

## Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

### Neue Elektronen-Relais und erstmalige Verwendung von Ruthenium-trisbipyrazyl zur photochemischen Wasserstoffentwicklung\*

Heinz Dürr, Gisela Dörr, Klaus Zengerle und Bärbel Reis

Fachbereich 14, Organische Chemie, Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

und

André M. Braun\*\*

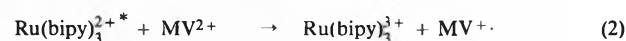
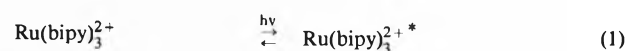
Institut de chimie physique, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Ecublens, CH-1015 Lausanne, Schweiz

#### Abstract

Ruthenium-trisbipyridyl ( $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ , 1) as the sensitizer and methylviologen ( $\text{MV}^{2+}$ , 2) as the relais compound for the sacrificial hydrogen production have been replaced by ruthenium-trisbipyrazyl ( $\text{Ru}(\text{bipz})_3^{2+}$ , 3) and by various viologens methylated in positions 1, 2 and 3, respectively. Photolysis show best results using the  $\text{Ru}(\text{bipz})_3^{2+}/\text{MV}^{2+}$  combination but with an early fatigue of the sensitizer. The temperature dependent  $\text{H}_2$  production and corresponding activation parameters are reported for some relais compounds.

Das Problem der photochemisch induzierten Wasserspaltung steht zur Zeit im Zusammenhang mit Projekten der Sonnenenergiekonversion im Mittelpunkt des Interesses [1]. Zentrale Bedeutung hat dabei der im Sonnenspektrum absorbierende Komplex  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  (Gleichung (1)), dessen angeregter Zustand in einer Elektronentransfer-Reaktion ein Elektron auf das als Elektronen-Relais wirkende  $\text{MV}^{2+}$

überträgt (2). In unserer Versuchsanordnung wird der photochemisch zu  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$  oxidierte Rutheniumkomplex durch ein Reduktionsmittel wie z.B. EDTA wieder reduziert bzw. recyclet (3), während das Viologen-Radikal ( $\text{MV}^{\cdot+}$ ) an der Oberfläche



bipy = 2,2'-Bipyridin;

$\text{MV}^{2+}$  = 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-dichlorid

EDTA = Ethylendiamintetraessigsäure

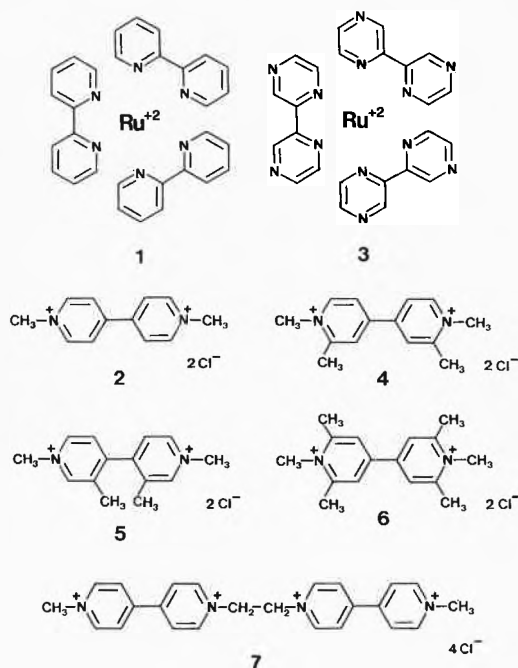
\* Eingang am 31. März 1983

\*\* Adressat für Korrespondenz: PD.Dr. A.M. Braun

eines Pt-Katalysators die Reduktion der Protonen zu Wasserstoff induziert (4). Als Brutto-Reaktion erscheint damit die Bildung von Wasserstoff unter Verbrauch von EDTA (5).

Die Entwicklung neuer Relaisverbindungen ist Teil der Anstrengungen zur Optimierung des Gesamtprozesses der photochemischen Wasserspaltung. Neue Viologene-Derivate ermöglichen z.B. eine optimale Elektronen-Transferreaktion (2) und Ladungstrennung [2], vermindern die Bedeutung des Elektronen-Rücktransfers (2a) [3] und könnten auch die Hydrierung der Bipyridinium-Funktion unterdrücken oder zumindest reduzieren und damit die chemische Stabilität des Gesamtsystems wesentlich erhöhen [4]. Über Struktureffekte bezüglich der Wechselwirkung von reduzierter Relaisverbindung und Katalysatoroberfläche liegen noch keine Resultate vor.

In dieser Arbeit beschreiben wir die Effizienz modifizierter Viologene bei der Wasserspaltung in Abhängigkeit der Temperatur und die Verwendung von  $\text{Ru}(\text{bipz})_3^{2+}$  (3, bipz = 2,2'-Bipyrazin) als neuen Sensibilisator für die reduktive Wasserspaltung unter  $\text{H}_2$ -Produktion.



Als modifizierte Elektronen-Relais wurden die Viologene 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-bipyridinium-dichlorid (2-TMV<sup>2+</sup>, 4) [5,6], 1,1,3,3'-Tetramethyl-4,4'-bipyridinium-dichlorid (3-TMV<sup>2+</sup>, 5) [5], 1,1',2,2',6,6'-Hexamethyl-4,4'-bipyridinium-dichlorid (2,6-HMV<sup>2+</sup>, 6) [5,6], sowie das 1,1''-(Ethano)bis(1-methyl-4,4'-bipyridinium)-tetrachlorid (Bis-MV<sup>4+</sup>, 7) [5], zur Wasserstoffentwicklung eingesetzt.

$\text{N}_2$ -gespülte wässrige Lösungen von  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  (1), Viologen, EDTA und kolloidalem Pt [7] wurden mit einer Xenon-Höchstdrucklampe 450 W mit IR-Filter

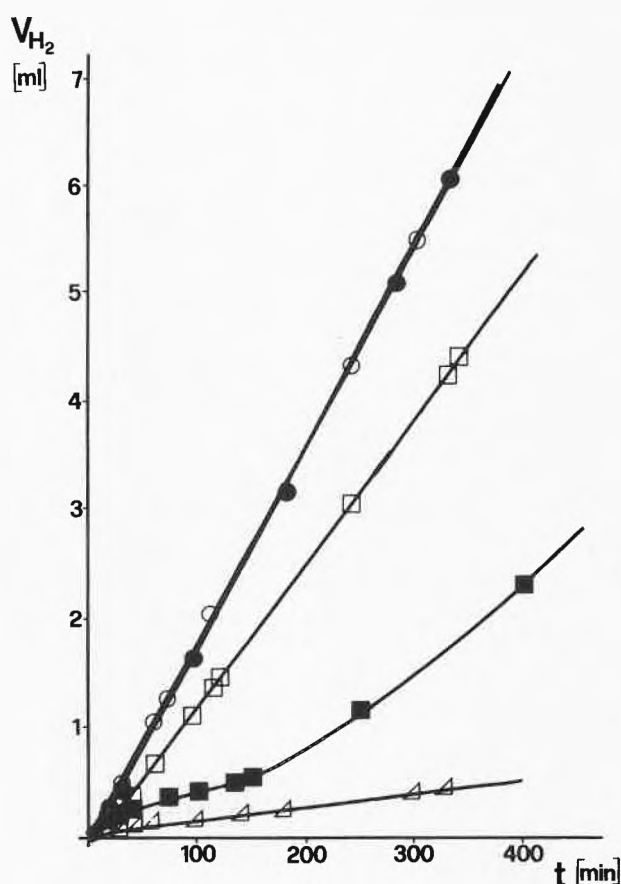


Abb. 1: Zeitabhängigkeit der  $\text{H}_2$ -Entwicklung; (●)  $\text{MV}^{2+}$  (2), (○) 2-TMV<sup>2+</sup> (4), (□) HMV<sup>2+</sup> (6), (■) Bis-MV<sup>4+</sup> (7), (△) 3-TMV<sup>2+</sup> (5)

(1 = 10 cm  $\text{H}_2\text{O}$ ) und Kanten-Filter ( $\lambda > 418\text{nm}$ ) in einer thermostatisierten Zelle ( $\Delta T \pm 1,5^\circ$ ) von 25 ml bestrahlt. In Tabelle 1 sind die Messergebnisse, zusammen mit den Halbstufenpotentialen der Viologene, wiedergegeben.

Man erkennt, dass mit der Einführung von Donatoren, also mit steigender Alkylierung des  $\text{MV}^{2+}$  (2) eine Abnahme des Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$  einhergeht. In diesem Sinne sollte auch die Effizienz der  $\text{H}_2$ -Produktion besser werden. Während sie bei 2-TMV<sup>2+</sup> (4) vergleichbar mit  $\text{MV}^{2+}$  (2) ist, wird bei Verwendung von HMV<sup>2+</sup> (6) ein geringerer Wert gemessen. Die Resultate von 3-TMV (5) sind wohl hauptsächlich auf sterische Gründe zurückzuführen, und das Verhalten von Bis-MV<sup>4+</sup>, (7) das nicht unseren Erwartungen entspricht, scheint die Folge substanzspezifischer Aggregationseffekte zu sein [8]. Die im Vergleich zu den Resultaten von Sasse et al. [6] festgestellten qualitativen Unterschiede sind wahrscheinlich auf experimentelle Faktoren zurückzuführen (Durchfluss-Reaktor [6]).

Ein wesentlich günstigeres Modell als  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  (1) Viologen/EDTA/Pt ist offenbar  $\text{Ru}(\text{bipz})_3^{2+}$  (3)/Viologen/EDTA/Pt, das eine um den Faktor 3 grössere Effizienz der  $\text{H}_2$ -Produktion besitzt. Allerdings ermüdet dieses System schneller als das «klassi-

Tabelle 1: Effizienz, Geschwindigkeit und Quantenausbeute der reduktiven Wassersplattung (Temp. 20°C)<sup>a</sup>, Halbstufenpotentiale modifizierter Viologene

Elektronen-Relais (Viologen)	Sensibilisator	H <sub>2</sub> [ml]	t [h]	r <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml/h]	∅ <sup>b</sup> ½H <sub>2</sub>	E <sub>½</sub> [gegen NHE] [V]
MV <sup>2+</sup> (2)	Ru(bipy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> (1)	8,95	8,0	1,12 (1,32 [6]) (1,25 [11])	0,085	-0,44 (-0,44 [6])
2-TMV <sup>2+</sup> (4)	Ru(bipy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> (1)	7,36	6,5	1,12 (1,64 [6])	0,085	- (-0,51 [6])
3-TMV <sup>2+</sup> (5)	Ru(bipy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> (1)	0,42	5,5	0,08	0,006	-0,89 (-0,83 [13])
HMV <sup>2+</sup> (6)	Ru(bipy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> (1)	6,52	8,16	0,79 (1,51 [6])	0,060	-0,59 (-0,64 [6])
Bis-MV <sup>4+</sup> (7) <sup>c</sup>	Ru(bipy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> (1)	2,30	7,50	0,31	0,023	-
MV <sup>2+</sup> (2)	Ru(bipz) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> (3)	8,61	4,5	3,22 <sup>d</sup>	0,243 <sup>d</sup>	-0,44 (-0,44 [6])

<sup>a</sup> Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> : 2 × 10<sup>-4</sup> Mol/l; Viologen: 2 × 10<sup>-3</sup> Mol/l; EDTA: 5 × 10<sup>-2</sup> Mol/l, pH = 5, Pt-PVA-Katalysator [7]

<sup>b</sup> Aktinometrie mit Aberchrome 540 (418 < λ < 513nm) [10]

<sup>c</sup> Bis-MV<sup>4+</sup> : 1 × 10<sup>-3</sup> Mol/l

<sup>d</sup> Anfangswert

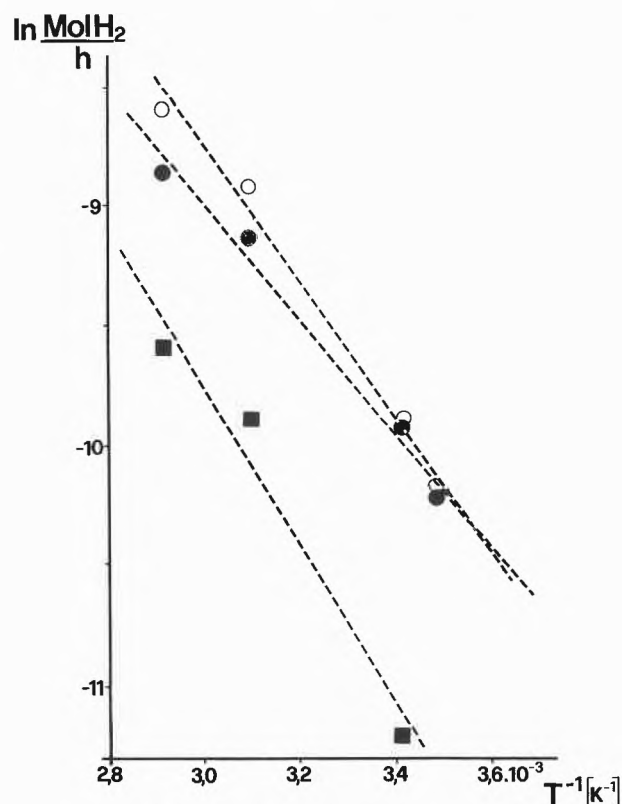


Abb. 2: Temperaturabhängigkeit der H<sub>2</sub>-Entwicklung; (○) MV<sup>2+</sup> (2), E<sub>A</sub> = 24 kJ/Mol; (●) 2-TMV<sup>2+</sup> (4), E<sub>A</sub> = 19 kJ/Mol; (■) Bis-MV<sup>4+</sup> (7), E<sub>A</sub> = 28 kJ/Mol.

sche» System mit Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> (1) als Sensibilisator. Lumineszenzmessungen mit 3 lassen auf einen analog zu (2) verlaufenden Elektronentransfer von Triaethanolamin schliessen [9].

Abb. 2 zeigt, die mit steigender Temperatur zunehmende Effizienz der photoinduzierten H<sub>2</sub>-Entwicklung. Unterschiede zwischen den einzelnen Viologen-Derivaten ergeben die folgende Reihe abnehmender Effizienz der H<sub>2</sub>-Entwicklung:

MV<sup>2+</sup> > 2-TMV<sup>2+</sup> > HMV<sup>2+</sup> >> Bis-MV<sup>4+</sup>. Bei 2-TMV<sup>2+</sup> und HMV<sup>2+</sup> kommt es dabei im Bereich tieferer Temperatur zu einer interessanten Umkehr der Effizienz der H<sub>2</sub>-Entwicklung. Die Komplexität des Gesamtsystems berücksichtigend, sind die Aktivierungsenergien der H<sub>2</sub>-Produktion (s. Legende zu Abb. 2) mit dem von Grätzel et al. publizierten Wert [12] vergleichbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Schweizerischen Nationalfonds sei für finanzielle Unterstützung gedankt. G.D. dankt der European Photochemistry Association für die Ermöglichung eines Studienaufenthaltes in Lausanne.

#### Literatur

- 1 E. Schumacher: *Chimia* 32, 193 (1978); H.D. Scharf, J. Fleischauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schleker und R. Weitz: *Angew.Chem.* 91, 696 (1979); C. Creutz und N. Sutin: *Proc.Nat.Acad.Sci. USA* 72, 2858 (1975); J. Kiwi und M. Graetzel: *Angew.Chem.* 90, 900 (1978); C.R. Bock, T.J. Meyer und D.G. Whitten: *J.Amer.Chem.Soc.* 96, 4710 (1974); A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller und H. Kagan: *Nouv.J.Chim.* 2, 547 (1978); E. Amouyal und B. Zidler: *Isr.J.Chem.* 22, 117 (1982); R. Sulzberger und G. Calzaferri: *J.Photochem.* 19, 321 (1982).
- 2 M.-P. Pileni, A.M. Braun und M. Graetzel: *Photochem.Photo-biol.* 31, 423 (1980); T. Matsuo: *proceedings, IXth IUPAC Symposium on Photochemistry, Pau, 1982, PL 18.*
- 3 N.J. Turro, M. Graetzel und A.M. Braun: *Angew.Chem.* 82, 712 (1980).
- 4 C.L. Bird und A.T. Kuhn: *Chem.Soc.Revs.* 10, 49 (1981).

- 5 G. Dörr: Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1982.
- 6 A. Launikonis, J.W. Loder, A.W.H. Mau, W.H.F. Sasse und D. Wells: *Isr.J.Chem.* 22, 158 (1982).
- 7 J. Kiwi und M. Graetzel: *J.Amer.Chem.Soc.* 101, 7214 (1979);  
D. Duonghong, E. Borgarello und M. Graetzel: *J.Amer.Chem.Soc.* 103, 4685 (1981)
- 8 J.-M. Curchod, G. Dörr, H. Dürr, A.M. Braun: unpublizierte Resultate.
- 9 R.J. Crutchley und A.B.P. Lever: *J.Amer.Chem.Soc.* 102, 7128 (1980).
- 10 H.G. Heller und J.R. Langan: *J.C.S. Perkin II* 1981, 341.
- 11 J.M. Lehn, J.P. Sauvage und R. Ziessel: *Nouv.J.Chim.* 5, 291 (1981).
- 12 E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca und M. Graetzel: *J.Amer.Chem.Soc.* 103, 6324 (1981).
- 13 A. Launikonis, J.W. Loder, A.W.H. Mau, W.H.F. Sasse, L.A. Summers und D. Wells: *Aust.J.Chem.* 35, 1341 (1982).