

Die Isomerisierung von **6** zu **8** und von **7** zu **9** entspricht einer reduktiven Eliminierung von zwei σ -Arylgruppen am Gold(II)-Zentrum. Die reduktive Eliminierung zweier σ -Alkylgruppen an einem planaren Gold(III)-Zentrum ist intensiv untersucht worden^[20], und die Bildung von Biaryl-Derivaten aus Aryl-Grignard-Reagentien in Gegenwart von Übergangsmetallhalogeniden ist bestens bekannt^[21]. Ungewöhnlich am vorliegenden Fall ist, daß das Produkt der reduktiven Eliminierung über die Phosphor-Donoren in der Koordinationssphäre der Metallatome fixiert bleibt. Ein derartiges Verhalten wurde bisher nur bei ungesättigten Liganden beobachtet, z. B. bei der Umwandlung von Tetraphenylnickelacyclopentadien in den η^4 -Tetraphenylcyclobutadien-nickel-Komplex; als Phosphanligand fungiert *P,P'*-Ethylenbis(dicyclohexylphosphan)^[22].

Der Mechanismus der beiden Reaktionen **6** \rightarrow **8** und **7** \rightarrow **9** ist bisher noch nicht bekannt. Eine plausible Zwischenstufe könnte eine salzartige Gold(III)-Gold(I)-Spezies $[\text{Au}^{\text{III}}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2][\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2]$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, sein. Die bevorzugte *cis*-Stellung der σ -Arylgruppen im Kation^[23] würde eine reduktive Eliminierung unter Bildung von **8** und **9** begünstigen.

Eingegangen am 29. Oktober 1986 [Z. 1970]

- [1] K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.* **32** (1984) 238.
- [2] Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 749.
- [3] A. M. Mazany, J. P. Fackler, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 801.
- [4] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **109** (1976) 466.
- [5] J. P. Fackler, Jr., J. D. Basil, *ACS Symp. Ser.* **211** (1983) 201.
- [6] J. P. Fackler, Jr., B. Trzcińska-Bancroft, *Organometallics* **4** (1985) 1891.
- [7] M. A. Bennett, S. K. Bhargava, K. D. Griffiths, G. B. Robertson, W. A. Wickramasinghe, A. C. Willis, *Angew. Chem.* **99** (1987) 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) Nr. 3.
- [8] **Arbeitsvorschrift für 7**: Eine Suspension von 300 mg (0.33 mmol) **5** in 20 mL Toluol wird bei -60°C unter Lichtausschluß (Schlenk-Kolben mit Aluminiumfolie umwickelt) und unter Stickstoff tropfenweise mit einer Lösung von 83 mg (0.33 mmol) Iod in Toluol versetzt. Man läßt die Lösung auf Raumtemperatur kommen und rührt eine weitere Stunde. Die klare, weinrote Lösung wird im Vakuum eingedunstet und mit 15 mL Hexan versetzt. Nach Kühlung auf -10°C fällt innerhalb von ca. 12 h ein dunkelroter, kristalliner Feststoff aus, der an Luft abgetrennt und mit Hexan (3×5 mL) gewaschen wird. Ausbeute 312 mg (80%) **7**, Zersetzung $> 240^\circ\text{C}$. - **6** wird analog aus **5** und Brom hergestellt. Alle Verbindungen ergaben korrekte analytische Daten. **6** und **7** liegen in CH_2Cl_2 als Dimere vor (osmotrisch bestimmt) und entsprechen somit der angegebenen Formel. **6**: M_r gef. 967, ber. 1076; **7**: gef. 1145, ber. 1170.
- [9] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , externer Standard 85proz. H_3PO_4): $\delta = -4.6$ (**6**); $\delta = -13.2$ (**7**).
- [10] **7**: CH_2Cl_2 : triklin, $A\bar{1}$, $a = 49.572(5)$, $b = 18.859(2)$, $c = 9.394(1)$ Å, $\alpha = 92.550(8)$, $\beta = 88.651(8)$, $\gamma = 54.453(6)^\circ$, $Z = 4$; FACS-1-Diffraktometer, $\lambda = 1.5418$ Å; $R = 0.033$, $R_w = 0.044$ für 6138 unabhängige Reflexe [$3 < 2\theta < 100^\circ$, $I \geq 3\sigma(I)$], 784 Parameter. Lage der H-Atome berechnet.
- [11] ORTEP-Zeichnung [12], Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome.
- [12] C. K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1976.
- [13] D. P. Arnold, M. A. Bennett, M. S. Bilton, G. B. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 115.
- [14] **9**: M_r gef. (osmotrisch) 1194, ber. 1169.
- [15] ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 28.0$ (**8**); $\delta = 31.3$ (**9**); die Isomerisierungen **6** \rightarrow **8** und **7** \rightarrow **9** verlaufen quantitativ und sind durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie zu verfolgen.
- [16] **8**: monoklin, $P2_1/c$, $a = 10.897(2)$, $b = 16.183(3)$, $c = 18.890(4)$ Å, $\beta = 93.72(2)^\circ$, $Z = 4$; FACS-1-Diffraktometer, $\lambda = 0.7107$ Å; $R = 0.029$, $R_w = 0.031$ für 4082 unabhängige Reflexe [$3 < 2\theta < 50^\circ$, $I \geq 3\sigma(I)$], 380 Parameter, Lage der H-Atome berechnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **7** und **8** können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.
- [17] Der Komplex $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(2,2'\text{-Et}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{PEt}_2)_2]$ wurde erwähnt, jedoch nicht detailliert beschrieben: D. W. Allen, F. G. Mann, I. T. Millar, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1869.
- [18] **10**: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -15.0$ (s).
- [19] A. Uehara, J. C. Bailar, Jr., *J. Organomet. Chem.* **239** (1982) 1.
- [20] A. Tamaki, S. A. Magennis, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 6487; S. Komiya, T. A. Albright, R. Hoffmann, J. K. Kochi, *ibid.* **98** (1976) 7255.

- [21] M. S. Kharasch, O. Reinmuth: *Grignard Reactions of Non-metallic Substances*, Prentice-Hall, New York 1954, Kap. 5, S. 116; F. A. Cotton, *Chem. Rev.* **55** (1955) 551; L. G. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 730; *J. Organomet. Chem.* **190** (1980) C 56.
- [22] H. Hoberg, W. Richter, *J. Organomet. Chem.* **195** (1980) 355.
- [23] Der mit dem postulierten Gold(III)-Ionen $[\text{Au}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2]^+$ isoelektronische neutrale Platin(II)-Komplex $[\text{Pt}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2]$ enthält *cis*-Aryl-Liganden: M. A. Bennett, S. K. Bhargava, G. B. Robertson, A. C. Willis, unveröffentlicht.

Ein neues photosyntheseanalogenes System zur lichtinduzierten Reduktion von Wasser zu molekularem Wasserstoff**

Von Wolfgang Schuhmann*, Hans-Peter Josel und Harun Parlar

Die Umwandlung von Sonnenenergie in elektrischen Strom oder speicherbare Brennstoffe ist seit einigen Jahren Ziel intensiver Forschung. Der Produktion von molekularem Wasserstoff als universell einsetzbarem, umweltfreundlichem Brennstoff mit hoher gewichtsbezogener Energiedichte wird dabei der größte Stellenwert eingeräumt^[1].

Wegen ihrer Ähnlichkeit zu Chlorophyllfarbstoffen, ihrer Photostabilität und ihrer photoelektrochemischen Eigenschaften wird erwartet, daß Metallporphyrinate gute Photosensibilisatoren sind^[2]. Durch Adsorption von wasserunlöslichen Metallporphyrinatschichten auf Metallelektroden können photosensitive Halbleiterelektroden erhalten werden, deren photoelektrochemische Eigenschaften sich mit dem Modell der Bandbiegung beschreiben lassen^[3]. Eine Differenz der Fermi-Niveaus der Metallelektrode und der aufgetragenen Farbstoffschicht führt zu einem Ausgleich des chemischen Potentials der Elektronen im Kontaktbereich und damit zu einer Biegung der Energiebänder in der Farbstoffschicht. Richtung und Betrag dieser Bandbiegung sind nur von der relativen Lage der Fermi-Niveaus abhängig und bestimmen wesentlich das Ausmaß der Bildung von Elektron-Loch-Paaren und die Effektivität der Ladungstrennung nach Lichtanregungsprozessen in der Farbstoffschicht. 1978 beschrieben Kawai et al. erstmals p-halbleitendes Verhalten von auf Platinelektroden adsorbiertem Zink-meso-tetraphenylporphyrinat^[4].

Wir untersuchten nun das photoelektrochemische Verhalten einer Serie von auf Platinelektroden adsorbierten, wasserunlöslichen Zinkporphyrinaten mit unterschiedlichen aromatischen meso-Substituenten in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts. Das Photostromverhalten, also Richtung und Betrag von photoinduzierten Elektronenübertragungsreaktionen, zeigte im Gegensatz zu früheren Arbeiten^[5], in denen ausschließlich p-halbleitendes Verhalten von auf Aluminiumelektroden adsorbierten Metallporphyrinaten beobachtet werden konnte, daß einige der auf Platinelektroden aufgetragenen Metallporphyrinatschichten n-halbleitende Eigenschaften aufweisen.

Das Photostromspektrum in Abbildung 1a zeigt eindeutig, daß Zink-5-(4-pyridyl)-10,15,20-tritolylporphyrinat (ZnTTPyP) n-halbleitend ist. Die Aktivierung durch Licht führt zur Übertragung eines Elektrons von der Farbstoffschicht auf die Edelmetallelektrode (Oxidation des ange-

*] Dr. W. Schuhmann, Dr. H.-P. Josel, Priv.-Doz. Dr. H. Parlar
Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH
Institut für Ökologische Chemie
Schulstraße 10, D-8050 Freising-Attaching

**] Frau J. Huber und Herrn S. Meixner danken wir für Mitarbeit.

regten Farbstoffmoleküls). Zink-5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)porphyrinat (ZnTPyP) ist hingegen p-halbleitend (Abb. 1b), d.h. die photoangeregten Elektronen werden vom Farbstoff auf Acceptoren im umgebenden Elektrolyt übertragen.

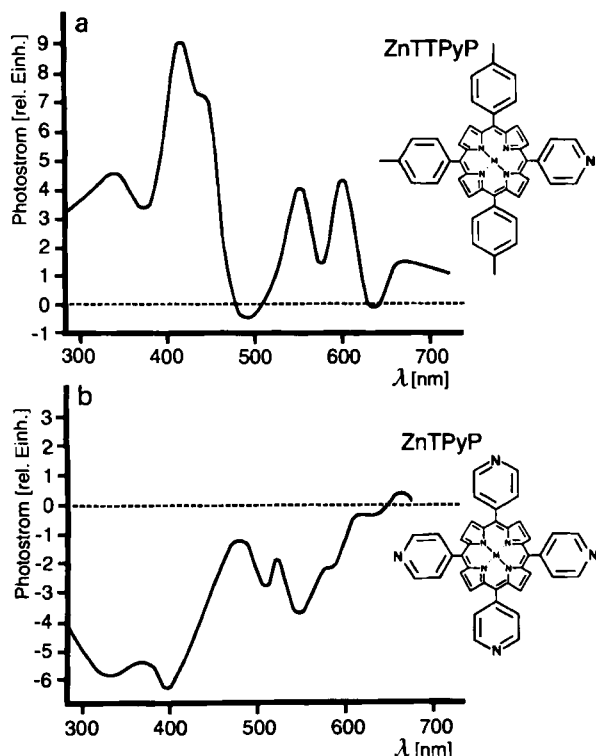


Abb. 1. Photostromspektren von a) ZnTPyP und b) ZnTPyP. Positive Einheiten beschreiben einen Stromfluß von der Farbstoffschicht auf die Elektrode (n-halbleitend, anodischer Photostrom); negative Einheiten entsprechen einem Stromfluß von der Elektrode auf den Farbstoff (p-halbleitend, kathodischer Photostrom). Im Gegensatz zum Extinktionskoeffizienten des Absorptionsspektrums von Metallporphyrinaten scheint die Elektronenübertragung nach Anregung der Q-Bande ($\lambda = 500\text{--}600\text{ nm}$) mit relativ größerer Wahrscheinlichkeit zu erfolgen als nach Anregung der Soret-Bande ($\lambda = 425\text{ nm}$). Die Spektren wurden bezüglich der wellenlängenabhängigen Intensität der verwendeten Lampe korrigiert. Die Meßanordnung besteht aus einer Xenonlampe, einem motorgetriebenen Monochromator zum Durchlaufen des gewünschten Wellenlängenbereichs sowie einer über ein Nanoampereometer gekoppelten Zweielektrodenanordnung. Die zu messende farbstoffmodifizierte Elektrode und die Platingenelektrode tauchten in einen wäßrigen Elektrolyt ein, der KCl und Ethylendiamintetraessigsäure-dinatriumsalz (EDTA) enthielt. Es wurde durch ein plangeschliffenes Quarzfenster beleuchtet.

In Kenntnis dieser Befunde wurde ein neuartiges photosyntheseanaloges Solarenergiekonversionssystem entwickelt, in dem die photoinduzierte Reduktion von Wasser zu molekularem Wasserstoff bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht nachgewiesen werden konnte. Dabei wird das zur Wasserreduktion notwendige Potential durch Kopplung zweier a priori unabhängiger Lichtabsorptionsprozesse an metallporphyrinat-modifizierten Platinelektroden aufgebaut, so daß ebenso wie beim biologischen Photosyntheseapparat zwei Photosysteme mit unterschiedlichem Absorptions- und Redoxverhalten zusammenwirken müssen.

In der photoelektrochemischen Zelle mit getrenntem Anoden- und Kathodenraum (Abb. 2) wurden bei Bestrahlung farbstoffmodifizierter Elektroden mit sonnenlichtähnlichem polychromatischem Licht die mit monochromatischem Licht erhaltenen Ergebnisse bestätigt: Wird eine mit n-halbleitendem ZnTPyP modifizierte Platinelektrode über einen äußeren Stromkreis mit einer Elektrode, die mit p-halbleitendem ZnTPyP belegt ist, verbunden, erzeugt die

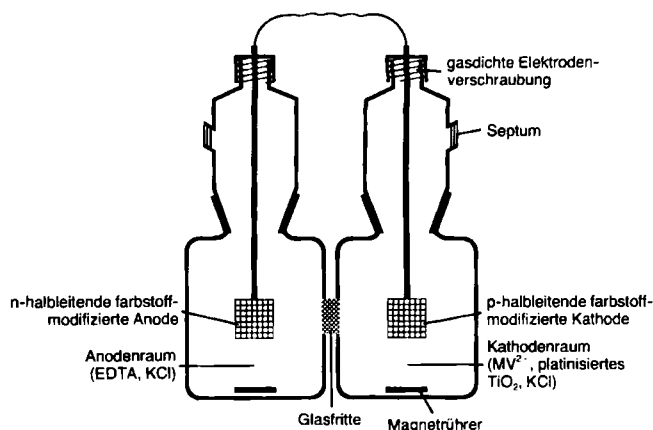


Abb. 2. Photoelektrochemische Zelle zur Reduktion von H_2O zu H_2 .

polychromatische Bestrahlung beider Elektroden ($\lambda > 455\text{ nm}$) im äußeren Kreis einen Photostrom von der n-halbleitenden zur p-halbleitenden Elektrode. Die ZnTPyP-Anode taucht in einen wäßrigen Elektrolyt ein, der KCl als Leitsalz und EDTA als irreversibel oxidierbaren Donor enthält. Farbstoffmoleküle, die durch photoinduzierte Elektronenübertragungen oxidiert wurden, werden durch EDTA wieder reduziert und so für erneute Absorptionsprozesse bereitgestellt. Im Kathodenraum wird die ZnTPyP-Elektrode von einem wäßrigen Elektrolyt umgeben, der neben KCl N,N' -Dimethyl-bipyridinium-dichlorid (MV^{2+}) als intermediäre Elektronenacceptor enthält. Die lichtinduzierte Elektronenübertragung von der beleuchteten Kathode auf MV^{2+} wird durch die Bildung des blauen Radikalkations $\text{MV}^{\bullet+}$ angezeigt. In Gegenwart eines mikroheterogenen Katalysators – hochdisperses, platinisiertes Titandioxid^[6] – wird $\text{MV}^{\bullet+}$ zu MV^{2+} unter gleichzeitiger Reduktion von Wasser zu molekularem Wasserstoff reoxidiert. Die Wasserstoffbildung wurde gaschromatographisch durch Untersuchung aliquoter Teile des Kathodenraumgases quantifiziert (Abb. 3).

Die Elektronen, die in der kathodischen Farbstoffschicht benötigt werden, um den photooxidierten Farb-

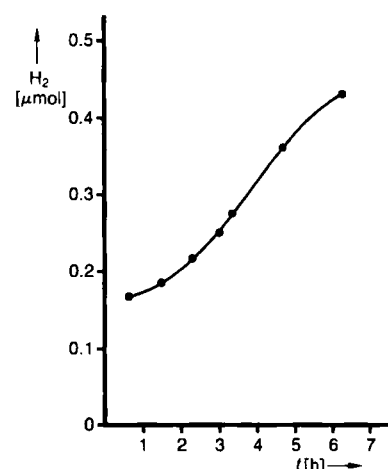


Abb. 3. Zeitabhängigkeit der H_2 -Bildung mit dem in Abbildung 2 gezeigten System. Das System wurde mit einer Osram-Ultra-Vitalux-Lampe (300 W) durch einen 10-cm-Wasserfilter und einen 455-nm-Cut-Off-Filter bestrahlt, um die direkte Bandlückenangeregung des TiO_2 auszuschließen. Die Quantenausbeute der H_2 -Bildung wurde aus aktinometrischen Untersuchungen mit Eisenoxalat [7] abgeschätzt. Unter Berücksichtigung der Ungenauigkeit der Quantenstrombestimmung für langwellige Lichtquanten ($\lambda > 450\text{ nm}$) beträgt die Quantenausbeute $< 10^{-3}$.

stoff zu reduzieren, werden über den im äußeren Kreis fließenden Photostrom nachgeliefert und letztlich durch die irreversible Oxidation des sakrifiziellen Elektronendonors EDTA bereitgestellt. Diese Kopplung zweier a priori unabhängiger Lichtabsorptionsprozesse ist analog zur Lichtreaktion der Photosynthese grüner Pflanzen (Abb. 4).

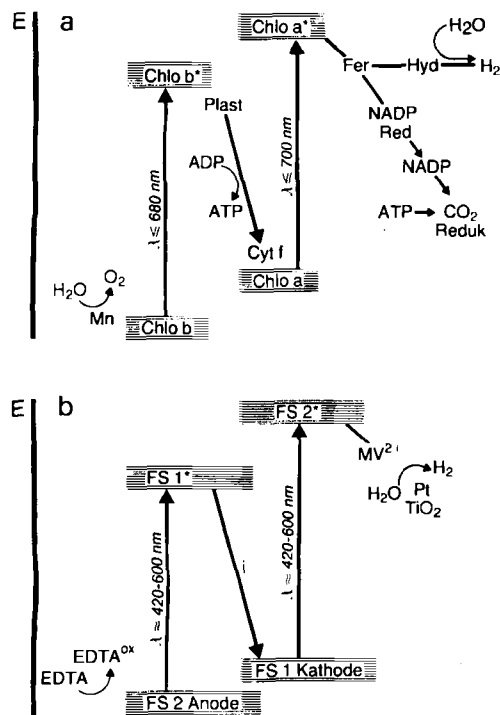


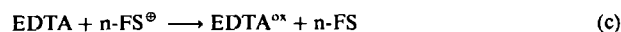
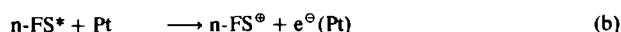
Abb. 4. Schematischer Vergleich der Lichtreaktionen der Photosynthese grüner Pflanzen (a) mit dem neuartigen photoelektrochemischen System (b). Die kaskadenartige Sequenz von Elektronenübertragungsreaktionen nach der Lichtanregung im Photosystem II im natürlichen System führt vom aktivierten Chlorophyll zu Plastocyanin und Cytochrom f in Analogie zum äußeren Stromkreis des künstlichen Systems. MV²⁺ entspricht Ferredoxin, das platinisierte TiO₂, das als Reduktionskatalysator dient, der Hydrogenase in der Photosynthese. Der Ast der CO₂-Reduktion hat kein Analogon in unserem künstlichen Solarenergiekonversionssystem. - Mn: Mangankomplex; Chlo b: Chlorophyll b; Chlo a: Chlorophyll a; Plast: Plastocyanin; Cyt f: Cytochrom f; Fer: Ferredoxin; Hyd: Hydrogenase; NADP Red: NADP-Reduktase; CO₂ Reduk: CO₂-Reduktion; FS 1: p-halbleitendes Metallporphyrinat; FS 2: n-halbleitendes Metallporphyrinat; i: äußerer Stromkreis.

Schema 1 faßt die im Anoden- und Kathodenraum ablaufenden Prozesse zusammen.

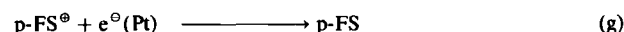
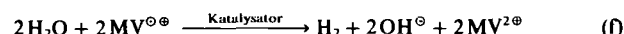
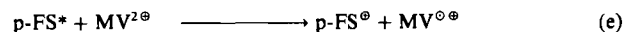
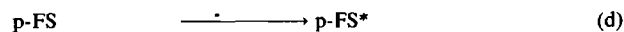
Wesentlich ist, daß die Effektivität der Ladungstrennung nach den Photosensibilisierungsreaktionen nicht durch eine Kaskade von Elektronenübertragungsreaktionen wie im biologischen System bestimmt wird, sondern durch das Ausmaß der Biegung der Energiebänder im Farbstoff-Edelmetall-Kontaktbereich. Diese Bandbiegung verursacht den Potentialgradienten, der sich während der Beleuchtung der Elektroden aufbaut, und damit die Kraft, die auf das lichtangeregte Elektron im Leitungsband des Farbstoffhalbleiters wirkt. Das heißt, die Differenz der Fermi-Niveaus bestimmt im wesentlichen die Effektivität der Ladungstrennung und damit konsequenterweise die Effizienz der Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie.

Gekoppelte Photosysteme, wie sie in diesem Beitrag geschildert werden, könnten – nach Optimierung – genutzt werden, um Solarenergie in chemisch gespeicherte Energie umzuwandeln. Das wäre ein wesentlicher Schritt in Richtung praktikabler Solarenergiekonversionssysteme, in denen molekularer Wasserstoff und Sauerstoff sicher in ge-

Anodenraum („Photosystem II“)



Kathodenraum („Photosystem I“)



Schema 1. n-FS = ZnTTPyP; p-FS = ZnTPyP. FS = Farbstoff. Die Gleichungen (a), (b), (d) und (g) beschreiben Reaktionen an der beleuchteten Farbstoffelektrode, Reaktion (c) und (e) im jeweiligen Elektrode-Elektrolyt-Kontaktbereich und Gleichung (f) eine Reaktion im Elektrolyt des Kathodenraums. Es wird angenommen, daß die Elektronenübertragungen aus den angeregten Triplettzuständen der Porphyrinate erfolgen. Reduktives Quenchen des auf der Anode adsorbierten Farbstoffs durch EDTA unter Bildung des entsprechenden Dihydroporphyrinats konnte durch Beobachtung des Absorptionsspektrums des von der Elektrode abgelösten Farbstoffs ausgeschlossen werden.

trennten Kompartimenten aus Wasser gebildet werden, während alle anderen Systemkomponenten echte Katalysatoren sind.

Eingegangen am 23. Oktober, veränderte Fassung am 1. Dezember 1986 [Z 1964]

- [1] a) A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37; b) K. J. Zamarev, V. N. Parmon, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 22 (1980); c) K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, E. Pelizzetti, *Coord. Chem. Rev.* 69 (1986) 57; d) J. Kiwi, E. Borgarello, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, *Angew. Chem.* 92 (1980) 663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 646.
- [2] a) J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7179; b) G. L. McLendon, D. S. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 553; c) T. A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocq, C. Chachaty, R. V. Bensasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Lidell, W. R. Lehmann, G. A. Nemeth, A. L. Moore, *Nature* 307 (1984) 630; d) J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M.-C. Richoux, *Coord. Chem. Rev.* 44 (1982) 83.
- [3] H. Gerischer, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 2649.
- [4] T. Kawai, K. Tanimura, T. Sakata, *Chem. Phys. Lett.* 56 (1978) 541.
- [5] F. J. Kampas, K. Yamashita, J. Fajer, *Nature* 284 (1980) 40.
- [6] a) B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4317; b) S. Sato, *J. Catal.* 92 (1985) 11.
- [7] C. G. Matchard, C. A. Parker, *Proc. R. Soc. (London)* A235 (1956) 518.

Zwei verschiedene Intercalatsstrukturen in den Intercalationsverbindungen von Graphit mit Perfluorbutansulfonsäure**

Von Bernd Ruisinger und Hanns-Peter Boehm*

Graphit bildet mit starken Säuren, z. B. Schwefelsäure, Intercalationsverbindungen („Graphitsalze“), in denen zwischen die positiv geladenen Ebenen des Graphitgitters unter Aufweitung Schichten von Anionen, z. B. HSO₄[−], eingeschoben sind. Das von den Anionen nicht beanspruchte Zwischenschichtvolumen wird mit Säuremolekülen aufgefüllt. Besonders günstig ist die Darstellung der Graphit-

[*] Prof. Dr. H.-P. Boehm, Dr. B. Ruisinger
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.