

- [6] G. Olah, J. Welch, *Synthesis* 1974, 653.
 [7] Alle neuen Verbindungen lieferten passende Analysen und Spektren.
 [8] Empirical-Force-Field- oder Molekül-Mechanische Rechnungen von E. Ōsawa, K. Aigami, Y. Inamoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1978), im Druck.

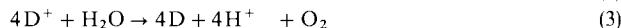
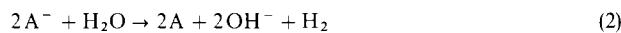
Sauerstoffentwicklung aus Wasser durch Redox-katalyse^[**]

Von John Kiwi und Michael Grätzel^[*]

Die lichtinduzierte Erzeugung chemischer Brennstoffe über die Photoredoxreaktion



wird u. a. dadurch erschwert, daß Reaktion (1) reversibel ist und die Lichtenergie dabei als Wärme verlorengeht. Dieses Problem kann gelöst werden, indem man die Reaktion in Micellen oder unter Verwendung von Membranen durchführt^[1, 2], so daß die Rückreaktion unterbunden oder stark verlangsamt wird. Nachdem A^- und D^+ auf diese Weise stabilisiert sind, läßt sich ihr chemisches Potential zur Gewinnung nützlicher Produkte verwenden. Mit geeignet gewählten Reaktionspartnern A und D wird z. B. die Entwicklung von Sauerstoff und Wasserstoff aus wäßrigen Lösungen thermodynamisch möglich.



Die Reaktionen (2) und (3), die normalerweise nicht spontan ablaufen, werden durch Redoxkatalysatoren beschleunigt. Die Katalysatoren blockieren außerdem andere Wege der Desaktivierung von A^- und D^+ . Kürzlich^[3-5] wurde dieses Prinzip erfolgreich zur Wasserstoffentwicklung nach Reaktion (2) angewendet.

Wir fanden jetzt, daß Redoxkatalysatoren wie PtO_2 und IrO_2 auch die Sauerstoffentwicklung nach Reaktion (3) bewirken können. Als D⁺/D-System wurde Ce^{4+}/Ce^{3+} verwendet. Ce^{4+} ist in wäßriger H_2SO_4 relativ stabil, obwohl es aufgrund seines Redoxpotentials ($E^0 = 1.44$ V) spontan aus Wasser Sauerstoff entwickeln sollte. Das bei der Wasseroxidation entstandene Ce^{3+} kann photochemisch wieder in Ce^{4+} überführt werden, wobei sich gleichzeitig Wasserstoff^[6] bildet. So schließt sich der Kreis der lichtinduzierten Wasserzersetzung.

Cer(IV)-sulfat (Merck p.a.), PtO_2 (Adams-Katalysator, Fluka puriss.) und IrO_2 (Sigma) wurden ohne Vorbehandlung verwendet. Entionisiertes Wasser wurde aus einer MnO_4^- -haltigen Lösung abdestilliert und dann noch zweimal aus einem Quarzgefäß destilliert. Die UV-Spektren wurden mit einem Cary-219-Spektrophotometer aufgenommen. Zur Messung der Sauerstoffentwicklung diente eine Sauerstoffelektrode (O_2 -Meter Portomatic Modell 376, Instrumentation Laboratory).

Die Experimente wurden in einem Dreihalskolben mit flachem Boden ausgeführt. Zwei Hälse nahmen die Sauerstoffelektrode und das Ableitungsrohr für den Sauerstoff auf, der dritte war mit einem gasundurchlässigen Verschluß versehen, der es ermöglichte, Proben der Lösung für die optische Analyse zu entnehmen. Auf diese Weise konnte die Ce^{4+} -Konzentration während des Rührens mit dem Katalysator durch Absorp-

tionsmessungen verfolgt werden; den Berechnungen wurde ein Extinktionskoeffizient von $5.92 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[7] zugrundegelegt.

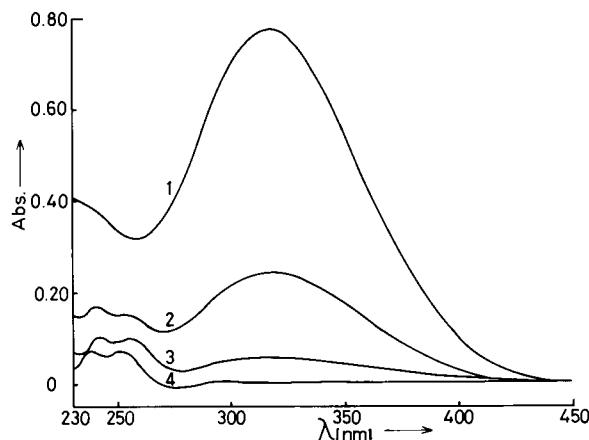


Abb. 1. Absorptionsspektren einer $2.7 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von $Ce(SO_4)_2$ in 1 N H_2SO_4 in Gegenwart von 32 mg PtO_2 /100 ml H_2O als Funktion der Zeit. 1: nach 0 h; 2: nach 2 h; 3: nach 8 h; 4: nach 16 h.

Abbildung 1 zeigt die Änderungen des Spektrums einer $Ce(SO_4)_2$ -Lösung beim Rühren mit Adams-Katalysator. Das Ce^{4+} -Spektrum verschwindet innerhalb einiger Stunden, während eine neue Absorptionsbande bei 250 nm auftritt, die für Ce^{3+} ^[8] charakteristisch ist. Aus Abbildung 2 geht hervor,

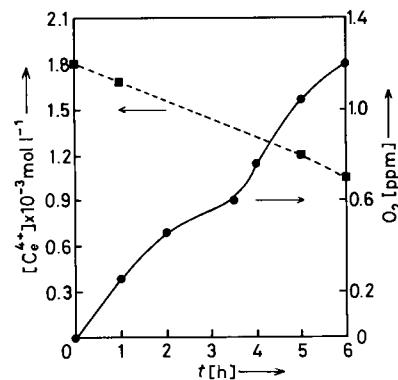
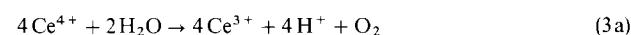


Abb. 2. Sauerstoffentwicklung und Abnahme der Ce^{4+} -Konzentration in 1 N H_2SO_4 in Gegenwart von 32 mg PtO_2 /100 ml H_2O .

dass die Umwandlung von Ce^{4+} in Ce^{3+} mit der Entwicklung von Sauerstoff aus Wasser verbunden ist. Unter Berücksichtigung des aus der Lösung in die Gasphase entwichenen Sauerstoffs ergibt sich, dass für jedes Molekül Sauerstoff vier Ce^{4+} -Ionen zu Ce^{3+} reduziert werden. In einem typischen Experiment (Abb. 2) betrug die Bildungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$, während die Geschwindigkeit der Ce^{4+} -Reduktion $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ betrug. Demnach verläuft die Wasseroxidation



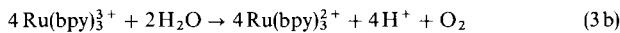
in Gegenwart des Redoxkatalysators quantitativ. In Blindversuchen ohne Redoxkatalysator nahm die Ce^{4+} -Konzentration in 24 h nur um 10 % ab, und es konnte keine Sauerstoffentwicklung beobachtet werden.

Die Anfangsgeschwindigkeit der Ce^{4+} -Reduktion oder der Sauerstoffentwicklung nimmt linear mit der Ce^{4+} -Konzentration zu. Die Geschwindigkeit hängt ebenfalls von der Menge des Katalysators und von der Röhrgeschwindigkeit ab, d. h. vom Ausmaß des Kontakts zwischen Katalysator und Lösung.

[*] Prof. Dr. M. Grätzel, Dr. J. Kiwi
Institut de chimie physique, École Polytechnique Fédérale
CH-1015 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (4.061.0.76.04) unterstützt. Herrn E. Tobler danken wir für die Herstellung der Glasapparaturen.

Auch die Reduktion von Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(III) durch Wasser nach



kann von Redoxkatalysatoren wie PtO_2 oder IrO_2 gefördert werden. Reaktion (3b) läuft in verdünnter Schwefelsäure bei $\text{pH}=1$ in Gegenwart von PtO_2 innerhalb von 3 h quantitativ ab, während Ru(bpy)_3^{3+} unter diesen Bedingungen in katalysatorfreier Lösung^[9] praktisch stabil ist.

Das letzgenannte Resultat ist besonders wichtig, weil Ru(bpy)_3^{3+} in einer photoinduzierten Redoxreaktion unter Wasserstoffentwicklung zu Ru(bpy)_3^{2+} oxidiert werden kann^[4, 5]. In einem solchen System erscheint die periodische Produktion von H_2 und O_2 aus Wasser durch Belichtung durchführbar.

Eingegangen am 14. September 1978 [Z 77]

CAS-Registry-Nummern:
 O_2 : 7782-44-7 / H_2O : 7732-19-5 / $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$: 13590-82-4.

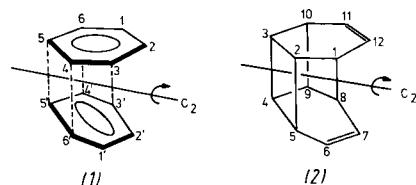
- [1] G. Porter, M. D. Archer, Interdiscip. Sci. Rev. 1, 119 (1976); M. Calvin, Photochem. Photobiol. 23, 425 (1976).
- [2] M. Grätzel in K. L. Mittal: Micellization, Solubilization and Microemulsions. Plenum Press, New York 1977, Vol. 2, S. 531.
- [3] B. V. Koryakin, T. S. Dzhabiev, A. E. Shilov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 238, 620 (1977).
- [4] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, Nouveau J. Chim. 1, 449 (1977).
- [5] K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, Helv. Chim. Acta, im Druck.
- [6] L. J. Heidt, A. F. McMillan, J. Am. Chem. Soc. 76, 2135 (1954).
- [7] L. A. Blatz, Anal. Chem. 33, 249 (1961).
- [8] F. Dee, L. Eltre: Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Wiley-Interscience, New York 1969, Vol. 9, S. 273.
- [9] C. Creutz, N. Sutin, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 72, 2858 (1975).

Pentacyclo[6.4.0.0^{2,5}.0^{3,10}.0^{4,9}]dodeca-6,11-dien, ein o,o':o,p'-dimeres Benzol^{[[**]]}

Von Hans-Dieter Martin und Peter Pföhler^[*]

Benzol-Dimere interessieren, weil ihr thermischer Zerfall in Benzol bereits in den Übergangszuständen die aromatische Resonanz teilweise wirksam werden lässt. Außerdem bieten sich diese $(\text{CH})_{12}$ -Kohlenwasserstoffe aufgrund ihrer vergleichsweise starren Gerüste für das Studium intramolekularer π, π - und π, σ -Wechselwirkungen an. Wir berichten hier über Synthese, Thermolysekinetik und intramolekulare Wechselwirkungen des vierfach überbrückten Benzol-Dimers (2)^[1], von dem a priori erwartet werden konnte, daß es thermisch stabiler als o,o'- und o,p'-Dibenzol^[2] ist.

Die Beziehung von (2) zu Benzol wird schematisch durch (1) ausgedrückt, das auch die C_2 -Symmetrie verdeutlicht.

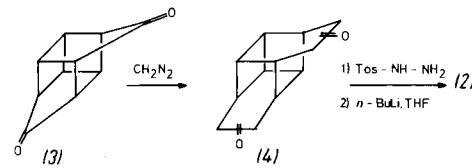


Aus Bishomocubandion (3) wird mit Diazomethan ein Gemisch der homologisierten Diketone (4) erhalten^[3]. Umset-

[*] Prof. Dr. H.-D. Martin, Dipl.-Chem. P. Pföhler
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Kleine Ringe, 29. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. Dr. R. Gleiter für die Aufnahme des PE-Spektrums von (2). – 28. Mitteilung: H.-D. Martin, B. Heiser, M. Kunze, Angew. Chem. 90, 735 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 693 (1978).

zung mit Tosylhydrazin in Tetrahydrofuran führt zu den isomeren Hydrazonen. Aus diesem Gemisch entsteht mit n-Butyllithium in THF bei Raumtemperatur in 22 % Ausbeute das Dien (2), das durch Destillation und anschließende gaschromatographische Trennung rein erhalten wurde. (2) ist eine farblose, etwas lufempfindliche Flüssigkeit von wenig charakteristischem Geruch^[4].



Die beim Elektronenbeschuß dominierende Fragmentierung zu Benzol^[4] wird auch bei der Thermolyse beobachtet. Nach 2 h Erhitzen in Hexachlorbutadien auf 190°C ist (2) quantitativ in Benzol zerfallen. Die Kinetik der unimolekularen Reaktion wurde in Mesitylen gemessen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Zerfall von (2) in Mesitylen.

| $T [\text{°C}]$ | $10^5 \cdot k [\text{s}^{-1}]$ | E_a | $\log A$ |
|-----------------|--------------------------------|---|----------------|
| 160.1 | 2.8 | $36.9 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ $154.2 \pm 1.3 \text{ kJ/mol}$ | 14.1 ± 0.2 |
| 166.7 | 5.4 | | |
| 169.5 | 6.9 | | |
| 172.2 | 8.9 | | |
| 179.7 | 18.4 | | |
| 185.3 | 29.2 | | |

Die Aktivierungsenergie von 36.9 kcal/mol liegt etwa in der Größenordnung wie die Werte für Basketen (29.7 kcal/mol)^[5a] und Homobasketen (35.3 kcal/mol)^[5b]. Die Thermoreaktion könnte über eine [4+2]-Cycloreversion zum o,o'-Dibenzol und dessen [2+2]-Fragmentierung zu Benzol verlaufen.

Die formal nicht-konjugierten Doppelbindungen in (2) können zu dem Schluß verleiten, daß zwischen ihnen keine Wechselwirkung besteht. Dies ist jedoch nicht richtig. Zwar läßt die Topologie eine direkte π -Überlappung (Homokonjugation) nicht zu, doch sind beträchtliche hyperkonjugative Effekte zu erwarten. Als Transmittoren können prinzipiell die 1,8- σ -Bindung oder der Bicyclo[2.2.0]hexan-Teil (C-Atome 2,4,5,9,10,3) dienen, wobei die letztere Möglichkeit ohne Präzedenz wäre. CNDO/S-Rechnungen^[6] sagen eine Sequenz $\pi_s(\text{HOMO}, \varepsilon = -9.09 \text{ eV}) > \pi_A$ (dritthöchstes besetztes MO, $\varepsilon = -9.76 \text{ eV}$) voraus. Die Aufspaltung von 0.7 eV wird durch σ, π -Wechselwirkung von π_s mit $\sigma(1,8)$ und mit der Bicyclo[2.2.0]hexan-Einheit verursacht.

An der perspektivisch korrekten Konstitutionsformel (5)^[7], die auch die π -Elektronendichten des π_s -HOMOs enthält, läßt sich erkennen, daß sowohl die 1,8- σ -Bindung als auch die Vierringbindungen 5,4 und 10,3 für eine σ, π -Wechselwirkung in Frage kommen. Diese Modellbetrachtungen werden durch das Experiment bestätigt. Im Photoelektronenspektrum

