Manganzentren über sechs koordinative V-O-Mn-Bindungen. Es fällt auf, dass weitreichende elektrostatische Wechselwirkungen zwischen einem Oxoliganden des Kubus

und den vier Vanadiumzentren zu einer Verlängerung der entsprechenden Mn-O-Bindungen (ca. 2.1 Å) führen. Die übrigen Mn-O-Bindungen haben deutlich geringere Längen von ca. 1.8–1.9 Å, was zu einer leicht verzerrten Struktur führt (siehe Abbildung 1 und Hintergrundinformationen). Die Koordinationssphäre des zentralen Kubus wird durch drei Acetatliganden vervollständigt, wodurch sich eine idealisierte C_{3v} -Symmetrie für **1** ergibt (Abbildung 1). Basierend auf den kristallographischen Daten wurden empirische Valenzbindungssummen(BVS)-Rechnungen durchgeführt, die einen Oxidationszustand von +5 für alle Vanadiumzentren ergeben. Für die Manganzentren wurde aus den BVS-Rechnungen ein durchschnittlicher Oxidationszustand von ca. 3.6 erhalten, was sich einem gemischvalenten Cuban $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{O}_4]^{6+}$ zuordnen lässt. Dieser Oxidationszustand entspricht somit dem S_1 -Zustand des OEC im Kok-Zyklus.^[46]

Diese Zuordnung wird durch elektrochemische sowie spektroskopische Analysen bestärkt: Zyklische Voltammetrie von **1** in wasserfreiem MeCN (0.1M $(n\text{Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ als Grundelektrolyt) zeigt drei quasi-reversible Redoxvorgänge bei -1.0 , 0.1 und 1.1 V (referenziert gegen Ferrocen (Fc/Fc^+); Abbildung 2a). Weiterführende Elektrolyse-Experimente zeigen, dass bei $E = 0.65$ und 1.35 V gegen Fc/Fc^+ zwei aufeinanderfolgende Oxidationen um je ein Elektron stattfinden (siehe Hintergrundinformationen). Somit sind der S_2 -Zustand ($=\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}_3$) sowie der S_3 -Zustand ($=\text{Mn}^{\text{IV}}_4$) des Kok-Zyklus in **1** zugänglich.^[46] Außerdem wurde EPR-Spektroskopie durchgeführt, um die Elektrolyseprodukte von **1** zu untersuchen. Im diamagnetischen Grundzustand zeigt **1** kein Signal, was für das gemischvalente Cuban $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{O}_4]^{6+}$ zu erwarten ist und ebenso in früheren Berichten beobachtet wurde.^[47] Die um ein Elektron oxidierte Spezies hingegen zeigt ein sehr komplexes EPR-Signal, das in ähnlicher Form in früheren Berichten von Dismukes et al. beobachtet wurde.^[48] Die um zwei Elektronen oxidierte Verbindung zeigt erneut kein EPR-Signal (siehe Abbildung 2b und Hintergrundinformationen).

Um einen Einblick in die Stabilität der Verbindung in Lösung sowie in der Gasphase zu erhalten, wurden ESI-massenspektrometrische Untersuchungen von **1** in MeCN durchgeführt. Die gefundenen Signale können aufgrund von m/z - sowie Isotopenmuster-Analyse der Verbindung **1** zugeordnet werden. Außerdem weisen alle Signale einen gemischvalenten Mangan-Sauerstoff-Kubus auf; bei m/z 557.38 (ber. m/z 557.38) kann beispielsweise **1** in seinem Grundzustand $(n\text{Bu}_4\text{N})\text{[Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{V}^{\text{V}}_4\text{O}_{17}(\text{OAc})_3]^{2-}$ gefunden werden (Abbildung 2b). Insgesamt lassen alle analytischen Ergebnisse auf eine gemischvalente Cubaneinheit $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{O}_4]^{6+}$ von **1** im Grundzustand schließen. Folglich kann der Cluster als Modellverbindung für den OEC im S_1 -Zustand angesehen werden; weiterhin deuten die dargestellten Ergebnisse darauf hin, dass die Zustände S_2 und S_3 des Kok-Zyklus durch elektrochemische Methoden zugänglich sind.

Um die optimalen Bedingungen für Untersuchungen der Wasseroxidationsaktivität zu bestimmen, wurden zyklovoltammetrische Messungen von **1** in MeCN/H₂O-Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführt. Dabei konnten die höchsten oxidativen Stromdichten (bei $E = 1.5$ V

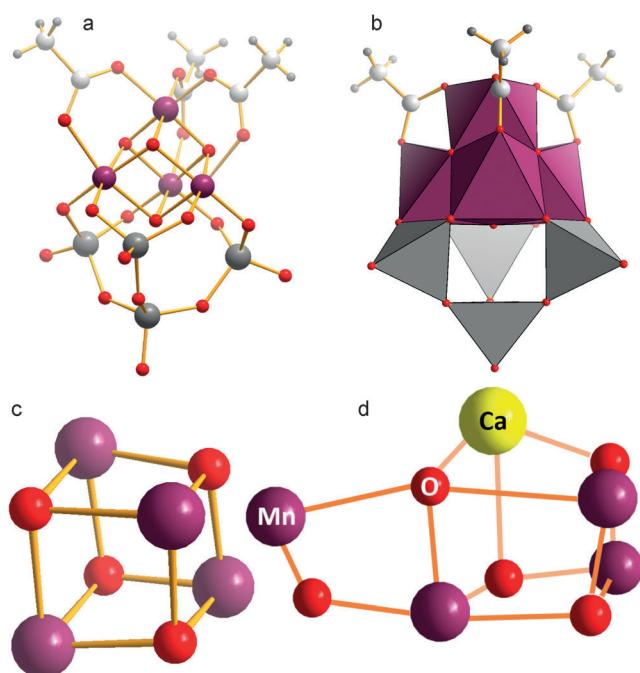


Abbildung 1. Molekülstruktur des Manganvanadiumoxids $[\text{Mn}_4\text{V}_4\text{O}_{17}(\text{OAc})_3]^{3-}$. a) Kugel-Stab-Modell und b) Polyederdarstellung; c) zentrale $[\text{Mn}_4\text{O}_4]^{6+}$ -Einheit; d) Calcium-Mangan-Sauerstoff-Verbindung des OEC.^[11] Farbschema: Mn: violett, V: grau, Ca: gelb, O: rot, C: grau, H: grau, klein.

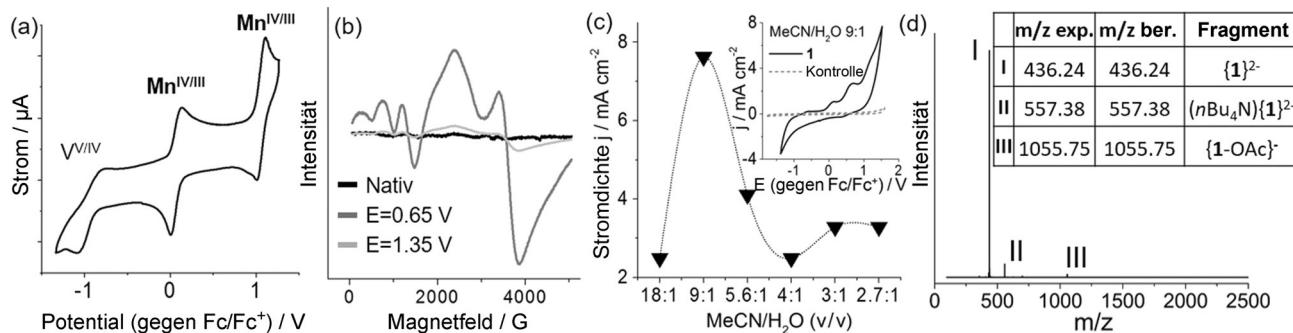


Abbildung 2. Reaktivität des Manganvanadiumoxids **1**: a) Zyklolvoltammogramm von **1** in wasserfreiem MeCN (0.1 M $(nBu_4N)PF_6$, Ruhepotential: -0.2 V). b) EPR-Spektrum ($T=11$ K) von **1** sowie den um ein oder zwei Elektronen oxidierten Spezies, die durch Elektrolyse in wasserfreiem MeCN bei $E=0.65$ und 1.35 V (gegen Fc/Fc^+) erhalten wurden (siehe Hintergrundinformationen). c) Elektrochemische Stromdichten von **1** (bei 1.5 V gegen Fc/Fc^+) in verschiedenen MeCN/H₂O-Gemischen; Einschub: Zyklolvoltammogramm von **1** in MeCN/H₂O 9:1 (v/v). d) ESI-Massen-Spektrum von **1** in MeCN. Signalzuordnungen sind der Tabelle zu entnehmen; es ist zu beachten, dass Signal I und III gegenüber **1** um ein Elektron oxidiert sind (siehe Hintergrundinformationen).

gegen Fc/Fc^+) für das Lösungsmittelgemisch MeCN/H₂O 9:1 (v/v) beobachtet werden, wobei die elektrokatalytische Wasseroxidation bei $E \approx 0.95$ V gegen Fc/Fc^+ einsetzt (siehe Abbildung 2c und Hintergrundinformationen). Alle folgenden Untersuchungen zur Wasseroxidationsaktivität von **1** wurden deshalb in dem optimierten Lösungsmittelgemisch durchgeführt.

Die Untersuchungen zur lichtgetriebenen Wasseroxidation wurden mit einem Gemisch aus **1** (0.3–10 μ M), Photosensibilisator $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (1 mM) und Elektronenakzeptor $S_2O_8^{2-}$ (10 mM) im entgasten Lösungsmittelgemisch MeCN/H₂O 9:1 (v/v) durchgeführt. Das System wurde hierfür mit sichtbarem Licht (LED, $\lambda_{max}=470$ nm) bestrahlt, und die Sauerstoffkonzentration wurde kontinuierlich mit einem optischen Sauerstoffsensor in Lösung gemessen (Abbildung 3). Die Sauerstoffentwicklung zeigt einen sigmoidalen Kurvenverlauf, der nach ca. 15 min Bestrahlungszeit eine Sättigung erreicht. Zu Beginn ist dabei eine Induktionsphase von etwa 3 min zu beobachten. Dies könnte auf eine Abspaltung der Acetatliganden und die damit einhergehende Bereitstellung vakanter Bindungsstellen am zentralen Kubus zurückzuführen sein. Ein ähnliches Verhalten wurde in vorherigen Berichten zu Phosphinat-stabilisierten Mangan-Oxo-WOCs beschrieben.^[20] Die maximalen Umsatzzahlen der Wasseroxidation von ca. 1150 mit Umsatzfrequenzen von ca. 1.75 s^{-1} wurden dabei für $[1]=0.3\text{ }\mu\text{M}$ beobachtet. Weiterhin fällt auf, dass eine konzentrationsabhängige Sauerstoffentwicklung vorliegt.

Die geringeren Umsatzzahlen bei steigender Katalysatorkonzentration können auf eine Aggregation des anionischen Katalysators mit dem kationischen Photosensibilisator zurückgeführt werden. Bei niedrigen Konzentrationen von **1** (0.6 μ M) kann vor und nach Belichtung durch dynamische Lichtstreuung (DLS), Mikrofiltration und UV/Vis-Spektroskopie keine Kolloidbildung und somit eine homogene Lösung beobachtet werden.^[49] Im Unterschied dazu kann man für hohe Katalysatorkonzentrationen (10 μ M) die Kolloidbildung durch Aggregation beobachten, was vorherigen Berichten entspricht.^[33, 49–51] Die deutliche Herabsetzung der Umsatzzahlen um etwa 95% durch die Bildung katalytisch

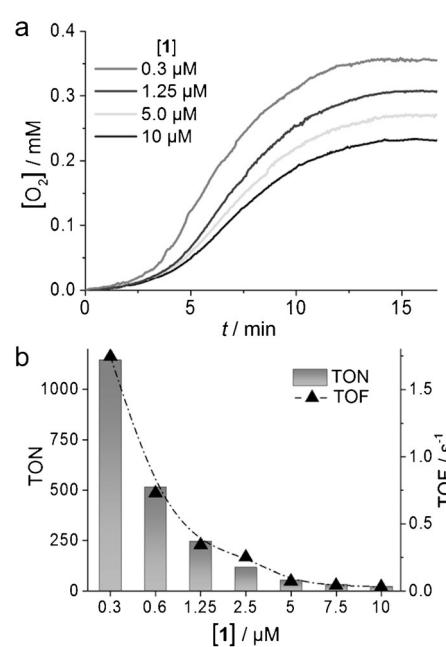


Abbildung 3. a) Lichtinduzierte Wasseroxidation von **1** (0.3–10 μ M) in Kombination mit $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (1 mM) und $S_2O_8^{2-}$ (10 mM). Lösungsmittel: MeCN/H₂O 9:1 (v/v). b) TON und TOF der lichtinduzierten Wasseroxidation von **1**. TON = $[O_2]_{final}/[1]$, TOF = $[O_2]/([1] \times t_{Belichtung})$.

inaktiver Kolloide verdeutlicht, wie wichtig homogene Reaktionsbedingungen während lichtgetriebener Wasseroxidationskatalyse mit Polyoxometallaten sind.^[49, 51] Da die Reaktivitätsstudien ohne Puffersysteme durchgeführt wurden, verringert sich der pH-Wert während der Wasseroxidation, was zu einem Verlust der katalytischen Aktivität führen kann. pH-abhängige UV/Vis-Untersuchungen lassen darauf schließen, dass der Reaktivitätsverlust auf eine Protonierung des Mangan-Oxo-Cubans zurückzuführen ist (siehe Hintergrundinformationen). Dieses Verhalten ist literaturbekannt und konnte in strukturell ähnlichen Systemen beobachtet werden.^[52, 53] Exemplarisch wurden Untersuchungen zur Wiederverwendung/Wiederherstellung des Katalysators

durchgeführt und es konnte gezeigt werden, dass **1** (0.6 μm) über drei aufeinanderfolgende Zyklen mit einer Gesamtumsatzzahl von ca. 780 katalytisch aktiv ist. Allerdings sinkt die katalytische Aktivität nach dem dritten Zyklus deutlich (Abnahme der TOF um ca. 70%), weswegen eine Desaktivierung des Katalysators nicht auszuschließen ist (siehe Hintergrundinformationen).

Wir berichten hier vom ersten Wasseroxidationskatalysator, der auf einem molekularen Manganvanadiumoxid, $[\text{Mn}_4\text{V}_4\text{O}_{17}(\text{OAc})_3]^{3-}$, basiert. Durch Belichtung mit sichtbarem Licht wird Wasser mit hohen Umsatzzahlen von ca. 1150 und hohen Umsatzfrequenzen von bis zu etwa 1.75 s^{-1} zu molekularem Sauerstoff oxidiert. Des Weiteren kann die Verbindung als Modellsystem für den OEC fungieren, da der zentrale gemischtvalente Mangan-Oxo-Kubus, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{O}_4]^{6+}$, dem S_1 -Zustand des Kok-Zyklus entspricht. Durch elektrochemische Oxidation sind ebenso die Zustände S_2 und S_3 zugänglich. Zukünftige Experimente werden mechanistische Aspekte wie den Elektronentransfer und die Sauerstoffentwicklung zum Thema haben. Die gewonnenen Erkenntnisse werden herangezogen, um zu beurteilen, ob sich die Verbindung für Untersuchungen der elektronischen Prozesse während der Wasseroxidation im OEC eignet.

Experimentelles

Synthese von **1**: $(n\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{V}_4\text{O}_{12}] \times 4\text{H}_2\text{O}$ (401.4 mg, 2.79×10^{-4} mol, 1 Äquiv.), $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (299.3 mg, 1.12×10^{-3} mol, 4 Äquiv.) und $(n\text{Bu}_4\text{N})\text{MnO}_4$ (101.6 mg, 2.81×10^{-4} mol, 1 Äquiv.) wurden in MeCN (16 mL) gelöst und mit wässriger $(n\text{Bu}_4\text{N})\text{OH}$ -Lösung (200 μl , 20 Gew.-%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur stark gerührt. Durch Diffusionskristallisation mit Diethylether konnte das Produkt in Form von dunkelbraunen, würfelförmigen Einkristallen isoliert werden. Die Einkristalle von **1** eigneten sich für Einkristall-Röntgendiffraktometrie. Ausbeute: 238 mg (1.49×10^{-4} mol, 53.3 % basierend auf V). Elementaranalyse [%] für $\text{Mn}_4\text{V}_4\text{O}_{26}\text{N}_3\text{C}_{54}\text{H}_{123}$: ber.: C 39.21, H 7.50, N 2.54, Mn 13.29, V 12.74; gef.: C 39.14, H 7.38, N 2.48, Mn 13.65, V 13.12.

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **1**: $\text{Mn}_4\text{V}_4\text{O}_{26}\text{N}_3\text{C}_{54}\text{H}_{123}$, $M_r = 1654.08\text{ g mol}^{-1}$; $T = 150(2)\text{ K}$. Kubisch, Raumgruppe $\text{Pa}\bar{3}$, $a = 24.6787(10)$, $V = 15030.3(11)\text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $RI = 0.0730$, $wR2 = 0.1975$. CCDC 898055 (**1**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Lichtinduzierte Wasseroxidation: Eine entgaste MeCN/ H_2O -Lösung (9:1 (v/v); 10 mL) mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (1.0 mM), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (10 mM) und **1** (0.3–10 μm) wurde unter Lichtausschluss vorbereitet. Die homogene Lösung wurde mit einem Magnetrührer gerührt und mit sichtbarem Licht (LED, $\lambda_{\text{max}} = 470\text{ nm}$) bestrahlt. Die Sauerstoffentwicklung in Lösung wurde kontinuierlich mit einem optischen Sauerstoffsensor verfolgt.

Danksagung

C.S. dankt dem FCI für ein Liebig-Stipendium. Der DFG (STR1164/4-1), dem DFG-Graduiertenkolleg „Chemische Photokatalyse“ (GRK1626, Universität Regensburg), den EU-COST-Actions CM1202 (PerspectH2O) und CM1203 (PoCheMoN), der Universität Ulm, der Friedrich-Alexander-

Universität Erlangen-Nürnberg sowie dem DAAD RISE Programm wird für finanzielle Unterstützung gedankt. Oliver Tröppner (Prof. Ivana Ivanovic-Burmazovic; ESI-MS), Susanne Sihler (Prof. Tanja Weil; DLS) und Dr. Jörg Sutter (Prof. Karsten Meyer; EPR) wird für experimentelle Unterstützung gedankt.

Stichwörter: Mangan · Polyoxometallat · Polyoxovanadat · Selbstorganisation · Wasseroxidation

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6329–6333
Angew. Chem. **2016**, *128*, 6437–6441

- [1] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15729–15735.
- [2] T. Faunce, S. Styring, M. R. Wasielewski, G. W. Brudvig, A. W. Rutherford, J. Messinger, A. F. Lee, C. L. Hill, H. deGroot, M. Fontecave, D. R. MacFarlane, B. Hankamer, D. G. Nocera, D. M. Tiede, H. Dau, W. Hillier, L. Wang, R. Amal, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1074–1076.
- [3] H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 724–761.
- [4] B. Limburg, E. Bouwman, S. Bonnet, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1451–1467.
- [5] *Molecular Water Oxidation Catalysis* (Hrsg.: A. Llobet), Wiley, New York, **2014**.
- [6] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7520–7535.
- [7] M. Woodhouse, B. A. Parkinson, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 197–210.
- [8] J. R. Swierk, T. E. Mallouk, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2357–2387.
- [9] M. M. Najafpour, T. Ehrenberg, M. Wiechen, P. Kurz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2233–2237; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2281–2285.
- [10] W. Lubitz, E. J. Reijerse, J. Messinger, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 15–31.
- [11] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. R. Shen, N. Kamiya, *Nature* **2011**, *473*, 55–60.
- [12] N. Cox, D. A. Pantazis, F. Neese, W. Lubitz, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1588–1596.
- [13] J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4455–4483.
- [14] X. Liu, F. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1115–1136.
- [15] J. Limburg, J. S. Vretos, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Science* **1999**, *283*, 1524–1527.
- [16] R. Manchanda, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 1–38.
- [17] C. W. Cady, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 444–455.
- [18] M. L. A. Abrahamsson, H. Berglund Baudin, A. Tran, C. Philouze, K. E. Berg, M. K. Raymond-Johansson, L. Sun, B. Åkermark, S. Styring, L. Hammarström, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1534–1544.
- [19] W. Rüttinger, G. C. Dismukes, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1–24.
- [20] G. C. Dismukes, R. Brimblecombe, G. A. N. Felton, R. S. Pryadun, J. E. Sheats, L. Spiccia, G. F. Swiegers, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1935–1943.
- [21] R. Brimblecombe, G. F. Swiegers, G. C. Dismukes, L. Spiccia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7335–7338; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7445–7448.
- [22] R. Brimblecombe, A. Koo, G. C. Dismukes, G. F. Swiegers, L. Spiccia, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2892–2894.
- [23] J. S. Kanady, E. Y. Tsui, M. W. Day, T. Agapie, *Science* **2011**, *333*, 733–736.
- [24] C. Zhang, C. Chen, H. Dong, J.-R. Shen, H. Dau, J. Zhao, *Science* **2015**, *348*, 690–693.

- [25] H. Lv, Y. V. Geletii, C. Zhao, J. W. Vickers, G. Zhu, Z. Luo, J. Song, T. Lian, D. G. Musaev, C. L. Hill, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7572–7589.
- [26] *Special POM themed issue* (Hrsg.: L. Cronin, A. Müller), *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7325–7648.
- [27] *Special POM issue* (Hrsg.: C. L. Hill), *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1–300.
- [28] A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, R. De Zorzi, S. Geremia, N. D. McDaniel, S. Bernhard, M. Bonchio, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5006–5007.
- [29] A. Sartorel, P. Miró, E. Salvadori, S. Romain, M. Carraro, G. Scorrano, M. Di Valentin, A. Llobet, C. Bo, M. Bonchio, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16051–16053.
- [30] Y. V. Geletii, B. Botar, P. Kögerler, D. A. Hillesheim, D. G. Musaev, C. L. Hill, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3896–3899; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3960–3963.
- [31] Y. V. Geletii, Z. Huang, Y. Hou, D. G. Musaev, T. Lian, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7522–7523.
- [32] Z. Huang et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2068–2071.
- [33] Q. Yin, J. M. Tan, C. Besson, Y. V. Geletii, D. G. Musaev, A. E. Kuznetsov, Z. Luo, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Science* **2010**, *328*, 342–345.
- [34] R. Al-Oweini, A. Sartorel, B. S. Bassil, M. Natali, S. Berardi, F. Scandola, U. Kortz, M. Bonchio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11182–11185; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11364–11367.
- [35] S. Tanaka, M. Annaka, K. Sakai, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1653–1655.
- [36] M. V. Pavliuk, V. G. Makhankova, V. N. Kokozay, I. V. Omelchenko, J. Jezierska, A. Thapper, S. Styring, *Polyhedron* **2015**, *88*, 81–89.
- [37] K. Kastner, J. T. Margraf, T. Clark, C. Streb, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12269–12273.
- [38] K. Kastner, J. Forster, H. Ida, G. N. Newton, H. Oshio, C. Streb, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7686–7689.
- [39] J. Forster, B. Rösner, R. H. Fink, L. C. Nye, I. Ivanovic-Burmazovic, K. Kastner, J. Tucher, C. Streb, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 418–424.
- [40] A. Seliverstov, C. Streb, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9733–9738.
- [41] A. Seliverstov, J. Forster, M. Heiland, J. Unfried, C. Streb, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7840–7843.
- [42] A. Seliverstov, C. Streb, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1827–1829.
- [43] K. Kastner, B. Puscher, C. Streb, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 140–142.
- [44] J. Tucher, L. C. Nye, I. Ivanovic-Burmazovic, A. Notarnicola, C. Streb, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10949–10953.
- [45] J. Tucher, K. Peuntinger, J. T. Margraf, T. Clark, D. M. Guldin, C. Streb, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8716–8719.
- [46] B. Kok, B. Forbush, M. McGloin, *Photochem. Photobiol.* **1970**, *11*, 457–475.
- [47] W. F. Ruettinger, G. C. Dismukes, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1021–1027.
- [48] W. F. Ruettinger, D. M. Ho, G. C. Dismukes, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1036–1037.
- [49] B. Kirchhoff, S. Rau, C. Streb, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *9*, 1425–1429.
- [50] V. Artero, M. Fontecave, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2338–2356.
- [51] J. J. Stracke, R. G. Finke, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 909–933.
- [52] W. Ruettinger, M. Yagi, K. Wolf, S. Bernasek, G. C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10353–10357.
- [53] S. R. Cooper, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6623–6630.

Eingegangen am 20. Februar 2016
Online veröffentlicht am 9. April 2016