

(2)-(5),  $R^1=R^2=H$ ; (2),  $R^3=H$ ; (3),  $R^3=CH_2OH$ ; (4),  $R^3=CH_3$ ; (5),  $R^3=CH_2CO_2CH_3$ ; (6),  $R^1=H$ ,  $R^2=CH_3$ ,  $R^3=CH_2CO_2CH_3$ ; (7),  $R^1=R^3=CH_2CO_2CH_3$ ,  $R^2=H$

Die analoge Umsetzung von (1) mit Glyoxylsäure und anschließende Reduktion sowie Veresterung der primär gebildeten  $\alpha$ -Hydroxysäure ergab den Monoester (5) in 33% Gesamtausbeute. Geringe Mengen (<5%) des an C-3 substituierten Anthrachinons konnten durch Umkristallisieren aus Chloroform abgetrennt werden. Die Zuordnung der Konstitution gelang auch hier durch die NMR-Verschiebung von 1-OH ( $\Delta\delta=0.40$  ppm). Aus einigen Ansätzen ließ sich auch der Diester (7) in etwa 1% Ausbeute isolieren. Methylierung von (5) mit überschüssigem Diazomethan<sup>[7]</sup> führte selektiv in 55% Ausbeute zum Monomethylether (6), der sich als Edukt für die Zweitalkylierung an C-3 und die weitere Umwandlung in  $\epsilon$ -Rhodomycinon eignet<sup>[3a]</sup>. Ausgehend von (5) gelang die Synthese von 9-Desoxy- $\epsilon$ -rhodomycinon (8) in nur zwei Stufen<sup>[3c]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

**Synthese von (5):** Eine Lösung von 10.16 g (40 mmol) (1) [bereitet aus (2) durch Reduktion mit alkalischem Dithionit und Ausfällen mit verd. Schwefelsäure] in 500 ml 0.5 N methanolischer KOH wird mit Eis/Kochsalz (Innentemperatur -5 bis -3 °C) gekühlt und unter Stickstoff tropfenweise (6 h) mit einer Lösung von 3.68 g (40 mmol) Glyoxylsäurehydrat in 100 ml Methanol versetzt. Nach insgesamt 12 h wird mit 500 ml 1 N HCl angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, in 400 ml 1 N wäßriger NaOH gelöst, unter  $N_2$  mit 8.30 g (40 mmol) Natriumdithionit (85proz.) versetzt und 2 h unter Rückfluß gekocht. Dann wird bei Raumtemperatur 3 h lang ein kräftiger Luftstrom durch die Lösung geleitet, mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Das rohe (5) wird ca. 12 h in einer Mischung aus 1 l Chloroform, 10 ml Methanol und 5 ml konz. Schwefelsäure gekocht. Die Lösung wird zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet ( $Na_2SO_4$ ) und über eine kurze Silicagelsäule (3 × 20 cm) filtriert. Aus der ersten Fraktion (Chloroform) werden 2.20 g (2) zurückgewonnen, dann wird (5) eluiert;  $F_p=197-200$  °C (Chloroform); Ausb. 4.33 g (33%); IR (KBr): 1730 (C=O), 1598  $cm^{-1}$  (Chinon, cheliert);  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 270 MHz):  $\delta=3.75$  (s; 3H,  $CO_2CH_3$ ), 3.79 (s; 2H,  $CH_2$ ), 7.36 (dd,  $J_{6,7}=8.1$ ,  $J_{6,8}=1.1$  Hz; 1H, 6-H), 7.71 (t; 1H, 7-H), 7.89 (dd,  $J_{7,8}=7.4$ ,  $J_{6,8}=1.1$  Hz; 1H, 8-H), 12.21, 12.26 (je s, 2H, 2 OH), 13.44 (s; 1H, 1-OH).

Eingegangen am 8. Mai 1979 [Z 262]

- [1] Übersicht: T. R. Kelly, Annu. Rep. Med. Chem., im Druck.
- [2] C. Marschalk, F. Koenig, N. Ouroussoff, Bull. Soc. Chim. Fr. 3, 1545 (1936).
- [3] a) K. Krohn, M. Radloff, Chem. Ber. 111, 3823 (1978); b) K. Krohn, J. Chem. Res. (S) 1978, 394; (M) 1978, 4762; c) ibid., im Druck.
- [4] F. Suzuki, S. Trenbeath, R. D. Gleim, C. J. Sih, J. Org. Chem. 43, 4159 (1978).
- [5] L. H. Harwood, L. C. Hodgkinson, J. K. Sutherland, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 712.
- [6] a) M. Braun, Angew. Chem. 90, 1000 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 945 (1978); b) C. J. Sih et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 242.
- [7] R. J. Blade, P. Hodge, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 85.

#### Kolloidale Redoxkatalysatoren für die Sauerstoffentwicklung und die lichtinduzierte Wasserstoffentwicklung aus Wasser<sup>[\*\*]</sup>

Von John Kiwi und Michael Grätzel<sup>[\*]</sup>

Es ist bekannt, daß Redoxkatalysatoren wie  $PtO_2$  und  $IrO_2$  die Entwicklung von Sauerstoff<sup>[1]</sup> und die lichtinduzierte Entwicklung von Wasserstoff<sup>[2,3]</sup> aus Wasser fördern. Fernziel solcher Arbeiten sind Systeme, in denen die Spaltung von Wasser durch sichtbares Licht mit hoher Ausbeute gelingt. Wir fanden jetzt, daß kolloidale Metalle die Entwicklung von Sauerstoff und die lichtinduzierte Entwicklung von Wasserstoff aus Wasser besser als weniger fein verteilte Stoffe katalysieren.

Die Kolloide wurden durch Lichtstreuungsmessungen<sup>[4]</sup> charakterisiert. Abbildung 1 zeigt Korrelationsfunktionen, die mit Polyvinylalkohol (PVA) allein und mit Ru in Gegenwart von PVA als Schutzkolloid erhalten wurden. Aus den Korrelationszeiten läßt sich der hydrodynamische Radius berechnen (Tabelle 1); demnach handelt es sich um kolloidale Dispersionen.

Tabelle 1. Auswertung von Korrelationsmessungen nach der Stokes-Einstein-Gleichung.  $D$  = Diffusionskoeffizient,  $\tau$  = Zerfallskonstante,  $r_h$  = hydrodynamischer Radius (für 25 °C).

$$D=kT/(6\pi\eta r_h); D=1/(2K^2\tau), K=1.039 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ [4]}$$

Substrat	$D$ [cm <sup>2</sup> /s]	$\tau$ [ms]	$r_h$ [Å]
Polyvinylalkohol (PVA) (MG = 60000)	$2.3 \cdot 10^{-7}$	19.7	101
Ru-Kolloid (aus $RuCl_3$ ) PVA	$8.5 \cdot 10^{-8}$	56.0	280
Pd-Kolloid (aus $PdCl_2 \cdot H_2O$ ) PVA	$4.7 \cdot 10^{-8}$	101.2	500
Pt-Kolloid (aus $H_2PtCl_6$ ) PVA	$3.6 \cdot 10^{-8}$	132.1	564

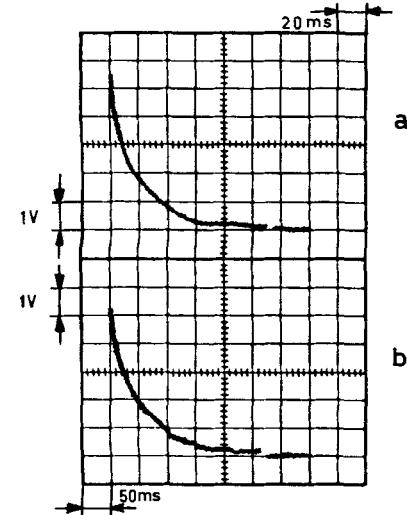


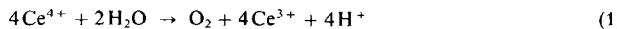
Abb. 1. Autokorrelationsfunktion für a) Polyvinylalkohol (PVA, MG = 60000,  $\Theta=4.5^\circ$ ) und b) Ruthenium mit PVA als Schutzkolloid. Meßzeit 2 ms, Datensammlung 10 min, Ru-Konzentration  $3.3 \cdot 10^{-4}$  mol/l. 1 V in der Ordinate entspricht  $0.2 \cdot 10^{20}$  Impulsen (gemessen mit einem Autokorrelator, Auflösung 0.1  $\mu m$  - 64 Kanäle).

[\*] 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 (Projekt 4.061.76-04) sowie von der Ciba-Geigy, Basel, unterstützt.

Als Testsystem für die O<sub>2</sub>-Entwicklung wurde eine wässrige Cer(IV)-sulfat-Lösung in 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet<sup>[1,3a]</sup>. Die kinetisch gehemmte Reaktion



lässt sich bekanntlich durch dispergierte Edelmetalloxide beschleunigen; für  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l RuO<sub>2</sub> wurde bei Raumtemperatur  $k = 0.3 \text{ h}^{-1}$  gemessen<sup>[1b]</sup>.

Die katalytische Aktivität von kolloidalem Ru bei Reaktion (1) geht aus Abbildung 2 hervor. Das Spektrum der Ce<sup>4+</sup>-Ionen ist innerhalb von 4 min vollständig in das der Ce<sup>3+</sup>-Ionen übergegangen. Während dieses Prozesses entsteht Sauerstoff<sup>[5]</sup>. Das differentielle Konzentrationsverhältnis  $-d[\text{Ce}^{4+}]/d[\text{O}_2]$  von anfangs etwa 6 geht im Verlauf der Reaktion auf den berechneten Wert 4 zurück. Während des Reaktionsbeginns ändern sich die physikalischen Eigenschaften des kolloidalen Systems. Die Lösung wird schwach rot ( $\lambda_{\max} \approx 460 \text{ nm}$ ). Nach Mie<sup>[6]</sup> deutet dies auf sphärische Aggregate, die eine enge Größenverteilung um etwa 140 Å haben. Unter pH- und Potentialbedingungen, die für die Sauerstoffentwicklung erforderlich sind, ist Rutheniumdioxid die stabile Oxidationsstufe von Ru<sup>[7]</sup>. Deshalb muß als aktive Form des Katalysators eine dünne RuO<sub>2</sub>-Schicht angesehen werden, die sich zu Beginn der Reaktion auf der Oberfläche der PVA-stabilisierten Ru-Partikeln bildet. Dies erklärt auch das Sauerstoffdefizit, das zu diesem Zeitpunkt gefunden wird.

Die RuO<sub>2</sub>-Partikel wirken als Mikroelektroden: Durch Elektronentransfer zu Ce<sup>4+</sup> werden sie anodisch polarisiert, bis das Potential genügend positiv ist, so daß Sauerstoff entwickelt werden kann. Die niedrige Überspannung<sup>[8]</sup> ermöglicht es, daß der Redoxprozeß mit hoher Geschwindigkeit abläuft, obwohl die freie Enthalpie von Reaktion (1) nur  $-200 \text{ mV}$  unter Standardbedingungen beträgt.

Die Umwandlung von Ce<sup>4+</sup> in Ce<sup>3+</sup> ist eine Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt für eine Ru-Konzentration von  $1.3 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $k = 0.5 \text{ min}^{-1}$  ( $\sim 28 \text{ h}^{-1}$ ). Dieser Wert ist ca. 100mal höher als der Wert für RuO<sub>2</sub>-Pulver bei gleicher Temperatur<sup>[1b]</sup>, obwohl im letzteren Fall eine ca. 40mal höhere Katalysator-Konzentration erforderlich war. Eine ähnliche Aktivitätszunahme wurde bei der O<sub>2</sub>-Entwicklung aus Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O beobachtet<sup>[1b]</sup>. Diese Ergebnisse zeigen überzeugend den Vorteil eines kolloidalen Systems als Redoxkatalysator.

Dieser Vorteil zeigt sich auch bei der lichtinduzierten H<sub>2</sub>-Entwicklung aus Wasser. Um die Aktivität der Katalysatoren zu testen, haben wir eine homogene wässrige Lösung von Tris(bipyridin)ruthenium(II) (Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>), Methylviologen (MV<sup>2+</sup>) und EDTA benutzt (kinetische und mechanistische Einzelheiten der lichtinduzierten Prozesse siehe<sup>[3]</sup>). In Gegenwart geeigneter Redoxkatalysatoren reduziert MV<sup>+</sup> Wasser nach



Da dieser Prozeß unter Standardbedingungen thermodynamisch nur um wenige mV begünstigt ist, haben wir uns auf Katalysatoren beschränkt, für welche die Wasserstoffüberspannung gering ist. Die relative Wirksamkeit der Katalysatoren geht aus Abbildung 3 hervor. Die H<sub>2</sub>-Ausbeute wurde nicht optimiert.

Auch hier nimmt die Geschwindigkeit stark zu, wenn Makrodispersionen durch kolloidale Systeme ersetzt werden. Mit einem kolloidalen Platin-Katalysator von hoher Dispersität erhielten wir in jüngsten Arbeiten bis zu 12 Liter H<sub>2</sub> pro Tag und pro Liter Lösung<sup>[1c]</sup>.

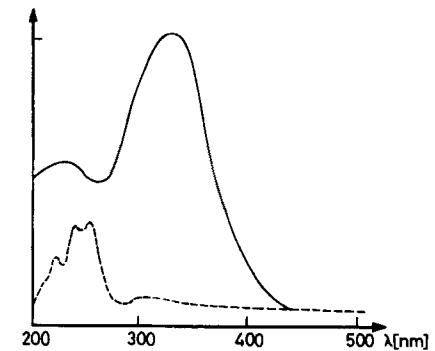


Abb. 2. Absorptionsspektren einer Lösung von  $8 \cdot 10^{-3}$  mol/l Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O in 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vor (—) und 4 min nach (---) Zugabe des kolloidalen Ru-Katalysators.

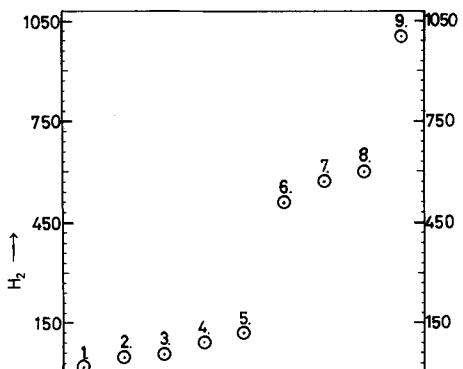


Abb. 3. Wasserstoffentwicklung in ml pro Tag und pro Liter wässrige Lösung mit  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/l Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l Methylviologen (*N,N*-Dimethylbipyridin-Dikation) (MV<sup>2+</sup>),  $2.5 \cdot 10^{-2}$  mol/l Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA). Katalysatoren: 1: PdO<sub>2</sub>-Pulver, 2: IrO<sub>3</sub>-Pulver, 3: Ru-Pulver, bestrahl., jeweils  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l; 6: kolloidales Pd, 7: kolloidales Ru (aus RuCl<sub>3</sub>), 8: kolloidales Ru (aus (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>OCl<sub>10</sub>), 9: kolloidales Pt, jeweils  $1.3 \cdot 10^{-4}$  mol/l. pH = 5,  $\lambda > 400 \text{ nm}$  („Cut-Off“-Filter), optische Weglänge 3.2 cm, gaschromatographischer Wasserstoffnachweis. Bestrahlung mit Osram XBO-450W-Lampe.

#### Arbeitsvorschrift

Kolloidales Ru: 12.5 g einer 2proz. Lösung von Polyvinylalkohol (PVA), MG = 60000, wurden in 11 ml Wasser aufgelöst. Diese Lösung wurde mit 41.4 mg RuCl<sub>3</sub> oder 56 mg (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>RuCl<sub>10</sub> versetzt und mit NaOH auf pH = 8 gebracht. Nach 30 min Erwärmen auf 100 °C wurde mit Wasser auf 42 ml aufgefüllt und Ru<sup>3+</sup> durch H<sub>2</sub> zum Metall reduziert. 3 ml dieser Stammlösung wurden 100 ml der Reaktionsmischung zugesetzt; dies entspricht 1.4 mg Ru/100 ml oder  $1.4 \cdot 10^{-4}$  mol/l. – Die Herstellung von kolloidalem Pt und Pd ist in<sup>[9]</sup> beschrieben.

Eingegangen am 30. März 1979,  
in geänderter Fassung am 1. Juni 1979 [Z 264]

- [1] a) J. Kiwi, M. Grätzel, Angew. Chem. 90, 900 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 860 (1978); b) Chimia., im Druck; c) J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [2] A. Piccini, L. Marino, Z. Anorg. Chem. 32, 55 (1902); B. V. Koryakin, T. S. Dzhabiev, A. E. Shilov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 238, 620 (1977); J. M. Lehn, J. P. Sauvage, Nouveau J. Chim. 1, 449 (1977).
- [3] a) K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, Helv. Chim. Acta 61, 2720 (1978); A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller, H. Kagan, Nouveau J. Chim. 2, 547 (1978).
- [4] KMX-Chromatix-Instrument; siehe Chromatix Application Note LS8 (1978), 560 Oakmead Parkway, Sunnyvale, Calif. 94086 (USA).
- [5] Die quantitative Sauerstoffanalyse wurde mit einem „end-0-mess“-Instrument (Friedrichsfeld GmbH, Mannheim) ausgeführt. Die Nachweismethode ist selektiv; sie basiert auf der Empfindlichkeit des Potentials einer Pt/ZrO<sub>2</sub>(Festelektrolyt)-Elektrode gegenüber Sauerstoff.
- [6] G. Mie, Ann. Phys. (Leipzig) 25, 377 (1908).
- [7] M. Pourbaix: Atlas d'Équilibres Electrochimiques. Gauthier-Villars, Paris 1963.
- [8] M. H. Miles, E. A. Klaus, B. P. Gunn, J. R. Locker, W. E. Serafin, Electrochim. Acta 23, 521 (1978).
- [9] L. D. Rampino, F. F. Nord, J. Am. Chem. Soc. 63, 2745 (1941).