

267. Zum Mechanismus der Photoreduktion von Wasser mit Ruthenium-trisbipyrazil als Sensibilisator

von Heinz Dürr, Gisela Dörr und Klaus Zengerle

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

und Jean-Marc Curchod und André M. Braun*

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

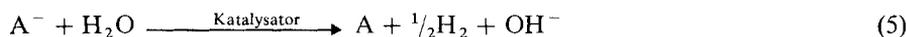
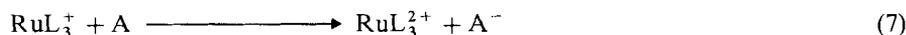
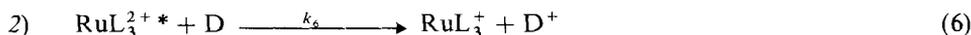
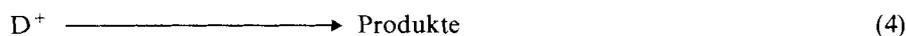
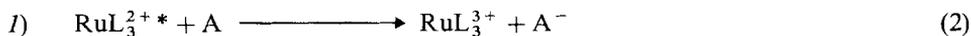
(9.XI.83)

On the Mechanism of the Photoreduction of Water with Ruthenium-trisbipyrazil as Sensitizer

Summary

Oxidative and reductive primary steps can be differentiated in using $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ and $\text{Ru}(\text{bipz})_3^{2+}$, respectively, as sensitizers in a photochemically induced, Pt-catalyzed sacrificial water reduction. Experimental evidence for the reductive primary step and kinetic data are given for the electron transfer to methylviologen as relay compound.

Die photochemisch induzierte Wasserspaltung hat in den letzten Jahren zunehmend Interesse geweckt, besonders im Hinblick auf eine potentielle Anwendung zur Sonnenenergiekonversion [1]. Ein wichtiges Teilproblem ist die Auswahl und die Optimierung geeigneter Sensibilisator-Systeme für die Reduktion des Wassers [2]. Diese Reduktion kann im Prinzip nach zwei verschiedenen Mechanismen erfolgen: 1) der Primärschritt ist eine Photo-oxidation; 2) der Primärschritt ist eine Photoreduktion des elektronisch angeregten Sensibilisators RuL_3^{2+*} . Für die als Sensibilisatoren weit verbreiteten Ru(II)-Komplexe sind beide Wege 1) oxidativer Zyklus [3] und 2) reduktiver Zyklus [4] bekannt.



Welche Reaktionsfolge abläuft, hängt ab von den Redoxpotentialen des Rutheniumkomplexes, sowie von den Redoxeigenschaften und Konzentrationen der Redoxpaare A/A^- und D/D^- .

Das Redoxpotential von RuL_3^{2+} kann man weitgehend durch die Wahl entsprechender Liganden beeinflussen. Bei heterocyclischen Liganden (z.B. 2,2'-Bipyridin (bipy), 2,2'-Bipyrazin (bipz)) ist der Reduktionsschritt RuL_3^{2+}/RuL_2^+ ligandenzentriert und das Potential des Komplexes $E_{1/2C}^{red}$ korreliert fast linear mit dem Reduktionspotential des Liganden $E_{1/2L}^{red}$: $E_{1/2C}^{red} = E_{1/2L}^{red} + const.$ [5]. Bei Verwendung von Bipyrazin [6] an Stelle von Bipyridin als Ligand werden damit die Redoxpotentiale des Sensibilisators derart verändert (Tab.), dass in dem meist verwendeten System, mit A = Methylviologen (*N,N'*-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-dikation, MV^{2+}) als Elektronenrelais und D = EDTA (Äthylendiamin-tetraessigsäure) als Reduktionsmittel, der oxidative Zyklus 1 (L = bipy) in den reduktiven Zyklus 2 (L = bipz) umschlägt. Mittels LASER-Photolyse können die entsprechenden kinetischen Daten gemessen werden.

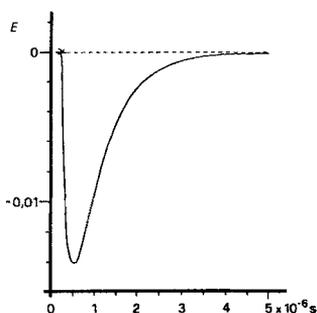


Fig. 1.
Abklingkurve der $Ru(bipz)_3^{2+*}$ -Emission. $[Ru(bipz)_3^{2+}] = 6 \times 10^{-5}$ M, pH 5, Ar-gesättigt, Analyse: 603 nm.

Die Lebensdauer des angeregten Zustands $Ru(bipz)_3^{2+*}$ wurde aus der Abklingkurve der Luminiszenz von $Ru(bipz)_3^{2+*}$ bei 603 nm ermittelt (Fig. 1). Dazu wurde eine mit Ar gesättigte wässrige Lösung von $Ru(bipz)_3Cl_2$ (6×10^{-5} M) [7], mit KH-Phthalat-Puffer (0,1 M), bei 532 nm angeregt (Nd-Laser, JK 2000, Pulsweite 2×10^{-8} s [8]).

Tabelle. Redoxpotential ($E_{1/2}$, [V]) der in den Reaktionen 1, 2, 3, 6 und 7 beschriebenen Sensibilisatormoleküle^{a)}

	$E_{1/2}$			
	$RuL_3^{2+/+}$	$RuL_3^{2+*/+}$	$RuL_3^{3+/2+}$	$RuL_3^{3+/2+*}$
L = bipy	-1,31	0,8	1,27	-0,8
L = bipz	-0,68	1,4	1,98	-0,1

^{a)} Gemessen gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode [5a].

Mit 7.5×10^{-7} s ist die Lebensdauer von $Ru(bipz)_3^{2+*}$ etwas niedriger als der von Lever & Crutchley [6] publizierte Wert. Nach Amouyal & Zidler [9] ist die Differenz auf die höhere Ionenstärke der von uns verwendeten Lösung ($\mu \approx 2$) zurückzuführen. Bei Zusatz von EDTA-Dinatriumsalz wird ein noch schnellerer Zerfall des Luminiszenzsignals beobachtet. Der elektronisch angeregte Komplex oxidiert das Reduktionsmittel,

seine Emission wird entsprechend *Reaktion 6* gelöscht. Die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional $[EDTA]$ ($k_{\text{obs}} = f([EDTA])$, Fig. 2). Die berechnete Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_6 beträgt $3,9 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Konventionelle Fluoreszenzmessungen ergaben nach *Stern-Volmer* und unter Berücksichtigung der gemessenen Lebensdauer von $7,5 \times 10^{-7} \text{ s}$ ein k_6 von $9,4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Bei Zugabe von MV^{2+} zu einer wässrigen Lösung des Sensibilisators kann keine Emissionslöschung nachgewiesen werden; dieses Resultat bestätigt den reduktiven Reaktionszyklus. Erst bei Zugabe beider Komponenten, EDTA und MV^{2+} , wird nach Laseranregung die Bildung des Methylviologenradikals $MV^{\cdot+}$ beobachtet (Absorption bei 602 nm).

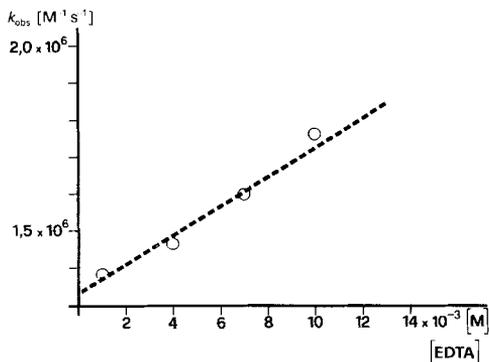
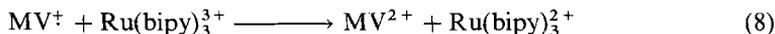


Fig. 2.
Geschwindigkeit des Elektronentransfers (6) in Abhängigkeit von $[EDTA]$, gemessen an der Emissionslöschung von $Ru(\text{bipz})_3^{2+*}$ ($[Ru(\text{bipz})_3Cl_2] = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$, pH = 5, Ar-gesättigt, $k_6 = 3,9 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

In einer mit Ar gesättigten wässrigen Lösung von Sensibilisator $Ru(\text{bipz})_3^{2+}$ ($3 \times 10^{-4} \text{ M}$), EDTA-Dinatriumsalz (0,1 M), bei pH 5 (KH-Phthalatpuffer 0,1 M), und unterschiedlichen Konzentrationen von MV^{2+} (5×10^{-3} , $7,5 \times 10^{-3}$, $1 \times 10^{-2} \text{ M}$) entsteht das Methylviologenradikal, unabhängig von $[MV^{2+}]$, jeweils mit der gleichen Geschwindigkeit. $[MV^{\cdot+}]$ wächst dabei praktisch so schnell an ($k_{\text{obs}} = 5,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$), wie $Ru(\text{bipz})_3^{2+*}$ von EDTA desaktiviert wird ($k_{\text{des}} = k_F + k_6[EDTA] = 5,2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). Daraus schliessen wir, dass *Reaktion 7* zumindest gleich schnell verläuft wie *Reaktion 6*.

In einem Reaktionssystem, das Pt als Katalysator zur H_2 -Produktion enthält, vermittelt das Viologen die Reduktion von H^+ durch $Ru(\text{bipz})_3^{\cdot+}$. Ohne Viologen entwickelt das System zwar auch H_2 jedoch mit einer viel kleineren Effizienz und unter Zersetzung des $Ru(\text{bipz})_3^{2+}$ -Komplexes. Bezüglich der H_2 -Entwicklung ist der reduktive Zyklus mit $L = \text{bipz}$ und $\Phi_{1/2H_2} = 0,243$ viermal effizienter als der oxidative Zyklus mit $L = \text{bipy}$ und $\Phi_{1/2H_2} = 0,085$ [7]. Im Fall von $L = \text{bipy}$ wird ein grosser Teil der Anregungsenergie des Komplexes in der thermischen *Rückreaktion 8* vernichtet, bevor es zu einer Trennung der Photoredoxprodukte kommt, während sich bei



$L = \text{bipz}$ EDTA nach der Elektronenabgabe irreversibel zersetzt [9]. Für die photochemische H_2O -Reduktion, unter irreversibler Oxidation eines geeigneten Elektronendonators verspricht damit der reduktive Zyklus eine grössere Effizienz, ohne eine Ladungstrennung durch Einführung mikroheterogener [10] oder heterogener Systeme [11] beeinflussen zu müssen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 4.397–0.80.4) und dem Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie sei für finanzielle Unterstützung gedankt. G.D. dankt der European Photochemistry Association für die Ermöglichung eines Studienaufenthalts in Lausanne. Herrn Prof. M. Grätzel danken wir für die freundliche Überlassung der Laserphotolyse-Apparatur.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) M. Grätzel & P. Cuendet, *Experientia* 38, 223 (1982); b) A.M. Braun, ed., 'Photochemical Conversion', Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, 1983.
- [2] a) J.R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter & M.C. Richoux, *Coord. Chem. Rev.* 44, 83 (1982); b) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelli, P. Belser & A. v. Zelewsky, *Israel J. Chem.* 22, 87 (1982).
- [3] a) A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller & H. Kagan, *Nouv. J. Chem.* 2, 547 (1978); b) K. Kalyanasundaram, J. Kiwi & M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* 61, 2720 (1978); c) J.M. Lehn, J.P. Sawage & M. Kirch, *Helv. Chim. Acta* 62, 1345 (1979); d) P.A. Brugger, P. Cuendet & M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 2923 (1981).
- [4] a) K. Monserrat, T.K. Foreman, M. Grätzel & D.G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 6667 (1981); b) P.J. Delaive, B.P. Sullivan, T.J. Meyer & D.G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4007 (1979); c) C.V. Krishan & M. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 2141 (1981).
- [5] a) D.P. Rillema, G. Allen, T.J. Meyer & D. Conrad, *Inorg. Chem.* 22, 1617 (1983); b) J. Watanabe, T. Saji & S. Aoyagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55, 327 (1982).
- [6] a) A.B.P. Lever & R.J. Crutchley, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 7128 (1980); b) A.B.P. Lever & R.J. Crutchley, *Inorg. Chem.* 21, 2276 (1982).
- [7] H. Dürr, G. Dörr, K. Zengerle, B. Reis & A.M. Braun, *Chimia* 37, 245 (1983).
- [8] R. Humphry-Baker, A.M. Braun & M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* 64, 2036 (1981).
- [9] E. Amouyal & B. Zidler, *Israel J. Chem.* 22, 117 (1982).
- [10] N.J. Turro, M. Grätzel & A.M. Braun, *Angew. Chem.* 92, 712 (1980), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 19, 675 (1980).
- [11] D. Duonghong, E. Borgarello & M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 4685 (1981).