

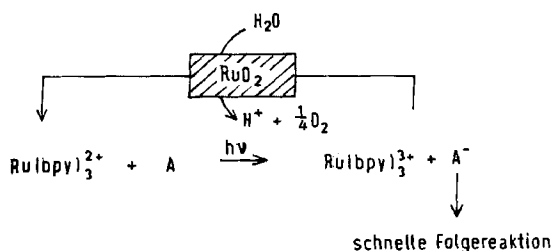
- [1] Übersichten: a) V. P. Wystrach, Chem. Heterocycl. Compds. 10, 138 (1956); b) Heterocycl. Compds. 8, 107 (1967); c) P. F. Wiley, Chem. Heterocycl. Compds. 33, 1287 (1978).
- [2] a) S. F. Nelsen, R. Fibiger, J. Am. Chem. Soc. 94, 8497 (1972); b) S. Mataka, J.-P. Anselme, Chem. Lett. 1973, 51; c) 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. Duch, D. Enders, B. Renger, M. Jansen, G. Brachtel, Helv. Chim. Acta 61, 1622 (1978).
- [3] a) L. Caglioti, G. Rosini, P. Tundo, A. Vigevari, 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. Pomet, 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<sup>[\*\*]</sup>

Von Kuppaswamy Kalyanasundaram und Michael Grätzel<sup>[\*]</sup>

Die Wasserstoffentwicklung aus Wasser kann durch Dispersionen geeigneter Edelmetall(oxide) katalysiert werden<sup>[1]</sup>. Kürzlich entwickelten wir Redoxkatalysatoren, die zur Sauerstoffherstellung aus Wasser geeignet sind<sup>[2]</sup>.  $RuO_2$  erwies sich als optimal für diesen Zweck, da die  $O_2$ -Entwicklung bei geringer Überspannung abläuft<sup>[3]</sup>. Wir beschreiben hier ein System mit zwei gekoppelten Redoxkatalysatoren, mit dem sich Wasser cyclisch durch Licht zerlegen läßt.

Das Wasser enthält als Sensibilisator  $Ru(bpy)_3^{2+}$ , das nach Lichtanregung einen Acceptor (A) reduziert. Zunächst wurde der Lösung nur  $RuO_2$  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 Acceptoren wird Sauerstoff erhalten. Die Zersetzung der Cobalt(III)-Komplexe nach Reduktion<sup>[4]</sup> und die irreversible Photooxidation von  $Ru(bpy)_3^{2+}$  durch  $Tl^{3+}$ <sup>[5]</sup> sind bekannt. Ein Vorteil des  $Tl^{3+}$ -Systems ist die hohe Quantenausbeute ( $\phi = 2$ ) der  $Ru(bpy)_3^{2+}$ -Oxidation; der pH-Wert muß jedoch relativ niedrig gehalten werden, um die Bildung schwerlöslicher Hydroxid-Komplexe zu vermeiden. Für die Sauerstoff-

entwicklung sind pH-Werte zwischen 4 und 5 erfahrungsgemäß günstiger. Erstaunlich ist, daß sich  $Ru(bpy)_3^{2+}$  auch bei längerer Bestrahlung nicht nennenswert verbraucht. (Die Turnover-Zahl des Sensibilisators ist mindestens 100.) Dies zeigt, daß die Rückreaktion von  $Ru(bpy)_3^{3+}$  zu  $Ru(bpy)_3^{2+}$  (Schema 2) beträchtlich schneller als die thermische Zersetzung<sup>[6]</sup> sein muß. Aus Tabelle 1 geht auch hervor, daß kolloidales  $RuO_2$  wesentlich aktiver ist als die Makrodispersion:

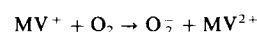
Tabelle 1. Lichtinduzierte  $O_2$ -Entwicklung aus Wasser mit  $Ru(bpy)_3^{2+}$  als Sensibilisator und  $RuO_2$  als Katalysator.  $t$  = Bestrahlungszeit. Variante A: 50 ml Lösung mit 20 mg  $RuO_2$ -Pulver oder 0.3 mg  $RuO_2$ -Kolloid; Variante B: 150 ml Lösung mit 50 mg  $RuO_2$ -Pulver oder 1.0 mg  $RuO_2$ -Kolloid.

Acceptor Formel	c [mol/l]	pH	$RuO_2$ -Form	Variante	t [h]	$O_2$ [ml]
$TiCl_3$	$8 \cdot 10^{-3}$	1.6	Pulver	A	0.5	0.3
			Kolloid	A	0.33	0.4
$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	$10^{-2}$	4.8 [a]	Pulver	A	1.5	1.2
			Kolloid	B	3	12.0
$[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$	$10^{-2}$	4.8	Pulver	B	9	3
			Kolloid	B	9	3.2
$[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$	$10^{-2}$	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,  $MV^{2+}$ ) als Acceptor.  $MV^{2+}$  wird durch angeregtes  $Ru(bpy)_3^{2+}$  in diffusionskontrollierter Reaktion reduziert<sup>[10,7]</sup>. Die Reaktionsprodukte ( $MV^+$ ,  $Ru(bpy)_3^{3+}$ ) 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<sup>[10]</sup>. Wie kürzlich gefunden wurde, reagiert zentrifugiertes kolloidales Pt ( $10^{-3} \text{ mol/l}$ ) innerhalb von Mikrosekunden mit  $MV^+$ <sup>[8]</sup>; deshalb wurde dieser Katalysator zur  $H_2$ -Entwicklung benutzt. Zur Katalyse der  $O_2$ -Entwicklung durch  $Ru(bpy)_3^{3+}$  verwendeten wir  $RuO_2$ . Bei Belichtung einer wässrigen Lösung von  $10^{-4} \text{ mol/l } Ru(bpy)_3^{2+}$  und  $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l } MV^{2+}$  bei pH=4.7 in Gegenwart von  $RuO_2$  (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  $Ru(bpy)_3^{2+}$  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



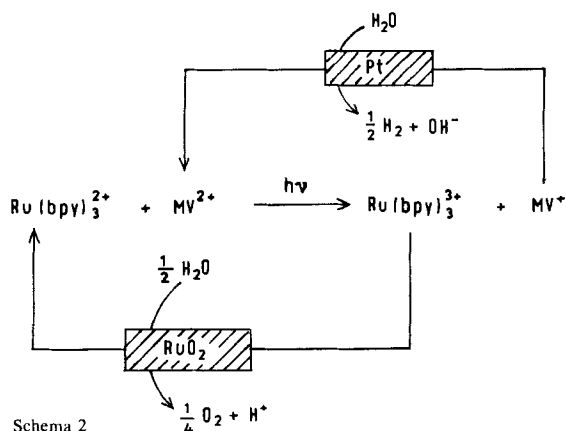
zu konkurrieren. Aus diesem Befund leiten wir die in Schema 2 wiedergegebene Reaktionsfolge ab.

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

[\*] 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.

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 O<sub>2</sub>-Entwicklung waren RuO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (Alfa Inorganics) und ein durch ein Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer<sup>[10]</sup> stabilisiertes RuO<sub>2</sub>-Sol. Zur Herstellung dieses Kolloids wurde eine wäßrige Lösung von RuO<sub>4</sub> (50 mg) mit 25 ml einer 0.5% Polymerlösung (pH = 8) versetzt. Es bildet sich spontan ein RuO<sub>2</sub>-Sol mit einem mittleren Partikelradius von 300 Å.

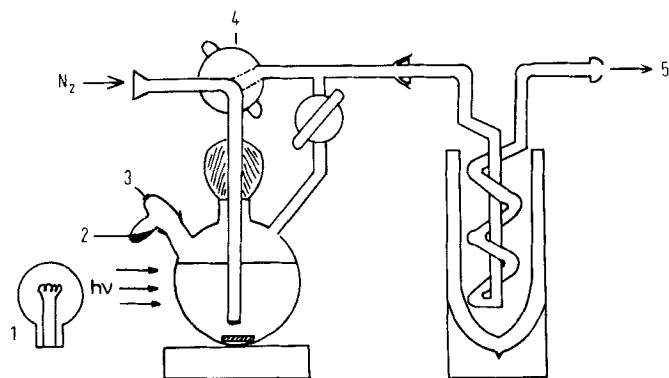


Abb. 1. Apparatur zur lichtinduzierten Wasserzerlegung, schematisch. 1: 250-W-Lampe, 2: Katalysator, 3: Septum, 4: Dreiwegehahn, 5: Anschluß zum Sauerstoff-Meßgerät.

Die Lösung befindet sich in einem Kolben mit Seitenarm, der pulverförmiges RuO<sub>2</sub> 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 Kühlfalle 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 N<sub>2</sub>-Strom in das Analysegerät überführt. Zum Wasserstoffnachweis wurde eine Gasprobe entnommen und gaschromatographisch analysiert.

Um mehrere RuO<sub>2</sub>-Katalysatoren zu vergleichen, wurde die O<sub>2</sub>-Entwicklung an einer Testlösung<sup>[2]</sup> (1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 8 × 10<sup>-3</sup> M Ce<sup>4+</sup>) gemessen. Das hydratisierte RuO<sub>2</sub> und das RuO<sub>2</sub>-Sol gaben O<sub>2</sub> mit mehr als 80% Ausbeute unter gleichzeitiger Bildung von Ce<sup>3+</sup>. Mit nichthydratisiertem RuO<sub>2</sub> wird keine O<sub>2</sub>-Entwicklung beobachtet.

Eingegangen am 13. Juli 1979 [Z 291]

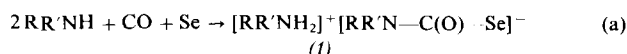
- [1] a) B. V. Koryakin, T. S. Dzhabiev, A. E. Shilov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 238, 620 (1977); b) J. M. Lehn, J. P. Sauvage, Nouveau J. Chim. 1, 449 (1977); c) K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, Helv. Chim. Acta 61, 2720 (1978); d) A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller, H. Kagan, Nouveau J. Chim. 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 O<sub>2</sub>-Entwicklung mit dem gleichen System hervorgeht. – Anmerkung bei der Korrektur: vgl. J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, R. Ziessel, Nouveau J. Chim. 3, 423 (1979).
- [10] Wir danken der Unilever, Port Sunlight (England), für das Copolymer.

## Neue Synthese von Carbonylselenid

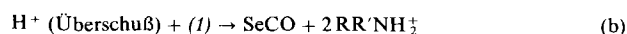
Von Kiyoshi Kondo, Satoshi Yokoyama, Noritaka Miyoshi, Shinji Murai und Noboru Sonoda<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup> oder aus Al<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> und Phosgen bei 210 °C<sup>[2]</sup> 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<sup>[3]</sup> im Gegensatz zur Chemie von Carbondisulfid<sup>[4]</sup> kaum untersucht worden.

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



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



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