

## Photokatalytische Bildung von Wasserstoff aus Thiole in Gegenwart von Vitamin B<sub>12</sub>-Modellverbindungen mit Azid als photochemischem Opferliganden

Horst Hennig, Klaus Ritter und Roland Billing

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Eingegangen am 7. Februar 1996 bzw. 28. März 1996

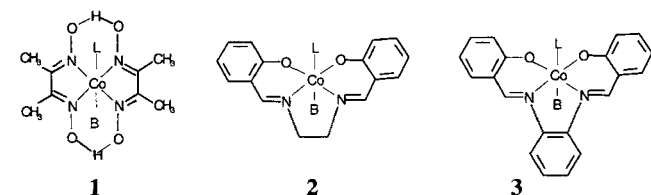
Herrn Professor Eberhard Hoyer zum 65. Geburtstag gewidmet

### Photocatalytic Hydrogen Formation from Thioles in the Presence of Vitamin-B<sub>12</sub> Model Complexes with Azide as Photochemical Sacrificial Ligand

**Abstract.** The photolysis of [N<sub>3</sub>Co(chelat)B] complexes (**1–3**) (chelate = dimethylglyoxime, dmg; *N,N'*-*o*-phenylenebis(salicylideneimine), salphen; *N,N'*-ethylene-bis(salicylideneimine), salen; B = pyridine) leads by homolytic cleavage of the Co–N<sub>3</sub> bond to both coordinatively unsaturated cobalt(II) chelates [Co(chelat)B] and N<sub>3</sub> ligand radicals that undergo fast decay to dinitrogen. The photolysis of the cobalt(III) complexes **1–3** in the presence of thiophenole and other

thioles proceeds catalytically and yields the corresponding disulphides and dihydrogen. The mechanism of this photocatalytic generation of dihydrogen is due to the catalytic activity of the coordinatively unsaturated cobalt(II) species formed photochemically. A photocatalytic cycle is proposed describing the generation of hydrogen. Possible photochemical and thermal steps of that cycle are discussed.

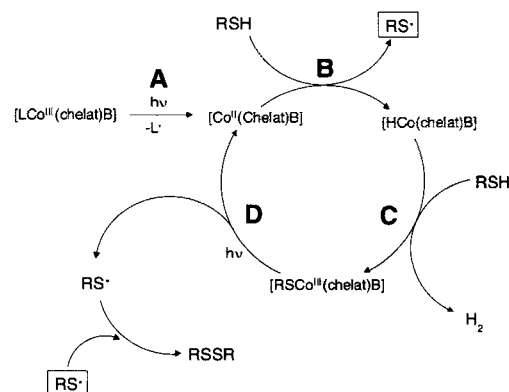
Cobalt(III)-Chelate vom Dioxim-(**1**), Salen-(**2**) bzw. Salphen-Typ (**3**) reagieren mit Azid bzw. Thiolat als axialem Liganden nach photochemischer Anregung unter Reduktion des Zentralions und Oxidation bzw. oxidativem Zerfall dieser Axialliganden [1]. Die auf diese Weise photochemisch erzeugten Cobalt(II)-Komplexe sind nicht nur ausgeprägte Reduktionsmittel, sondern außerdem koordinativ ungesättigt. Damit stellen sie interessante Intermediate für photokatalytische Reaktionen dar [2], die auf ihre Eignung zur Erzeugung von Wasserstoff aus geeigneten H-Donoren, hier von Thiole (RSH) und speziell Thiophenol (PhSH), untersucht wurden.



[LCo(dmg)<sub>2</sub>B]                      [LCo(salen)B]                      [LCo(salphen)B]

	L	B	L	B	L	B
<b>a</b>	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	py	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	py	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	py
<b>b</b>	PhS <sup>-</sup>	py				
<b>c</b>	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S <sup>-</sup>	py				
<b>d</b>	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S <sup>-</sup>	py				
<b>e</b>	<i>p</i> -NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S <sup>-</sup>	py				
<b>f</b>	CyS <sup>-</sup>	py				
<b>g</b>	H <sup>-</sup>	py				

Koordinativ ungesättigte Cobalt(II)-Chelate des genannten Koordinationstyps können in Gegenwart von reduzierenden H-Donoren über eine Reduktion zu Co(I)-Komplexen **2a**, bzw. durch direkte oxidative Addition Hydridocobalt(III)-Komplexe bilden, die in Gegenwart H-acider Verbindungen unter Synproportionierung zu molekularem Wasserstoff reagieren. Die dabei gleichzeitig stattfindende Rückbildung von lichtempfindlichen Thiolatocobalt(III)-Komplexen des Ausgangskomplexes ist für die angestrebten photokatalytischen Reaktionscyclen zur Erzeugung von Wasserstoff von Vorteil (Schema 1).



**Schema 1** Schema der photokatalytischen Wasserstoffbildung aus Thiole in Gegenwart von **1a**, **2a** bzw. **3a** (B = Pyridin)

Als H-acide Verbindungen wurden wegen ihrer Doppelfunktion Mercaptane gewählt, da die nach Deprotonierung verbleibenden Thiolatanionen ( $RS^-$ ) einerseits als redoxreaktive Liganden am photokatalytischen Cyclus beteiligt werden können und andererseits nach der Elektronenübertragung in Form der entsprechenden Disulfide kontrollierbare Endprodukte bilden. Aus der Literatur ist bekannt, daß Thiophenol in Gegenwart von Alkyl- bzw. Thiophenolato-bis(dimethylglyoximato)pyridin-cobalt(III) photochemisch unter Bildung von Wasserstoff reagiert [3], ohne daß jedoch der Mechanismus der  $H_2$ -Bildung bislang schlüssig belegt ist.

Während eine Vielzahl von Übergangsmetallkomplexen auf ihre Eignung zur photokatalytischen Wasserstofferzeugung untersucht worden ist [4], spielen dabei Cobalt-Komplexe bislang nur eine untergeordnete Rolle. So sind von *Rozenkevich* [5, 6, 7] photokatalytische Systeme auf der Basis von Aquopentacyanocobalt(II) beschrieben worden, von *Cresser* [8] wird berichtet, daß anthrylsubstituierte Cobalt(III)-Komplexe in Gegenwart von EDTA und Platin photokatalytisch Wasserstoff bilden, und *Shagisultanova* [9] beschreibt photokatalytische Reaktionen in Gegenwart von  $[RCo^{III}(bae)_2]$  ( $R = \text{Alkyl}$ ,  $bae = \text{Bis(acetylaceton)ethylendiamin}$ ). Bemerkenswert ist, daß in diesen photokatalytischen Systemen zur  $H_2$ -Erzeugung Cobaltverbindungen in niederen Oxidationsstufen eine wesentliche Rolle zugeordnet wird.

Cobalt(III)-Komplexe mit makrocyclischen bzw. anderen vierzähligen Äquatorialliganden, die als Vitamin-B<sub>12</sub>-Modellverbindungen mannigfach untersucht worden sind [20], erschienen uns aus verschiedenen Gründen für eine photokatalytische Wasserstofferzeugung als besonders geeignet. Zum einen sind solche Cobalt(III)-Komplexverbindungen mit axial koordinierten photochemischen Opferliganden (z.B.  $N_3^-$  oder  $RS^-$ ) synthetisch gut zugänglich und zum anderen durch photochemische CT-Anregung in entsprechende Cobalt(II)- bzw. Co(I)-Stufen überführbar. In diesen formalen Oxidationsstufen zeichnen sich insbesondere koordinativ ungesättigte Cobalt-Komplexe durch ihre hohe katalytische Aktivität aus, die zugleich auch auf ihr hohes Reduktionsvermögen zurückzuführen ist.

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen ist der Befund, daß die axial azid- bzw. thiolatkoordinierten Cobalt(III)-Komplexe **1–3** in Gegenwart von Thiophenol bzw. anderen Thiolen photochemisch unter Wasserstoffbildung reagieren [1]. Voraussetzung für einen photokatalytischen Cyclus ist die Regenerierung der katalytisch aktiven Cobalt(II)-Chelate. Wie die Untersuchungen mit **1–3** ergaben [1], sind diese Verbindungen als Precursoren für eine photochemische Regenerierung von koordinativ ungesättigten Cobalt(II)-Chelaten gut geeignet, wobei der Reaktionscyclus gemäß Schema 1 angenommen wurde. Ein vergleichbares Schema wurde für die Wasserstoffentwicklung nach photochemischer Anregung von Alkyl-bis(dimethylglyoximato)pyridin-cobalt(III) in Gegenwart von Thiophenol bereits von *Oishi* und *Nozaki* sowie *Kijima* [3] vorgeschlagen, ohne daß jedoch detaillierte Angaben zum Mechanismus der Photolyse mitgeteilt wurden.

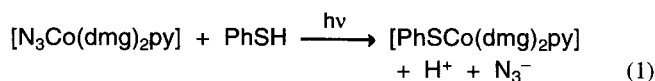
Da bei der Verwendung von Alkyl-cobalt(III)-Chelaten als Precursoren für die photochemische Erzeugung von koordinativ ungesättigten Cobalt(II)-Komplexen stets Alkylradikale gebildet werden [23], die bei der photokatalytischen Bildung von Wasserstoff zu unkontrollierten radikalischen Ne-

benreaktionen führen, wurde dieser Komplex typ bei unseren Untersuchungen von vornherein ausgeschlossen. Mit der Einführung von  $N_3^-$ - bzw.  $RS^-$ -Liganden kamen dagegen photochemische Opferliganden zum Einsatz, die entweder schnell zu unreaktiven Produkten zerfallen ( $N_2$ ) oder direkt am katalytischen Cyclus beteiligt sind ( $RS\cdot$ ) (s. Schema 1).

## Ergebnisse und Diskussion

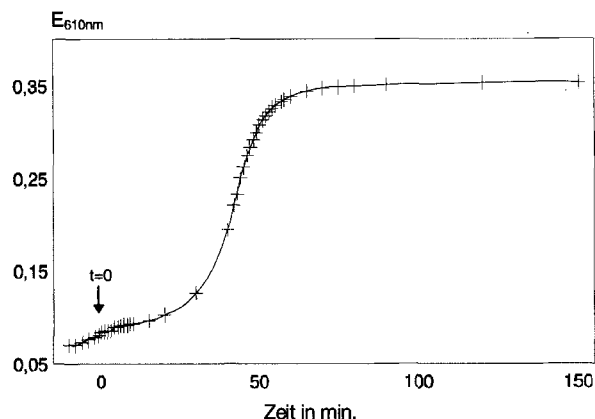
Für die mechanistischen Untersuchungen wurde vorzugsweise von Azido-bis(dimethylglyoximato)pyridin-cobalt(III) (**1a**) ausgegangen, da diese Verbindung durch hohe Stabilität gekennzeichnet ist sowie günstige  $Co^{3+}/Co^{2+}$ - und  $Co^{2+}/Co^+$ -Redoxpotentiale aufweist [1] und somit für die angestrebten photokatalytischen Reaktionen von Vorteil ist.

Bei der Photolyse von **1a** in Gegenwart von Thiophenol wurde über einen längeren Bestrahlungszeitraum beobachtet, daß in Abhängigkeit von der Konzentration an PhSH die Extrapolation der Quantenausbeuten auf  $t = 0$  reproduzierbar geringfügig höhere Werte ( $\Phi_{366} = 0.003$ ) ergab, als vergleichbare Messungen ohne Zusatz von Thiophenol ( $\Phi_{366} = 0.002$ ). Dies konnte auf eine photoinduzierte Substitution von  $N_3^-$  durch  $PhS^-$  unter Bildung von **1b** zurückgeführt und analytisch (EA, IR, UV/VIS, NMR) belegt werden (1).

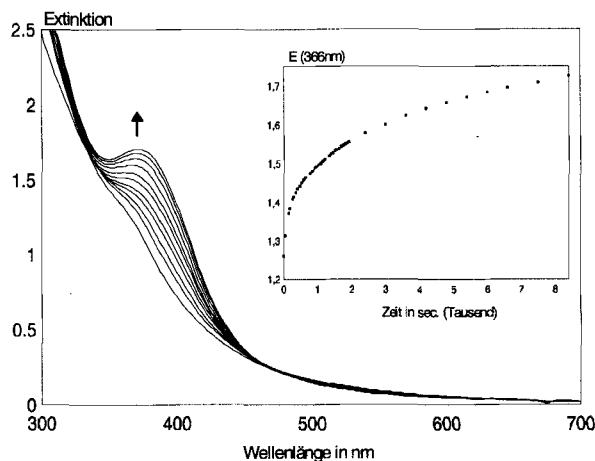


Sehr anschaulich dargestellt wird die Substitution von  $N_3^-$  durch einen Thiophenolatliganden durch den Abbau der d-d-Bande von **1a** ( $\lambda_{max} = 472 \text{ nm}$ ) bei gleichzeitigem Aufbau der d-d-Absorption von **1b** ( $\lambda_{max} = 604 \text{ nm}$ ).

Unter Lichtausschluß konnten keine thermischen Reaktionen zwischen **1a** und Thiophenol beobachtet werden. Nach Abbruch der Bestrahlung wurde dagegen eine thermische Folgereaktion gefunden, die zu einer kontinuierlichen Abnahme der d-d-Absorption von **1a** bei gleichzeitiger Zunahme der d-d-Absorption von **1b** führt. Nähere Untersuchungen zeigten, daß bereits kurze Bestrahlungszeiten im Bereich der  $N_3^- \rightarrow Co^{3+}$ -LMCT-Bande von **1a** ausreichen, um die nachfolgende thermische Substitution des Azidliganden zu katalysieren (Abb. 1). Der vollständige Umsatz von **1a** zu **1b** konnte UV/VIS-spektroskopisch zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die Kinetik dieser Ligandenaustauschreaktion weist auf eine photoinduzierte, autokatalysierte Reaktion hin, wobei als auslösende und katalytisch aktive Komponente photolytisch erzeugtes, koordinativ ungesättigtes  $[Co(dmg)_2py]$  fungiert. Die photoinduzierte Substitution des Azidliganden von **1a** wurde auch in Gegenwart von 4-Methylthiophenol, 4-Chlorthiophenol, 4-Amino-thiophenol, Ethanthiol, *n*-



**Abb. 1** Kinetik der photoinduzierten katalytischen Substitution des Azidliganden von **1a** durch einen Thiolatliganden zu **1b** in Gegenwart von Thiophenol. Zeitabhängige thermische, spektrale Veränderungen bei  $\lambda = 610$  nm nach 10 min. polychromatischer Bestrahlung mit  $\lambda_{\text{irr}} > 300$  nm ( $t = 0$ : Start der thermischen Reaktion mit Pfeil gekennzeichnet;  $2,18 \cdot 10^{-3}$  mol l $^{-1}$  **1a**,  $0,316$  mol l $^{-1}$  PhSH, 200 W X-HBO, Argonatmosphäre)



**Abb. 2** Thermische Rückreaktion von  $[\text{Co}(\text{dmg})_2\text{py}]$  zu  $[\text{PhSCO}(\text{dmg})_2\text{py}]$  (**1b**) nach vollständiger Photolyse von **1b** und Zugabe von Thiophenol. Ausschnitt zeigt den Aufbau der LMCT-Bande  $\text{PhS}^- \rightarrow \text{Co}^{3+}$  bei  $\lambda = 360$  nm ( $2,14 \cdot 10^{-4}$  mol l $^{-1}$  **1b**,  $0,033$  mol l $^{-1}$  PhSH, Acetonitril, 15 min.  $\lambda_{\text{irr}} = 366$  nm, Acetonitril,  $20^\circ\text{C}$ )

Butanthiol, Cyclohexanthiol und *L*-Cystein spektroskopisch beobachtet, wobei die entsprechenden Thiolatocobalt(III)-Komplexe **1b–1f** gebildet werden.

Eine Verringerung der Photolysequantenausbeute von **1b** in Gegenwart von Thiophenol führen wir auf die Rückreaktion von  $[\text{Co}(\text{dmg})_2\text{py}]$  mit Thiophenol zu **1b** zurück (2).



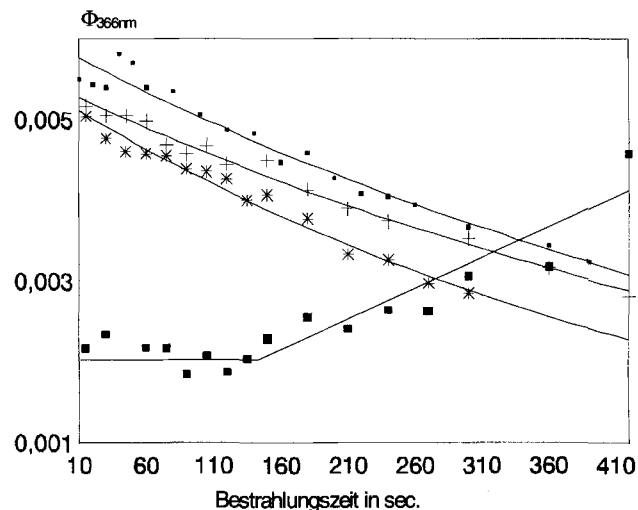
Von *Schrauzer* [10] wird eine vergleichbare thermische Reaktion von dimerem  $[\text{Co}(\text{dmg})_2\text{py}]_2$  zur Synthese von **1b** vorgeschlagen.

Wir konnten beobachten, daß die Zugabe von Thiophenol zu einer vollständig photolysierten Lösung von **1b** zu einer Absorptionzunahme bei  $\lambda_{\text{max}} = 360$  nm und  $\lambda_{\text{max}} = 604$  nm führt, die zweifelsfrei auf die LMCT- und Ligandenfeldübergänge  $\text{PhS}^- \rightarrow \text{Co}^{3+}$  der Verbindung **1b** zurückgeführt werden kann (Abb. 2). Die Geschwindigkeitskonstante ( $k_{1.\text{Ordnung}} = 2,05 \cdot 10^{-4} \pm 8 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) ist allerdings relativ gering, und die Rückreaktion verläuft nicht vollständig (35% Rückreaktion).

Die thermische Rückreaktion von photochemisch erzeugtem  $[\text{Co}(\text{dmg})_2\text{py}]$  zu **1b** spiegelt sich auch im zeitlichen Verlauf der Photolysequantenausbeuten ( $\Phi_{366}$ ) von **1b** in Gegenwart von Thiophenol (Abb. 3) wider. Im Zeitraum bis etwa 150 s bleiben die Quantenausbeuten unter den gewählten Bedingungen bei vergleichsweise niedrigen Werten konstant; das beruht auf der thermischen Rückreaktion zu **1b**. Erst nach dem Verbrauch von Thiophenol steigen die Quantenausbeuten.

Eine Wasserstoffentwicklung konnte im Verlauf der thermischen Reaktion von photochemisch erzeugtem

$[\text{Co}(\text{dmg})_2\text{py}]$  mit Thiophenol bei Konzentrationen im Bereich von  $10^{-3}$  mol l $^{-1}$  bis  $10^{-4}$  mol l $^{-1}$  **1b** in Acetonitril nicht nachgewiesen werden. Als Ursache dafür können zum einen die geringen Photolysequantenausbeuten von **1b** ( $\Phi_{366} \approx 10^{-3}$ ) sowie Rekombinations- und Hydrierungsreaktionen mit dem Lösungsmittel oder dem während der Photolyse von **1b** erzeugten Diphenyldisulfid angesehen werden.



**Abb. 3** Zeitlicher Verlauf der Photolysequantenausbeuten von **1b** in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (.....■..... ohne Zusatz (anaerob), .....+..... sauerstoffgesättigt, .....\*.....  $4,1 \cdot 10^{-4}$  mol/l Pyridin (anaerob), .....■.....  $3,9 \cdot 10^{-4}$  mol l $^{-1}$  PhSH (anaerob);  $4,08 \cdot 10^{-4}$  mol l $^{-1}$  **1b**,  $\lambda_{\text{irr}} = 366$  nm,  $25^\circ\text{C}$ , 1 cm Quarzküvette)

Bei einem Vergleich der Redox-Eigenschaften der untersuchten Komplexe (**1a**, **2a**, **3a**) konnte eine Erniedrigung der  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$ -Potentiale mit steigender Akzeptorfähigkeit des Chelatliganden in  $[\text{N}_3\text{Co}(\text{chelate})\text{py}]$  in der Reihenfolge salen ( $-1.40\text{ V}$ ) (**2a**) < salphen ( $-1.25\text{ V}$ ) (**3a**) < dmg ( $-1.14\text{ V}$ ) (**1a**) festgestellt werden [1]. In dieser Reihenfolge wurde auch eine Abhängigkeit von der photokatalytisch aus Thiophenol erzeugten Wasserstoffmenge nachgewiesen (Tabelle 1).

Diese Ergebnisse illustrieren zugleich die synthetischen Möglichkeiten zur Beeinflussung des photokatalytischen Prozesses über die Variation der Ligandenstruktur und der damit verbundenen Änderung der Redox-eigenschaften der als Präkatalysatoren aufzufassenden Cobalt(III)-Chelate **1–3**. Gleichzeitig stellt dieses Ergebnis einen weiteren indirekten Hinweis auf die Beteiligung von Cobalt(I)-Intermediaten bei der photokatalytischen Wasserstoffbildung dar. Allerdings steht diese Interpretation im Widerspruch zu den für die untersuchten Thiole vorliegenden [11] bzw. ermittelten  $\text{RS}^-/\text{RS}^\cdot$ -Redoxpotentiale, die mit Werten im Bereich von  $-0.1\text{ V}$  zu schwache Reduktionsmittel für eine thermische Reduktion von  $\text{Co}^{2+}$  zu  $\text{Co}^+$  sind.

Durch unsere Untersuchungen konnten die Schritte **A** und **D** (s. Schema 1) experimentell zweifelsfrei belegt werden. Auch über den Einfluß der Redox-eigenschaften der Cobaltchelate und Thiole konnten Aussagen insofern getroffen werden, daß eine thermische  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$ -Reduktion durch  $\text{RS}^- \rightarrow \text{RS}^\cdot$  auszuschließen ist. In Verbindung mit den Schritten **B** und **C** sind daher Aussagen über die Existenz eines reaktiven Hydrid-Intermediates, dessen Bildung womöglich nicht thermisch, sondern über photoangeregte Zustände von  $\text{RSH}$  bzw. **1a** oder **1b** erfolgt, von beträchtlichem Belang. Zudem sind in diesem Zusammenhang sowohl der Einfluß der Katalysatorkonzentration als auch der der Bestrahlungswellenlänge auf die  $\text{H}_2$ -Bildung von spezieller Bedeutung.

Eine Möglichkeit zum Nachweis der Bildung des Hydrid-Intermediates **1i** im photokatalytischen Cyclus beruht auf den langwelligen Absorptionen von Cobalthydrido-Komplexen im sichtbaren Spektralgebiet ( $\lambda =$

$600\text{--}800\text{ nm}$ ) [24], wie es für **1i** bestätigt werden konnte. Da andere Komponenten innerhalb des katalytischen Cyclus (**1b**,  $\text{PhSH}$ ,  $\text{PhSSPh}$  und  $\text{PhS}^\cdot$ ) in diesem Wellenlängenbereich nicht oder nur unwesentlich absorbieren, wurden zeitaufgelöste UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen zum Nachweis von Hydrid-Intermediaten herangezogen. UV/VIS-Kurzzeitspektroskopie im Nanosekundenbereich ( $\lambda_{\text{irr}} = 355\text{ nm}$ , Laser-Anregung) zeigt im langwelligen Bereich ( $\lambda > 400\text{ nm}$ ) keine eindeutig separierbaren Signale, die auf einen kurzlebigen Transienten schließen lassen. Bei der Beobachtungswellenlänge  $\lambda = 366\text{ nm}$  wurde nach dem Laserblitz eine rasche Abnahme der optischen Dichte gefunden (Abb. 4A). Die Differenz zur unbestrahlten Lösung ist jedoch gering und hebt sich nur wenig vom Grundrauschen ab. Trotzdem wurde versucht, die Wellenlängenabhängigkeit dieser Reaktion nach  $20\text{ ns}$  bzw.  $200\text{ ns}$  zu ermitteln (Abb. 4B). Sowohl die Geschwindigkeit des Prozesses ( $t \ll 1\text{ ns}$ ) als auch dessen Wellenlängenabhängigkeit weisen auf den durch Elektronenübertragungsprozesse bedingten, schnellen Abbau der  $\text{PhS}^- \rightarrow \text{Co}^{3+}$ -LMCT-Absorption bei  $\lambda = 366\text{ nm}$  hin. Es konnten keine Hinweise auf die Bildung von Thiylradikalen bzw. von **1g** gefunden werden. Diese Aussage ist jedoch aufgrund der niedrigen Quantenausbeuten ( $\Phi_{366\text{ nm}} \approx 10^{-3}$ ) von **1b** in Verbindung mit einer experimentell bedingten niedrigen Meßkonzentration und den damit zu erwartenden relativ niedrigen Extinktionswerten von **1g** zu relativieren. Außerdem kann davon ausgegangen werden, daß kein vollständiger Umsatz des photolytisch gebildeten  $[\text{Co}(\text{dmg})_2\text{py}]$  zu **1g** erfolgt bzw. daß die Intermediate aufgrund ihrer kinetischen Eigenschaften im Zeitbereich bis  $500\text{ ns}$  nicht nachgewiesen werden können.

Aus diesen Gründen wurden kurzzeitspektroskopische Untersuchungen im  $\mu\text{s}$ -Bereich bei intensiverer Laser-Anregung durchgeführt. Bei  $450\text{ nm}$  sollte infolge eines schnellen  $\text{S}^- \rightarrow \text{Co}^{3+}$ -Elektronentransfers im ns-Bereich die Absorption von  $[\text{Co}(\text{dmg})_2\text{py}]$  zu einer Zunahme der optischen Dichte führen [1]. Überlagert wird dieser Prozeß von der gleichzeitigen Bildung von Thiylradikalen, die im Bereich  $300\text{--}500\text{ nm}$  absorbieren [12] und relativ schnell zu Disulfid rekombinieren; dagegen verläuft die thermische Bildung von **1g** wesentlich langsamer. Tatsächlich konnte ein Thiylradikalen zuzuordnendes Signal bei kurzweiliger Bestrahlung ( $\lambda_{\text{irr}} = 308\text{ nm}$ , Excimer-Laser) und einer Meßwellenlänge von  $\lambda = 450\text{ nm}$  gefunden werden (Abb. 5). Allerdings kann aufgrund der relativ kurzweiligen Anregung eine teilweise Photolyse von Thiophenol unter gleichzeitiger Bildung von H-Atomen und Thiylradikalen (**3**) nicht ausgeschlossen werden.

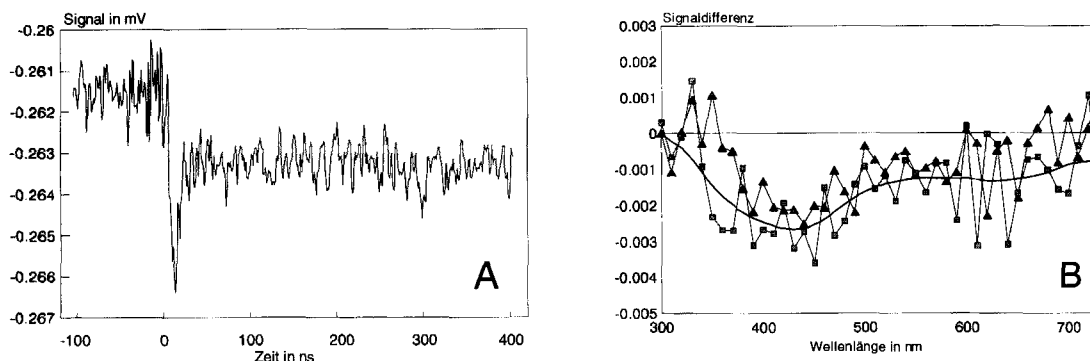
Die Wellenlängenabhängigkeit der Änderung der optischen Dichte nach  $t = 0.2\text{ }\mu\text{s}$  zeigt in Übereinstimmung mit den kurzzeitspektroskopischen Experimenten im ns-

**Tab. 1** Abhängigkeit der photokatalytisch erzeugten Wasserstoffmenge von den  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$ -Redox-Potentialen

Komplex	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$ Potential (V) <sup>a)</sup>	$\text{H}_2$ (ml·h <sup>-1</sup> ) <sup>b)</sup>
<b>1a</b>	-1.14	0.90
<b>3a</b>	-1.25	1.05
<b>2a</b>	-1.40	1.45

<sup>a)</sup> Cyclovoltammetrische Bestimmung in Acetonitril, Standard-Calomelektrode,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , interne Eichung mit Ferrocen [25]

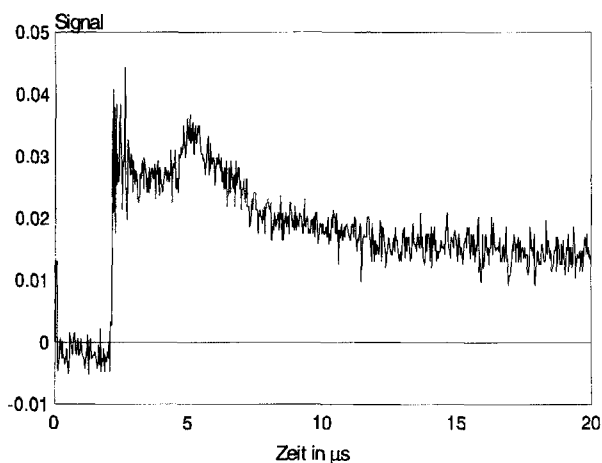
<sup>b)</sup>  $2 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$  Komplex,  $4.8 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$   $\text{PhSH}$ ,  $1\text{ ml}$   $\text{H}_2\text{O}$ , polychromatische Bestrahlung,  $\lambda_{\text{irr}} > 300\text{ nm}$  (X-HBO 200),  $20\text{ }^\circ\text{C}$



**Abb. 4** Zeitaufgelöste UV/VIS-Spektren von **1b** nach Laser-Anregung (**A**: Signal im ns-Bereich bei  $\lambda = 366$  nm, **B**: Wellenlängenabhängigkeit der Differenz der optischen Dichte 20 ns ( $\bullet$ ) und 200 ns ( $\Delta$ ) nach Blitz;  $1 \cdot 10^{-4}$  mol l $^{-1}$  **1b**, 0.01 mol l $^{-1}$  PhSH;  $\lambda_{\text{irr}} = 355$  nm Laser; Meßwellenlänge 366 nm, XBO-120 W, 300 nm Steilkantenfilter, Stickstoffatmosphäre, 20 °C, 3.3 mm Quarz-Durchflußküvette)

Bereich den Abbau der PhS $^{-}$   $\rightarrow$  Co $^{3+}$ -LMCT-Absorption (vgl. Abb. 4). Versuche zur Ermittlung der Wellenlängenabhängigkeit für den Transienten nach  $t = 0-1$   $\mu$ s (Thiylradikale) und  $t = 5-7$   $\mu$ s (**1g**) führten aufgrund der geringen optischen Änderungen nicht zum Erfolg. Bei den Beobachtungswellenlängen  $\lambda = 360$  nm, 450 nm und 800 nm konnte jedoch durch entsprechende Akkumulation der Signale eine Aussage über die Wellenlängenabhängigkeit der Transientenbildung getroffen werden (Abb. 6 A, B, C; Tabelle 2). Im Vergleichsexperiment wurde nur **1b** photolysiert, und es wurde wiederum ein Transient beobachtet, der Thiylradikalen zugeordnet werden kann. Ein Transient mit einer Lebensdauer  $> 2$   $\mu$ s konnte dagegen nicht nachgewiesen werden.

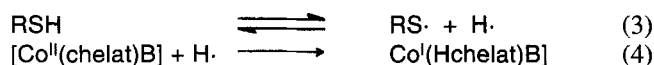
Die kurzzeitspektroskopischen Daten liefern zwar Hinweise für die Existenz eines [HCo(dm $g$ ) $_2$ py] (**1g**) Intermediates – gebildet bei der Photolyse von **1b** in



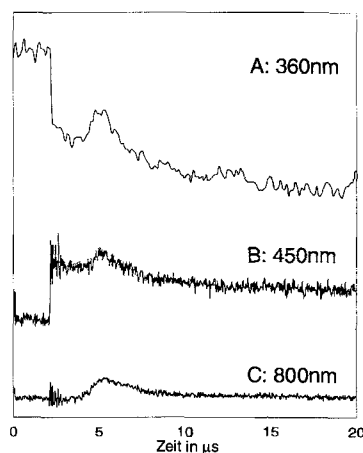
**Abb. 5** Signal bei  $\lambda = 450$  nm nach Blitzphotolyse von [PhSCo(dm $g$ ) $_2$ py] (**1b**) in Gegenwart von Thiophenol ( $5 \cdot 10^{-5}$  mol l $^{-1}$  **1b**,  $5 \cdot 10^{-4}$  mol l $^{-1}$  PhSH,  $\lambda_{\text{irr}} = 308$  nm Excimer-Laser, 15 Akkumulationen, 25 °C)

Gegenwart von Thiophenol –, lassen aber aufgrund der schwachen Intensität der Signale keine eindeutigen Aussagen zu.

Eine thermische oder photochemische Homolyse von Thiolen führt zur gleichzeitigen Bildung von Thiylradikalen und H-Radikalen (3) $^1$ . Prinzipiell ist daher auch eine Reaktion von RSH[Co(dm $g$ ) $_2$ py] mit H-Radikalen zu **1g** über die Bildung von [Co $^I$ (Hdm $g$ )(dm $g$ )py] zu berücksichtigen (4).



Während der polychromatischen Bestrahlung von Thiophenol ( $\lambda_{\text{irr}} > 250$  nm) wurde eine Wasserstoffentwicklung gaschromatographisch nachgewiesen. Die Bildung



**Abb. 6** Akkumulierte Signale der Blitzphotolyse von **1b** in Gegenwart von PhSH bei verschiedenen Wellenlängen; **A**: 360 nm, 160 Meßpunkte; **B**: 450 nm, 700 Meßpunkte; **C**: 800 nm, 700 Meßpunkte;  $5 \cdot 10^{-5}$  mol l $^{-1}$  **1b**,  $5 \cdot 10^{-4}$  mol l $^{-1}$  PhSH,  $\lambda_{\text{irr}} = 308$  nm Excimer-Laser, 15 Akkumulationen, 25 °C, Argonatmosphäre, Methylenchlorid)

**Tab. 2** Charakterisierung der Transienten nach der Laserblitz-photolyse von **1b** in Gegenwart von Thiophenol (vgl. Abb. 6)

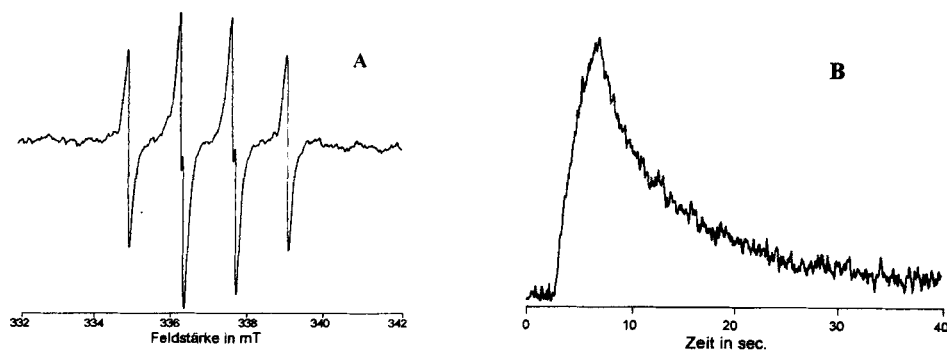
Zeitbereich $\mu\text{s}$	Absorption nm	$\tau_{1/2}$ $\mu\text{s}$	Zuordnung
< 0.01	–	–	$\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$
0–1	360–450	< 1	$\text{RS}^\cdot$
2–5	360–800	~ 1	$[\text{HCo}(\text{dmg})_2\text{py}]$

von Diphenyldisulfid als Rekombinationsprodukt der Thiylradikale [11,13] konnte mittels HPLC verfolgt werden. Ein direkter UV/VIS-spektroskopischer Nachweis der dabei entstehenden Thiylradikale gelang nicht; jedoch konnte das entsprechende Spinaddukt mit 5,5-Dimethylpyrrolidin-N-oxid (DMPO) ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Abb. 7 A). In sehr guter Übereinstimmung mit Angaben aus der Literatur (*p*-ClPhS $^\cdot$ :  $\tau_{1/2} = 3.3$  s, *p*-CH $_3$ OPhS $^\cdot$ :  $\tau_{1/2} = 1.7$  s) [13] unterliegen diese Spinaddukte einem raschen thermischen Zerfall ( $\tau_{1/2} = 4.1$  s) (Abb. 7 B). Die Kopplungskonstante ( $a_N = 1.26$  mT) liegt ebenfalls im Bereich vergleichbarer DMPO-Addukte mit Thiylradikalen ( $a_N(\textit{p}\text{-ClPhS}^\cdot) = 1.36$  mT,  $a_N(\textit{p}\text{-CH}_3\text{OPhS}^\cdot) = 1.33$  mT). Spinaddukte von H-Radikalen konnten unter unseren experimentellen Bedingungen nicht gefunden werden.

Diese Hinweise auf einen möglichen radikalischen Reaktionsweg zur Bildung von  $[\text{HCo}(\text{dmg})_2\text{py}]$  (**1g**) halten jedoch kinetischen Betrachtungen nicht stand: Selbst bei einer relativ geringen Geschwindigkeitskonstante für eine H-Abstraktion durch das Lösungsmittelsystem stellt die Reaktion mit dem Katalysator bei Konzentrationen um  $10^{-3}$  mol l $^{-1}$  keine nennenswerte Konkurrenzreaktion mehr dar und kann daher nahezu ausgeschlossen werden. Daher wurde nach anderen experimentellen Möglichkeiten gesucht, die einen radikalischen Re-

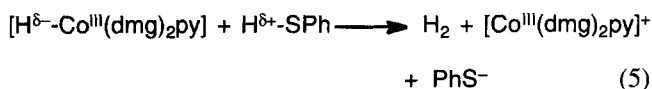
aktionsweg gemäß (4) zweifelsfrei ausschließen lassen. Als effiziente Quelle für H-Atome in nichtwässrigen Lösungen ist Tetrabutylzinnhydrid  $[\text{HSn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]$  bekannt; diese Verbindung liefert bei kurzweiliger photochemischer Anregung Wasserstoffradikale, die über die ESR-Signale von Spinaddukten mit  $\alpha$ -Phenyl-*N*-*t*-butylnitron (PBN) und DMPO nachgewiesen werden konnten [15]. Der UV/VIS-spektroskopische Nachweis der Bildung von **1g**, der – um Nebenreaktionen mit Thiylradikalen oder Disulfid auszuschließen – mit photolytisch aus **1a** erzeugtem  $[\text{Co}(\text{dmg})_2\text{py}]$  und  $[\text{HSn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]$  bei monochromatischer Anregung ( $\lambda_{\text{irr}} = 254$  nm) durchgeführt wurde, führte weder nach Akkumulation oder mittels differenzspektroskopischer Methoden zur Bestätigung der Bildung von **1g**, so daß die Erzeugung eines Hydrid-Intermediates über eine Reaktion mit H-Radikalen ausgeschlossen werden kann. Die Reaktion von frisch präpariertem **1g** mit Thiophenol (Schema 1, C) führt unter Lichtausschluß unter Argon zur augenblicklichen Entfärbung der tiefvioletten Lösung, in Verbindung mit einer starken Gasentwicklung. Das dabei gebildete Produkt konnte als **1b** charakterisiert und das entstehende Gas gaschromatographisch als Wasserstoff identifiziert werden.

UV/VIS-spektroskopisch zeigt sich ein sehr schneller Abbau der Absorptionsbanden von **1g** und darauf ein langsamer ( $k_{1,\text{Ordnung}} = 4,0 \cdot 10^{-4} \pm 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) Aufbau der PhS $^- \rightarrow \text{Co}^{3+}$ -LMCT- und Ligandenfeldabsorptionen von **1b**. Die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von **1b** liegt im Bereich der Werte für die Reaktion von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_2\text{py}]$  mit PhSH ( $k_{1,\text{Ordnung}} = 2,05 \cdot 10^{-4} \pm 8 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , vgl. Abb. 2). Der schnelle Abbau der Absorptionsbanden von **1g** in Verbindung mit einer starken Wasserstoffentwicklung bestätigt die für eine photokatalytische H $_2$ -Erzeugung erforderliche schnelle Synproportionierung von hydridischem und protischem Wasserstoff (5).

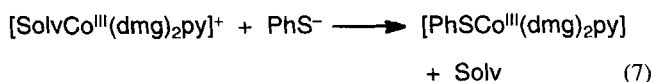


**Abb. 7** ESR-Spektrum (A) und thermischer Zerfall (B) des Spinadduktes von DMPO mit PhS-Radikalen während der polychromatischen Bestrahlung von Thiophenol bei  $\lambda_{\text{irr}} > 250$  nm in Acetonitril (thermischer Zerfall nach Beendigung der Bestrahlung; Messung bei 335.84 mT).

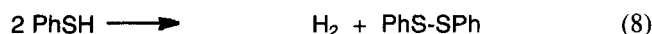
<sup>1)</sup> Die Disproportionierung von Thiophenol zu Diphenyldisulfid und Wasserstoff ist eine endothermische Reaktion ( $\Delta G^\circ = 35,7$  kcal mol $^{-1}$ )



Die dabei entstandene freie Koordinationsstelle wird zunächst über eine Solvens-Koordination abgesättigt (6). Da oktaedrische Cobalt(III)-Komplexe gegenüber Substitutionsreaktionen kinetisch gehemmt sind, erfolgt die Koordination von Thiolat erwartungsgemäß langsam (7).



Die kinetisch gehemmte Rückbildung von **1b** (7) wird neben den niedrigen Photolysequantenausbeuten für **1b** ( $\Phi_{366\text{ nm}} \approx 5 \cdot 10^{-3}$ ) als weitere wesentliche Ursache für die relativ geringe Effizienz des beschriebenen photokatalytischen Systems angesehen. Im Verlauf der polychromatischen Bestrahlung ( $\lambda_{\text{irr}} > 250\text{ nm}$ ) wird ein Teil des entstehenden Wasserstoffs durch die kurzweilige Anregung im Bereich der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Thiols erzeugt [16] (8)



In Gegenwart der Cobalt(III)-Chelate **1a**, **2a** bzw. **3a**, aus denen photochemisch die katalytisch aktiven Cobalt(II)-Spezies gebildet werden, wird eine Steigerung der erzeugten Wasserstoffmenge bis zu 142% beobachtet (Tabelle 3). Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß bedingt durch die geringen Quantenausbeuten der Cobaltchelate tatsächlich nur maximal 1/100 der Gesamtmenge an eigentlichem Katalysator innerhalb des photokatalytischen Zyklus wirksam wird, werden Zyklenzahlen von  $\text{TO}_{\Phi} = 189\text{ h}^{-1}$  (**2a**) erreicht. Dabei zeigt sich in Abhängigkeit vom Chelatliganden ein deutlicher Einfluß der  $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$ -Redoxpotentiale auf die gebildete Wasserstoffmenge in der Reihenfolge  $\text{salen}(\mathbf{2a}) > \text{salphen}(\mathbf{3a}) > \text{dmg}(\mathbf{1a})$ . Zu Vergleichszwecken durchgeführte Untersuchungen an Tetraazaannulen-, und *N,N'*-Alkylen- bzw. *N,N'*-Arylen-bis-(3-aminomethylenpentandion-2,4)-cobalt(III)-Chelaten ergaben Cyclenzahlen zwischen  $45\text{ h}^{-1}$  und  $178\text{ h}^{-1}$  ( $\text{TO}_{\Phi}$  für  $\Phi \approx 10^{-2}$ ).

Die Variation der Katalysatorkonzentration bei polychromatischer Bestrahlung ( $\lambda_{\text{irr}} > 250\text{ nm}$ ) in einem 500 ml Photoreaktor führte gleichfalls zu einem deutlichen Einfluß auf die gebildete Wasserstoffmenge. Die optimale Konzentration betrug unter diesen Bedingungen etwa  $4 \cdot 10^{-3}\text{ mol } \mathbf{1b}$ . Bei einer weiteren Erhöhung der Katalysatorkonzentration verstärkt sich der innere

Filtereffekt durch die Eigenabsorption des Katalysators und die  $\text{H}_2$ -Bildung sinkt.

In Gegenwart von Sauerstoff konnte kein photokatalytischer Effekt beobachtet werden. Sauerstoff führt zur irreversiblen Oxidation der Cobalt(II)-Intermediate in Verbindung mit einer thermisch katalysierten Bildung von Diphenyldisulfid und Wasser [17].

Im Unterschied zu den aus der Literatur bekannten Ergebnissen zur photochemischen Wasserstoffbildung aus Thiolen bei polychromatischer Bestrahlung in reinem Acetonitril konnten wir unter vergleichbaren Bestrahlungsbedingungen nur Spuren an Wasserstoff gaschromatographisch nachweisen. Der Übergang zu Suspensionen (durch Substitution des Lösungsmittels Acetonitril durch Wasser) führte jedoch unter gleichen Bestrahlungsbedingungen zu einer beträchtlichen Steigerung der Wasserstoffmenge, die volumetrisch erfaßt werden konnte.

Bei polychromatischer Bestrahlung ( $\lambda_{\text{irr}} > 250\text{ nm}$ ) in Abwesenheit von Katalysatoren wird über eine Anregung der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Thiols [17] ein bestimmtes Volumen an  $\text{H}_2$  erzeugt; die Zugabe von **1b** bewirkt unter den gleichen Bedingungen eine beträchtliche Zunahme der Wasserstoffbildung. Der Übergang zu einer polychromatischen Anregung im Bereich der  $\text{PhS}^- \rightarrow \text{Co}^{3+}$ -LMCT-Absorption von **1b** ( $\lambda_{\text{irr}} > 300\text{ nm}$ ) führte jedoch nicht, wie erwartet, zu vergleichbaren Mengen an  $\text{H}_2$ , sondern vielmehr konnten nur Spuren von Wasserstoff gaschromatographisch nachgewiesen werden (Tabelle 4). Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den Angaben von *Nozaki* [3]. Daher wurden weiterführende Untersuchungen mit wahlweise mono- und polychromatischer Bestrahlung im Bereich des Absorptionsmaximum der  $\text{PhS}^- \rightarrow \text{Co}^{3+}$ -LMCT-Bande von **1b** ( $\lambda_{\text{max}} = 365\text{ nm}$ ) vorgenommen. Dabei wurde bei polychromatischer Bestrahlung ( $\lambda_{\text{irr}} > 300\text{ nm}$ , Steilkantenfilter) eine Zunahme der Wasserstoffentwicklung beobachtet. Beim Übergang zu monochromatischer Bestrahlung ( $\lambda_{\text{irr}} = 365\text{ nm}$ , Gittermonochromator) konnten nur noch Spuren an Wasserstoff nachgewiesen werden, während bei einer Kombination von Gitter ( $\lambda_{\text{irr}} = 365\text{ nm}$ ) mit Steilkantenfilter ( $\lambda_{\text{irr}} > 300\text{ nm}$ ) keine Wasserstoffbildung auftrat.

Wegen der geringen Photolysequantenausbeuten von **1b** ( $\Phi_{366} \approx 5 \cdot 10^{-3}$ ) wurde bis zu 24 h bestrahlt, und es wurden Versuchsbedingungen gewählt, die den gaschromatographischen Spurennachweis von Wasserstoff ermöglichten. Aus dem Ergebnis dieser Experimente folgt, daß bei eindeutig monochromatischer Bestrahlung (Kombination Gittermonochromator –  $\lambda_{\text{irr}} = 365\text{ nm}$  – mit Steilkantenfilter –  $\lambda_{\text{irr}} > 300\text{ nm}$  – zum sicheren Ausschluß der 1. oder 2. harmonischen Frequenz des Monochromators, die zur Verfälschung der Ergebnisse durch direkte Anregung der kurzweiligen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Thiole führen kann) keine Wasserstoffent-

**Tab. 3** Abhängigkeit der photokatalytisch erzeugten Wasserstoffmenge vom eingesetzten Katalysator ( $2 \cdot 10^{-5}$  mol Katalysator, 0.5 ml PhSH, 1 ml Wasser,  $\lambda_{\text{irr}} > 250$  nm (X-HBO 200 W), 1 cm Quarzküvette, 20 °C, Argonatmosphäre)

Kat.	$V(\text{H}_2)$ Gesamt ml	$V(\text{H}_2)$ Exzeß ml h <sup>-1</sup>	$n(\text{H}_2)$ Exzeß mol h <sup>-1</sup>	Steigerung (%) <sup>a)</sup>	TO h <sup>-1</sup>	TO ( $\Phi$ ) <sup>b)</sup> h <sup>-1</sup>	Potential Co <sup>2+</sup> /Co <sup>+</sup> V	Potential Co <sup>3+</sup> /Co <sup>2+</sup> V
a)	0.60	–	–	–	–	–	–	–
<b>1a</b>	0.90	0.30	$1.34 \times 10^{-5}$	50	0.67	67	-1.142	-0.069
<b>2a</b>	1.45	0.85	$3.79 \times 10^{-5}$	142	1.89	189	-1.402	-0.108
<b>3a</b>	1.05	0.45	$2.01 \times 10^{-5}$	75	1.00	100	-1.252	-0.161

a) ohne Katalysatorzusatz entspricht 100%

b) TO unter Voraussetzung, daß Photolysequantenausbeute  $\Phi \approx 10^{-2}$  beträgt

**Tab. 4** Wellenlängenabhängigkeit der photokatalytischen Wasserstoffproduktion aus Thiophenol in Gegenwart von **1b** ( $2,7 \cdot 10^{-4}$  mol **1b**,  $5,3 \cdot 10^{-3}$  mol PhSH, 1 ml Wasser, 24h 150 W X-HBO, 1 cm Quarzküvette, 20 °C)

Filtercharakteristik	Kat.	$V(\text{H}_2)$ (ml d <sup>-1</sup> )
$\lambda_{\text{irr}} > 250$ nm (ohne Filter)	–	14,4
$\lambda_{\text{irr}} > 250$ nm (ohne Filter)	<b>1b</b>	21,6
$\lambda_{\text{irr}} > 300$ nm ( $D_{50\%} = 310$ nm)	<b>1b</b>	5,3
$\lambda_{\text{irr}} > 300$ nm ( $D_{50\%} = 319$ nm)	<b>1b</b>	Spuren

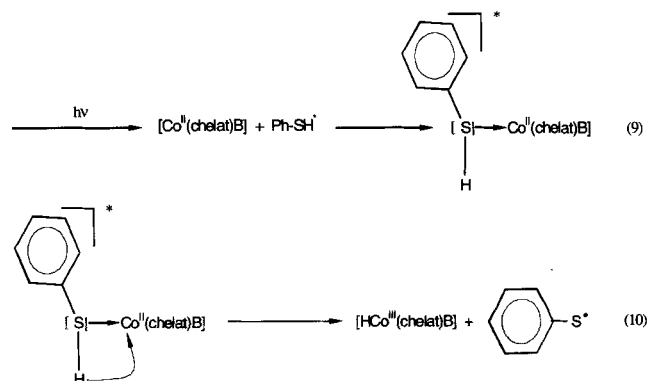
wicklung bei photochemischer Anregung im Bereich des  $\text{PhS}^- \rightarrow \text{Co}^{3+}$ -LMCT-Übergangs von **1b** erfolgt ( $\lambda_{\text{max}} = 365$  nm).

Diese Ergebnisse stehen nicht nur im Widerspruch zu Befunden von Nozaki [3], sondern auch zur beobachteten Regenerierung der  $\text{PhS}^- \rightarrow \text{Co}^{3+}$ -LMCT-Absorption nach erfolgter Photolyse von **1b** in Gegenwart von Thiophenol. Hierbei sollte – in Analogie zu der von Schrauzer beschriebenen Reaktion von  $[\text{Co}(\text{dmg})_2\text{py}]_2$  mit Thiophenol [10] – gleichfalls eine äquimolare Wasserstoffentwicklung auftreten. Unsere Kontrollexperimente ergaben jedoch, daß eine thermische Umsetzung von  $[\text{Co}(\text{dmg})_2\text{py}]_2$  mit dem entsprechenden Thiol zu den thiolatkoordinierten Verbindungen **1b–1f** lediglich zu einer nichtstöchiometrischen Bildung von Wasserstoff führt, während die Reaktion von **1g** und Thiophenol zu **1b** zweifelsfrei stöchiometrisch unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung abläuft (Schema 1, C). Auch diese Befunde sprechen gegen eine Beteiligung von H<sup>•</sup>-Radikalen am photokatalytischen Zyklus und eher für eine Beteiligung von Hydridintermediaten (**1g**).

Als weitere Ursache für die gefundene Wasserstoffbildung ist eine katalysierte Photolyse von Thiophenol bzw. anderen Thiolen nicht auszuschließen (9), (10). Als Katalysatoren wirken die photochemisch erzeugten, koordinativ ungesättigten Cobalt(II)-Komplexe, die in koordinative Wechselwirkung mit elektronisch angeregtem PhSH treten (9). Infolge der  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung von PhSH wird die Polarität der S-H-Bindung vermin-

dert und damit deren Säurestärke verringert, so daß eine S-Koordination von undissoziiertem PhSH ermöglicht wird, wobei zusätzliche  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Ligand und Zentralion diesen Koordinationstyp begünstigen. Dabei erfolgt dann eine intramolekulare H-Übertragung unter Bildung von  $[\text{HCo}(\text{chelate})\text{B}]$  (**1g**) (10), und der auf diese Weise gebildete Hydrido-Komplex vermag mit überschüssigem Thiol thermisch gemäß (5) unter Wasserstoffbildung zu reagieren.

Sowohl die vorliegenden Ergebnisse aus der Literatur [3] als auch unsere experimentellen Befunde sind in Übereinstimmung mit einer Wasserstoffbildung über eine katalysierte Photolyse von Thiolen (9), (10): Die Wellenlängenabhängigkeit der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung bestätigt, daß eine Wasserstoffproduktion nur bei kurzweiliger Anregung ( $\lambda_{\text{irr}} < 310$  nm) erfolgt, d.h. einem Anregungsgebiet, das der Energie der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Thiole entspricht. In Abwesenheit der Cobalt(III)-Komplexe **1**, **2** bzw. **3** erfolgt ausschließlich stöchiometrische, aber keine katalytische Wasserstoffbildung. Bei kurzweiliger Anregung des Gesamtsystems ( $\lambda_{\text{irr}} = 308$  nm, Laser) wurden Hinweise auf die Bildung des Hydridintermediates **1g** gefunden, während bei längerweiliger ( $\lambda_{\text{irr}} = 355$  nm, Laser) Anregung eine Hydridkomplexbildung ausgeschlossen werden konnte. Insofern sprechen alle experimentellen Ergebnisse für eine durch photochemisch erzeugte, koordinativ ungesättigte Cobalt(II)-Komplexe katalysier-





te Photolyse von Thiolen zu Wasserstoff und den entsprechenden Disulfiden, wobei intermediär gebildeten Hydridocobalt(III)-Komplexen eine wichtige Schlüsselrolle zukommt.

Herrn Prof. Dr. K. Schaffner (MPI für Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr) und Herrn Prof. Dr. O. Brede (MPI für Strahlenchemie, Außenstelle Leipzig) danken wir für die Möglichkeit der Durchführung von kurzzeitspektroskopischen Untersuchungen und Herrn Prof. Dr. R. Kirmse (Universität Leipzig) für die Unterstützung bei ESR-spektroskopischen Messungen. Unser Dank gilt dem „Bundesministerium für Forschung und Technologie“ für die großzügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Untersuchungen.

## Beschreibung der Versuche

### Darstellung der Cobaltkomplexe (1a–1g, 2a, 2b, 3a, 3b):

Die Darstellung, Reinigung und Charakterisierung der Komplexverbindungen erfolgte wie unter [1] angegeben; die Synthese von Hydrido-bis(dimethylglyoximato)pyridin-cobalt(III) (**1g**) erfolgte unter streng anaeroben Bedingungen in Anlehnung an Literaturvorschriften [21].

### Messungen

Alle photochemischen bzw. spektroskopischen Untersuchungen wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, in mit Argon gesättigten, spektroskopisch reinen Lösungsmitteln (MERCK, UVASOL) bei Raumtemperatur in 1 cm Quarzküvetten durchgeführt. Als Lichtquelle für die Ermittlung der Quantenausbeuten wurde eine 120 W Hg-Lampe (LTi A1020, AMKO) und ein Gittermonochromator (LTi 01–001, AMKO) genutzt. Die Ermittlung der Lichtintensitäten erfolgte im Bereich von 254 nm–436 nm mittels Tris(oxalato)ferrat(III) nach *Hatchard* und *Parker* [22] und oberhalb 436 nm mit einer Aktinometerfarbstofflösung (Actinochrome N 475/610, AMKO). Die Quantenausbeuten werden als Anfangsquantenausbeuten angegeben und durch Extrapolation der integrativen Quantenausbeuten nach  $y = 0$  berechnet. Die Ergebnisse der Messungen der Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeuten von **1a** sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Die UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem Spektralphotometer der Fa. VARIAN (CARY 3) ausgeführt. Für die HPLC Untersuchungen wurde eine 12 cm RP-18 Säule (GYNKOTEK) und eine Eluentenzusammensetzung von 80% Acetonitril, 20% Wasser bei 20 °C eingesetzt. Die Messungen wurden bei einer Fließgeschwindigkeit von 850  $\mu\text{l min}^{-1}$  durchgeführt, und die Detektion erfolgte mittels UV-Detektor (GYNKOTEK) bei 250 nm und 355 nm. Stationäre Photolyseexperimente erfolgten mit einem 150 W Xe-Strahler (AMKO) unter Anwendung eines 300 nm-Steilkantenfilters. Spintrapping-Experimente wurden ESR-spektroskopisch (ESP 300E, BRUKER) verfolgt. NMR-Spektren wurden mit einem 400 MHz-Gerät „Unity“ der Firma VARIAN bei 299 K und IR-Spektren mit dem IR-Spektrometer M 80 (CARL ZEISS) in KBr-Preßlingen im Bereich von 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen.

Für die Berechnung der Elementaranalysen, Molmassen, Photolysequantenausbeuten, Berechnung von Differenz-

spektren, Lichtintensitäten (Aktinometrie), Auswertung von Mischungsspektren, Regression, kinetischen Berechnungen und die Ermittlung von Standardabweichungen wurde ein spezielles Computerprogramm CHEMRECH 3.0 in der Programmiersprache Turbobasic entwickelt (bei K. Ritter erhältlich).

Die kurzzeitspektroskopischen Messungen im Nanosekundenbereich erfolgten nach sorgfältiger Spülung mit Stickstoff in einer 0.33 cm Durchflußküvette (10  $\text{ml min}^{-1}$ , Raumtemperatur) aus Quarzglas. Die photochemische Anregung erfolgte über einen Nd-YAG Laser ( $\lambda_{\text{irr}} = 355 \text{ nm}$ , 3. harmonische Interferenz, 30 mJ Ausgangsleistung). Zur Bestimmung der optischen Änderungen im UV/VIS-Bereich wurde als Meßlichtquelle ein 150 W XBO-Strahler mit vorgeschaltetem 300 nm Steilkantenfilter und als Detektor ein Photomultiplier verwendet. Die Auswertung der oszillographischen Daten erfolgte über eine GPIB-Verbindung mit einem speziellen PC-Programm.

Die kurzzeitspektroskopischen Messungen im Mikrosekundenbereich wurden in Methylenchlorid mit  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  **1a** bzw. **1b** in Gegenwart von  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  PhSH durchgeführt. Alle Lösungen wurden mittels „Freeze-Melt-Pump“-Technik entgast. Dieser Vorgang wurde insgesamt dreimal wiederholt. Anschließend wurde ein Überdruck ( $p = 1.5 \text{ bar}$ ) an Argon angelegt. Die Messungen wurden in einer 1 cm Durchflußküvette aus Quarzglas bei Raumtemperatur durchgeführt. Über ein Magnetventil wurde nach jeder Messung die Küvette mit unbestrahlter Lösung gefüllt. Die photochemische Anregung erfolgte über einen Excimer-Laser EMG 120 ( $\lambda_{\text{irr}} = 308 \text{ nm}$ , 100 mJ, LAMBDA-PHYSICS). Zur Bestimmung der optischen Änderungen im UV/VIS-Bereich wurde als Meßlichtquelle ein 150 W W/1 XBO-Strahler (OSRAM) und als Detektor ein Photomultiplier PMT R955 (HAMAMADSU) verwendet. Die Auswertung der Meßdaten erfolgte mittels Oszillographen (GOLD BIOMATION 4500) und PC. Die bei den Beobachtungswellenlängen 360 nm, 450 nm und 800 nm erhaltenen Datensätze wurden jeweils 15 mal akkumuliert.

### Untersuchungen zur katalytischen Wasserstoffherzeugung

Für die stationären Photolyseexperimente bei polychromatischer Bestrahlung wurde ein 200 W X-HBO-Strahler (AMKO) als Lichtquelle verwendet. Die Messungen erfolgten in einem Mikroreaktor aus Quarzglas mit einer Schichtdicke von 1 cm (HELLMA). Die Lösungen wurden durch mehrfaches wechselndes Anlegen von Vakuum und Argon entgast („Schlenk-Technik“). Die Bestrahlung erfolgte polychromatisch ( $\lambda_{\text{irr}} > 250 \text{ nm}$ ) bzw. mit einem 300 nm Steilkantenfilter unter Nutzung eines IR-Filters. Die erzeugte Gasmenge wurde volumetrisch nach manuellem Niveaugleich vor jeder Messung bestimmt, und das gebildete Gas wurde gaschromatographisch analysiert.

Die Untersuchungen zur Konzentrationsabhängigkeit der gebildeten Wasserstoffmenge vom Katalysator erfolgte in einem 500 ml Photoreaktor (180 W Hg-Tauchlampe TQ180, HERAEUS). Dazu wurden 250 ml Wasser 30 min. im Argonstrom im Photoreaktor umgewälzt und bei eingeschalteter Strahlungsquelle auf 35 °C temperiert. Erst nach erfolgtem Temperaturlausgleich wurden 0.1 mol Thiophenol und die entsprechenden Mengen **1a** bzw. **1b** im Argonstrom zugegeben, wobei die Reaktortemperatur kontinuierlich kontrolliert wurde. Die quantitative Gasanalytik erfolgte wie angegeben.

*Gaschromatographische Messungen*

Die gaschromatographischen Messungen zur Wasserstoffbestimmung wurden an einem Gaschromatographen HP SERIES II 5890" (HEWLETT PACKARD) durchgeführt. Zur Gasanalytik wurde eine mit Molsieb 4A gepackte 25 m FUSED SILICA-Säule bei einem Säulendruck von 4–6 psi verwendet. Als Trägergas kam Stickstoff zur Anwendung. Die Ofentemperatur betrug 40 °C. Sowohl Injektor als auch Wärmeleitfähigkeitsdetektor wurden auf 50 °C temperiert. Die Probenaufgabe erfolgte mit einer gasdichten 50 µl-Dosierspritze. Vor jeder Messung wurde eine Blindprobe auf Wasserstoff und eine Kalibrierung mit Wasserstoff vorgenommen.

Die quantitative Eichung für die erforderliche Wasserstoffanalytik führte unter folgenden Bedingungen zu gut reproduzierbaren Ergebnissen: Eine gasdichte Spritze wurde über ein Septum 10 mal mit H<sub>2</sub> gespült, das Gas bei der Überführung zum Injektor langsam ausgestoßen und bei Erreichen des gewünschten Volumens wurde innerhalb von 1–2 Sekunden die Probe aufgegeben. Die Dosierspritze wurde nach Start 5 Sekunden im Injektor belassen und bei jeder Probenaufgabe die Temperatur gemessen. Für jeden Meßpunkt wurden mindestens 3 Werte ermittelt. Das Ergebnis ist unter diesen Bedingungen maximal mit 3 bis 5% Fehler behaftet, und es wird eine gut reproduzierbare Kalibriergerade ( $r = 0.999$ ) erhalten.

*ESR-Spintrapping-Untersuchungen*

Zum Nachweis von Azidylradikalen wurde Nitrosodurool (ND) als Spintrapping-Reagens verwendet, und für H- bzw. Thiylradikale kam 5,5-Dimethylpyrrolidin-*N*-oxid (DMPO) zur Anwendung. Die Spinaddukte wurden durch 30 min. polychromatische Bestrahlung mit einem 200 W X-HBO-Strahler (AMKO) in einer 1 cm Inertgasküvette aus Quarz (HELLMA) nach dem Mischen von 0.02 mol l<sup>-1</sup> Komplex mit 0,02 mol l<sup>-1</sup> Spintrap im jeweiligen Lösungsmittel unter inerten Bedingungen erhalten. Für die ESR-spektroskopischen Messungen wurde die Lösung in ein entsprechendes Quarzröhrchen überführt.

Für den Nachweis der kurzlebigen Thiylradikale bei der Photolyse von Thiophenol wurde ein ERS 300 (CARL ZEISS) genutzt. DMPO wurde als Spintrapping-Reagens verwendet. Dazu wurden 0.1 ml PhSH mit einer kleinen Spatelspitze DMPO (stark hygroskopisch) bzw. zusätzlich 5–10 mg Komplex in ein Quarzröhrchen gegeben. Diese Mischung wurde in 0,2 ml Methylenchlorid gelöst und ca. 10 min. mit Argon gespült. Anschließend wurde das Röhrchen abgeschmolzen. Die Erzeugung der kurzlebigen Spinaddukte erfolgte mit einem 500 W X-HBO-Strahler im Resonator, um eine gleichzeitige Spektrenaufnahme zu gewährleisten.

**Literatur**

- [1] H. Hennig, K. Ritter, J. Prakt. Chem. **337** (1995) 125
- [2] H. Hennig, L. Weber, D. Rehorek, Adv. Chem. Ser. **238** (1993) 351
- [3] a) S. Oishi, K. Nozaki, Chem. Lett. **1979**, 549, b) M. Kijima, K. Miyamori, T. Sato, J. Org. Chem. **53** (1988) 4148, c) M. Kijima, K. Miyamori, T. Nakamura, T. Sato, Bull. Chem. Soc. Jpn. **63** (1990) 2549

- [4] s. z.B. M. Grätzel (Ed.), Energy Resources through Photochemistry and Catalysis: Academic Press, New York, 1983
- [5] A. G. Mjkonkij, T. W. Wasjanina, M. B. Rozenkevich, Kinet. Katal. **29** (1988) 542
- [6] M. B. Rozenkevich, J. A. Sakharovsky, Int. J. Hydrogen Energy **14** (1989) 431; N. L. Gololobova, M. B. Rozenkevich, Otkrytiya Izobretenija **47** (1991) 82
- [7] A. G. Mjkonky, E. W. Machonina, M. B. Rozenkevich, A. T. Falkengov, W. S. Perwov, Chimia Visoky Energy **23** (1989) 257
- [8] I. I. Creaser, A. Hammershøi, A. Launikonis, A. W.-H. Mau, A. M. Sargeson, W. H. F. Sasse, Photochem. Photobiol. **49** (1989) 19
- [9] K. Ortigosa, G. A. Shagisultanova, Koord. Khim. **12** (1986) 336
- [10] G. N. Schrauzer, R. J. Windgassen, J. Am. Chem. Soc. **89** (1967) 3607
- [11] R. Geyer, K. G. Häusler, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **64** (1970) 365, G. V. Lamoureux, G. M. Whitesides, J. Org. Chem. **58** (1993) 633, P. S. Surdhar, D. A. Armstrong, J. Phys. Chem. **91** (1987) 6532
- [12] W. Mörke, A. Jezierski, H. Singer, Z. Chem. **19** (1979) 147
- [13] O. Ito, M. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Jpn. **57** (1984) 1745
- [14] D. J. Nelson, R. L. Petersen, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, **1977**, 2005
- [15] E. G. Janzen, B. J. Blackburn, J. Am. Chem. Soc. **91** (1969) 4481, E. G. Janzen, J. I.-P. Liu, J. Mag. Resonance **9** (1973) 513, E. G. Janzen, R. V. Shetty, S. M. Kunanec, Can. J. Chem. **59** (1981) 756
- [16] L. Bridges, G. L. Hemphill, J. M. White, J. Phys. Chem. **76** (1972) 2668
- [17] T. Buck, H. Bohlen, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, A. Andreev, J. Mol. Cat. **79** (1993) 253
- [18] R. H. Crabtree, Acc. Chem. Res. **23** (1990) 95
- [19] H. Hennig, K. Ritter, wird demnächst veröffentlicht
- [20] s.z.B. J. Halpern, Acc. Chem. Res. **15** (1982) 238, M. D. Johnson, Acc. Chem. Res. **16** (1983) 343
- [21] G. Navon, N. Sutin, Inorg. Chem. **13** (1974) 2159
- [22] D. G. Hatchard, C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. **A235** (1956) 518
- [23] S. K. Weit, G. Ferraudi, P. A. Grutsch, C. Kotal, Coord. Chem. Rev. **128** (1993) 225
- [24] G. N. Schrauzer, R. J. Holland, J. Am. Chem. Soc. **93** (1971) 1505
- [25] R. R. Gagné, C. A. Koval, G. C. Lisensky, Inorg. Chem. **19** (1980) 2854

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. H. Hennig  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig  
 Talstraße 35  
 D-04103 Leipzig, Germany