

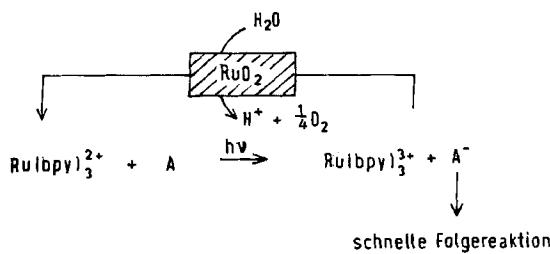
- [1] Übersichten: a) V. P. Wystrach, Chem. Heterocycl. Compds. 10, 138 (1956); b) Heterocycl. Compds. 8, 107 (1967); c) P. F. Wiley, Chem. Heterocycl. Compds. 33, 1287 (1978).
- [2] a) S. F. Nelsen, R. Fibiger, J. Am. Chem. Soc. 94, 8497 (1972); b) S. Mataka, J.-P. Anselme, Chem. Lett. 1973, 51; c) D. Seebach, D. Enders, B. Renger, W. Brügel, Angew. Chem. 85, 504 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 495 (1973); d) R. Kreher, H. Wissmann, Chem. Ber. 106, 3097 (1973); e) D. Seebach, D. Enders, Angew. Chem. 87, 1 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 15 (1975); f) D. Seebach, R. Dach, D. Enders, B. Renger, M. Jansen, G. Brachtel, Helv. Chim. Acta 61, 1622 (1978).
- [3] a) L. Caglioti, G. Rosini, P. Tundo, A. Vigevani, Tetrahedron Lett. 1970, 2349; b) K. N. Zelenin, V. A. Nikitin, N. M. Anodina, Z. M. Matveeva, Zh. Org. Kim. 8, 1438 (1972); c) S. Sommer, Synthesis 1977, 305.
- [4] Übersicht: H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktion. Thieme, Stuttgart 1972, S. 191.
- [5] a) K. N. Zelenin, L. M. Korzhikova, O. V. Sverdlova, Zh. Prikl. Spektrosk. 11, 1080 (1969); b) S. Sommer, Tetrahedron Lett. 1977, 117; c) Chem. Lett. 1977, 583.
- [6] N. Naulet, M. L. Filleux, G. J. Martin, J. Pernet, Org. Magn. Reson. 7, 326 (1975).
- [7] Vgl. S. Sommer, Angew. Chem. 91, 756 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 9 (1979).
- [8] a) J. Firl, unveröffentlicht; S. Sommer, Dissertation, Technische Universität München 1971; b) J. Firl, Chem. Ber. 102, 2169, 2177 (1969).
- [9] M. Veith, Acta Crystallogr. B 31, 678 (1975).

Cyclische Wasserspaltung in H_2 und O_2 durch sichtbares Licht mit gekoppelten Redoxkatalysatoren^[**]

Von Kuppuswamy Kalyanasundaram und Michael Grätzel^[*]

Die Wasserstoffentwicklung aus Wasser kann durch Dispersionen geeigneter Edelmetall(oxide) katalysiert werden^[1]. Kürzlich entwickelten wir Redoxkatalysatoren, die zur Sauerstoffherstellung aus Wasser geeignet sind^[2]. RuO₂ erwies sich als optimal für diesen Zweck, da die O_2 -Entwicklung bei geringer Überspannung abläuft^[3]. Wir beschreiben hier ein System mit zwei gekoppelten Redoxkatalysatoren, mit dem sich Wasser cyclisch durch Licht zerlegen läßt.

Das Wasser enthält als Sensibilisator Ru(bpy)₃²⁺, das nach Lichtanregung einen Acceptor (A) reduziert. Zunächst wurde der Lösung nur RuO₂ zugesetzt und der Acceptor so gewählt, daß er nach Reduktion durch eine schnelle Folgereaktion verschwindet. Mit einem solchen System kann die lichtinduzierte Sauerstoffentwicklung aus Wasser getrennt untersucht werden (Schema 1).



Schema 1

Tabelle 1 zeigt die Resultate. Mit allen verwendeten Aczeptoren wird Sauerstoff erhalten. Die Zersetzung der Cobalt(III)-Komplexe nach Reduktion^[4] und die irreversible Photooxidation von Ru(bpy)₃²⁺ durch Tl³⁺^[5] sind bekannt. Ein Vorteil des Tl³⁺-Systems ist die hohe Quantenausbeute ($\phi = 2$) der Ru(bpy)₃²⁺-Oxidation; der pH-Wert muß jedoch relativ niedrig gehalten werden, um die Bildung schwerlöslicher Hydroxid-Komplexe zu verhindern. Für die Sauerstoff-

[*] Prof. Dr. M. Grätzel, Dr. K. Kalyanasundaram

Institut de chimie physique, Ecole Polytechnique Fédérale
CH-1015 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt No. 4.061.76.04) sowie von der Ciba-Geigy, Basel, unterstützt.

entwicklung sind pH-Werte zwischen 4 und 5 erfahrungsgemäßig günstiger. Erstaunlich ist, daß sich Ru(bpy)₃²⁺ auch bei längerer Bestrahlung nicht nennenswert verbraucht. (Die Turnover-Zahl des Sensibilisators ist mindestens 100.) Dies zeigt, daß die Rückreaktion von Ru(bpy)₃³⁺ zu Ru(bpy)₃²⁺ (Schema 2) beträchtlich schneller als die thermische Zersetzung^[6] sein muß. Aus Tabelle 1 geht auch hervor, daß kolloidales RuO₂ wesentlich aktiver ist als die Makrodispersion:

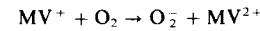
Tabelle 1. Lichtinduzierte O_2 -Entwicklung aus Wasser mit Ru(bpy)₃²⁺ als Sensibilisator und RuO₂ als Katalysator. t = Bestrahlungszeit. Variante A: 50 ml Lösung mit 20 mg RuO₂-Pulver oder 0.3 mg RuO₂-Kolloid; Variante B: 150 ml Lösung mit 50 mg RuO₂-Pulver oder 1.0 mg RuO₂-Kolloid.

Acceptor Formel	c [mol/l]	pH	RuO ₂ - Form	Vari- ante	t [h]	O_2 [ml]
TlCl ₃	$8 \cdot 10^{-3}$	1.6	Pulver	A	0.5	0.3
			Kolloid	A	0.33	0.4
[Co(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺	10^{-2}	4.8 [a]	Pulver	A	1.5	1.2
			Kolloid	B	3	12.0
[Co(NH ₃) ₅ Br] ²⁺	10^{-2}	4.8	Pulver	B	9	3
			Kolloid	B	9	3.2
[Co(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻	10^{-2}	4.8	Pulver	A	1.5	0.3
			Kolloid	A	1.5	0.4

[a] Der pH-Wert der Lösungen mit Cobaltkomplexen nimmt während der Bestrahlung zu, was zur Bildung eines braunen Niederschlags führt. Durch Abpuffern mit Acetat kann die Niederschlagsbildung vermieden werden; vgl. auch [9].

mit hundertfach kleinerer Menge wird fast die gleiche Wirkung erreicht. Die kolloidale Dispersion hat auch den Vorteil, daß sie völlig transparent ist.

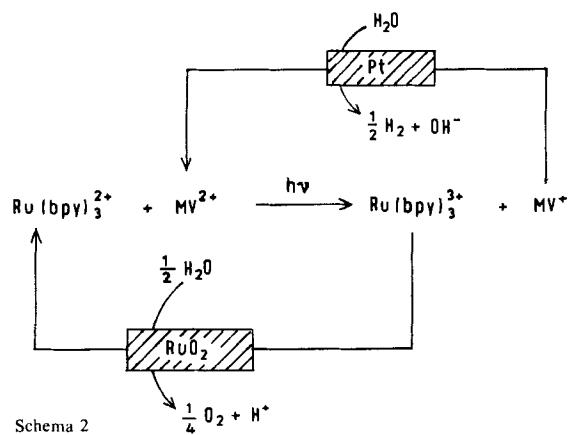
Bei den Versuchen zur gleichzeitigen lichtinduzierten Wasserstoff- und Sauerstoffherzeugung diente Methylviologen (*N,N'*-Dimethylbipyridin-Dikation, MV²⁺) als Acceptor. MV²⁺ wird durch angeregtes Ru(bpy)₃²⁺ in diffusionskontrollierter Reaktion reduziert^[1e, 7]. Die Reaktionsprodukte (MV⁺, Ru(bpy)₃³⁺) sind thermodynamisch befähigt, Wasser in H_2 und O_2 zu spalten, doch müssen äußerst aktive Redoxkatalysatoren zur Einleitung dieser Prozesse verwendet werden, da die Rückreaktion mit $k = 2.4 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erfolgen kann^[1e]. Wie kürzlich gefunden wurde, reagiert zentrifugiertes kolloidales Pt (10^{-3} mol/l) innerhalb von Mikrosekunden mit MV⁺^[8]; deshalb wurde dieser Katalysator zur H_2 -Entwicklung benutzt. Zur Katalyse der O_2 -Entwicklung durch Ru(bpy)₃³⁺ verwendeten wir RuO₂. Bei Belichtung einer wässrigen Lösung von 10^{-4} mol/l Ru(bpy)₃²⁺ und $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ MV²⁺ bei pH = 4.7 in Gegenwart von RuO₂ (50 mg/150 ml wenn makrodispers, 1 mg/150 ml wenn kolloidal) und kolloidalem Pt (4.5 mg/150 ml) wird nun tatsächlich die simultane Entwicklung von H_2 und O_2 beobachtet. Durch 3 h Belichtung von 150 ml Lösung mit einer 250 W-Projektionslampe entstehen 0.3 ml O_2 und 0.6 ml H_2 . Blindversuche zeigten, daß hierfür beide Redoxkatalysatoren erforderlich sind. Während dieser Zeit werden weniger als 5% des Ru(bpy)₃²⁺ verbraucht, was den cyclischen Charakter der Wasserspaltung belegt. Offenbar sind die beiden Katalysatoren spezifisch genug, um einen Kurzschluß der Rückreaktion an einer oder der anderen Partikelsorte zu verhindern. Auch scheint die Ladungsübertragung von MV⁺ auf Pt erfolgreich mit der O_2 -Reduktion nach



zu konkurrieren. Aus diesem Befund leiten wir die in Schema 2 wiedergegebene Reaktionsfolge ab.

Die Wasserzersetzung in einem Vier-Quanten-Prozeß durch sichtbares Licht ist demnach zweifellos möglich. In

der Weiterentwicklung solcher Systeme sehen wir eine Möglichkeit, die Energie des Sonnenlichtes unter Verwendung homogener oder mikroheterogener wässriger Lösungen zu nutzen.



Arbeitsvorschrift

Die Katalysatoren zur O₂-Entwicklung waren RuO₂ + H₂O (Alfa Inorganics) und ein durch ein Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer^[10] stabilisiertes RuO₂-Sol. Zur Herstellung dieses Kolloids wurde eine wässrige Lösung von RuO₄ (50 mg) mit 25 ml einer 0.5% Polymerlösung (pH = 8) versetzt. Es bildet sich spontan ein RuO₂-Sol mit einem mittleren Partikelradius von 300 Å.

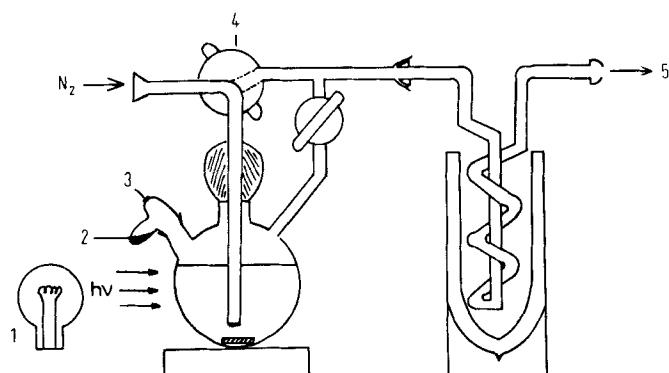


Abb. 1. Apparatur zur lichtinduzierten Wasserzerlegung, schematisch. 1: 250 W-Lampe, 2: Katalysator, 3: Septum, 4: Dreiegehahn, 5: Anschluß zum Sauerstoff-Meßgerät.

Die Lösung befindet sich in einem Kolben mit Seitenarm, der pulverförmiges RuO₂ enthält. Durch das Septum im Seitenarm ist auch die Injektion kolloidaler Katalysatoren und die Entnahme von Gasproben möglich. Der Kolben ist mit dem End-O-Meß-Sauerstoffanalysegerät (Friedrichsfeld GmbH, Mannheim) über eine Kühlzelle verbunden (Abb. 1).

Nach sorgfältigem Spülen der Apparatur mit Stickstoff werden beide Hähne geschlossen und der Kolben mit einer 250 W-Projektionslampe bestrahlt. Anschließend wird der gebildete Sauerstoff mit einem N₂-Strom in das Analysegerät überführt. Zum Wasserstoffnachweis wurde eine Gasprobe entnommen und gaschromatographisch analysiert.

Um mehrere RuO₂-Katalysatoren zu vergleichen, wurde die O₂-Entwicklung an einer Testlösung^[2] (1 N H₂SO₄, 8 × 10⁻³ M Ce⁴⁺) gemessen. Das hydratisierte RuO₂ und das RuO₂-Sol geben O₂ mit mehr als 80% Ausbeute unter gleichzeitiger Bildung von Ce³⁺. Mit nichthydratisiertem RuO₂ wird keine O₂-Entwicklung beobachtet.

Eingegangen am 13. Juli 1979 [Z 291]

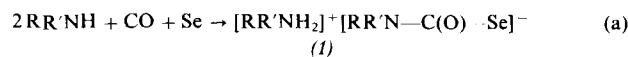
- [1] a) B. V. Koryakin, T. S. Dzhabiev, A. E. Shilov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 238, 620 (1977); b) J. M. Lehn, J. P. Sauvage, Nouveau J. Chim. 1, 449 (1977); c) K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, Helv. Chim. Acta 61, 2720 (1978); d) A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller, H. Kagan, Nouveau J. Chim. 2, 547 (1978); e) B. O. Durham, W. J. Dressick, Th. J. Meyer, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 381.
- [2] J. Kiwi, M. Grätzel, Angew. Chem. 90, 900 (1978); 91, 659 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 860 (1978); 18, 624 (1979); Chimia, im Druck.
- [3] H. H. Miles, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 60, 84 (1975).
- [4] H. D. Gafney, A. W. Adamson, J. Am. Chem. Soc. 94, 8238 (1972); G. Navon, N. Sutin, Inorg. Chem. 13, 2159 (1974); J. N. Demas, A. W. Adamson, J. Am. Chem. Soc. 95, 5159 (1973).
- [5] G. S. Laurence, V. Balzani, Inorg. Chem. 13, 2976 (1974).
- [6] C. Creutz, N. Sutin, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 72, 2858 (1975).
- [7] R. C. Young, T. J. Meyer, D. G. Whitten, J. Am. Chem. Soc. 98, 286 (1976).
- [8] J. Kiwi, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [9] Wir danken Professor Lehn für ein Manuskript, aus welchem der Beweis der O₂-Entwicklung mit dem gleichen System hervorgeht. – Anmerkung bei der Korrektur: vgl. J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, R. Ziesel, Nouveau J. Chim. 3, 423 (1979).
- [10] Wir danken der Unilever, Port Sunlight (England), für das Copolymer.

Neue Synthese von Carbonylselenid

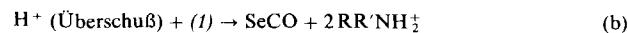
Von Kiyoshi Kondo, Satoshi Yokoyama, Noritaka Miyoshi, Shinji Murai und Noboru Sonoda^[1]

Wir beschreiben eine neue, bequeme, mit hoher Ausbeute verlaufende Synthese von Carbonylselenid (Se=C=O), die auf der Umsetzung von Ammoniumselenolcarbamaten (1) bei tiefer Temperatur mit Säuren beruht. SeCO ist bisher aus Selen und CO bei 500–700 °C^[1] oder aus Al₂Se₃ und Phosgen bei 210 °C^[2] erhalten wurden. Beide Reaktionen erfordern komplizierte Apparaturen und führen nur zu niedrigen Ausbeuten; bei der erstgenannten Umsetzung verstopft die Apparatur mit Selen. Da SeCO bisher schwer zugänglich war, ist seine Chemie^[3] im Gegensatz zur Chemie von Carbonyldisulfid^[4] kaum untersucht worden.

Die Edukte (1) hatten wir bereits früher in quantitativer Reaktion aus Aminen, CO und Selen unter Normaldruck bei Raumtemperatur erhalten^[5]:



Beim vorsichtigen Eintropfen einer Lösung von (1) in die Lösung einer starken Säure in Tetrahydrofuran (THF) bei –78 °C (siehe Arbeitsvorschrift) entsteht SeCO^[6]:



Beispiele für Kombinationen von Säuren und Ammoniumselenolcarbamaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Synthese von SeCO nach Gl. (b). 5 mmol (1) wurden bei –78 °C in überschüssige Säure (50 mmol) eingetropft.

	[RR'NH ₂] ⁺ [RR'N=C(O)-Se] ⁻ RR'N	Säure	Se—C=O Ausb. [%]
(1a)	Et ₂ N	H ₂ SO ₄ p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H	98 96
		H ₃ PO ₄	88
		HCl	97
		C ₆ H ₅ COOH	11
		CH ₃ COOH	0
(1b)	n-Bu ₂ N	H ₂ SO ₄	83
(1c)	Piperidino	H ₂ SO ₄	90
(1d)	n-BuNH	H ₂ SO ₄	98

[*] Dr. K. Kondo [†], S. Yokoyama, N. Miyoshi, Prof. Dr. S. Murai, Prof. Dr. N. Sonoda
Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering,
Osaka University, Suita, Osaka 565 (Japan)

[†] Korrespondenzautor.