

Wasserphotolyse mit Hilfe von funktionellen Tris-(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-Komplexen**

W. Nußbaumer, H. Gruber und G. F. Greber*

Institut für Chemische Technologie organischer Stoffe, Technische Universität
Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 7. September 1986. Angenommen 14. Januar 1987)

Water Photolysis Using Functional Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) Complexes

19 Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) complexes with functional groups were synthesized and investigated as sensitizers in photochemical hydrogen production by visible light with the four component system $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, methylviologen, ethylenediaminetetraacetic acid and colloidal platinum ruthenium-bipyridine complexes with electron accepting groups, e.g. halogen or carboxylate were found to be most effective in hydrogen generation.

(*Keywords: Water photolysis; Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) complexes with functional groups; Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) complexes as sensitizers*)

Einleitung

Katalysatorsysteme zur photolytischen Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff sind Gegenstand intensiver Forschung [1—6]; am besten untersucht ist das wäßrige System Tris-(2,2'-bipyridin)ruthenium, Methylviologen, Triethanolamin bzw. Ethylendiamintetraessigsäure und Edelmetallkatalysator [7—11], das allerdings nur für kurze Zeit aktiv ist, da durch Nebenreaktionen während der Bestrahlung insbesondere das Methylviologen reduziert wird [10, 12]. Aus praktischer Sicht kommt erschwerend hinzu, daß die teuren Edelmetalle aus den wäßrigen Katalysatorlösungen nur sehr schwer rückgewinnbar sind. Durch Immobilisierung des Ruthenium-Komplexes [13—18] und/oder des Methylviologens [19—22] an polymeren Trägern ist dieses Problem

** Herrn Prof. Dr. mult. *Viktor Gutmann* zum 65. Geburtstag gewidmet.

zwar prinzipiell lösbar, allerdings auf Kosten eines drastischen Aktivitätsverlustes bezüglich der Wasserstoffproduktionsrate im Vergleich zum analogen nichtimmobilisierten System. Verantwortlich hierfür dürften entweder sterische oder elektronische Effekte sein, die durch die Art der Bindungen verursacht werden, die den Bipyridin-Liganden mit dem Träger verknüpfen. Weitere Immobilisierungsversuche sind daher nur dann sinnvoll, wenn man Liganden mit reaktiven Gruppen findet, die einerseits keinen oder einen positiven Einfluß auf das photo- und elektrochemische Verhalten der Ruthenium-Komplexe ausüben und andererseits ihre kovalente Immobilisierung an polymeren Trägern — gegebenenfalls über Spacer — ermöglichen. Aus diesem Grund haben wir zunächst eine Reihe neuer gemischter Ruthenium-Komplexe (**1—16**) mit direkt am Bipyridin-Rest gebundenen elektronenanziehenden bzw. elektronenschiebenden Substituenten hergestellt und im oben genannten Katalysatorsystem auf ihre Fähigkeit zur Wasserstoffproduktion untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

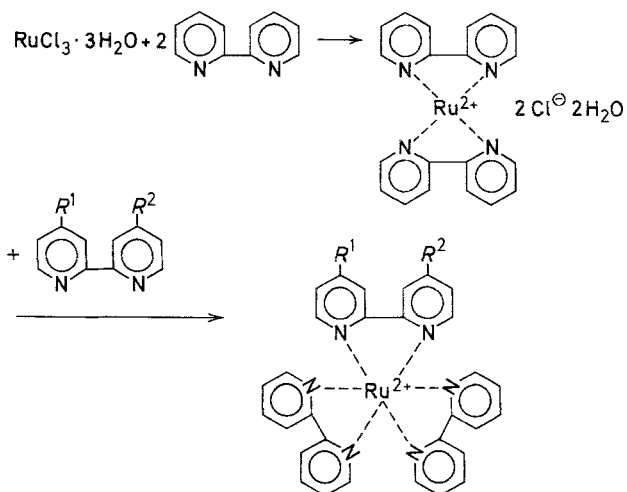
Aus *cis*-Dichloro-bis-(2,2'-bipyridin)ruthenium und Bipyridin-Derivaten haben wir gemäß Schema 1 die Komplexe **1—16** hergestellt. Aus 1 mol Rutheniumchlorid und 3 mol 4,4'-Dichlor-2,2'-bipyridin entstand außerdem sowohl der symmetrische Tris-(4,4'-dichlor-2,2'-bipyridinium)-ruthenium-(II)-Komplex (**14**) als auch der entsprechende Bis-Komplex (**15**), der mit 2,2'-Bipyridin zum asymmetrischen Tris-Komplex (**16**) reagiert (vgl. Schema 2).

Die Untersuchung der Komplexe **1** bis **16** im Hinblick auf ihre Wasserstoffproduktionsrate im oben genannten Katalysatorsystem (vgl. Tabelle 1) ergab, daß elektronenabziehende Gruppen (z. B. COOR, Cl) aktivierend, elektronenschiebende Gruppen (z. B. NH₂, OCH₃) dagegen desaktivierend wirken. Dieses Ergebnis stimmt mit der Erwartung überein, da es sich bei dem Übergang der Komplexe in den angeregten Zustand um einen „metal to ligand charge transfer“-Übergang handelt, der durch elektronenanziehende Gruppen erleichtert wird.

Die größte Wasserstoffproduktionsrate zeigte der Komplex **2** mit 1.53 ml/h und einer Gesamtmenge von 12.3 ml Wasserstoff, was etwa 130% bzw. 160% von **1** entspricht. Bei etwa gleich großer Wasserstoffproduktionsrate wie **1** konnte mit dem Komplex **14** die insgesamt größte Wasserstoffmenge, nämlich 13.7 ml, was 180% von **1** entspricht, erzeugt werden.

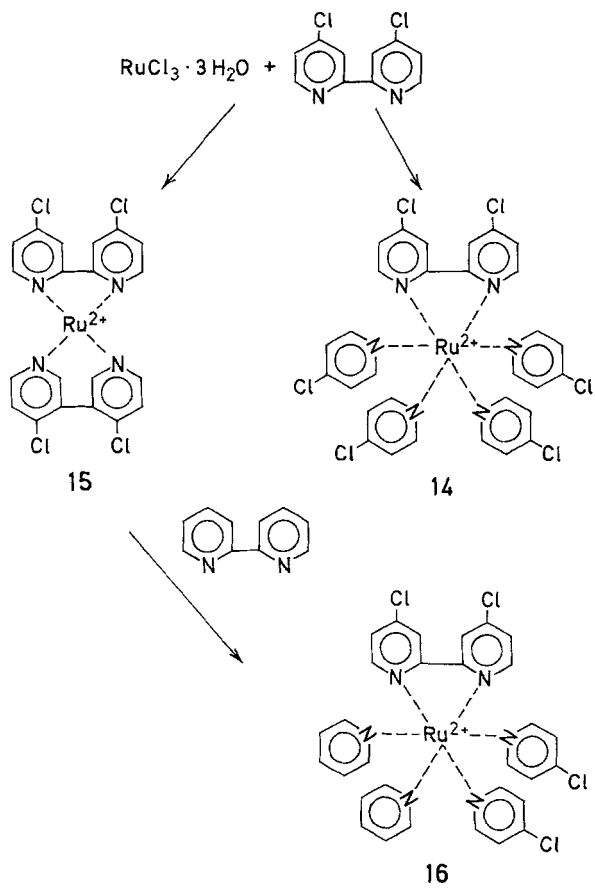
Besonders gute Ergebnisse wurden auch mit dem Ester **13** erzielt, was im Hinblick auf eine Immobilisierung des Komplexes über Esterbindungen von Interesse ist.

Schema 1



- 1 $R^1 = R^2 = \text{H}$
- 2 $R^1 = \text{H} \quad R^2 = \text{Cl}$
- 3 $R^1 = \text{H} \quad R^2 = \text{OCH}_3$
- 4 $R^1 = \text{H} \quad R^2 = \text{NO}_2$
- 5 $R^1 = \text{H} \quad R^2 = \text{NH}_2$
- 6 $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$
- 7 $R^1 = R^2 = \text{Cl}$
- 8 $R^1 = R^2 = \text{Br}$
- 9 $R^1 = R^2 = \text{OCH}_3$
- 10 $R^1 = R^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$
- 11 $R^1 = R^2 = \text{OC}_6\text{H}_5$
- 12 $R^1 = R^2 = \text{NH}_2$
- 13 $R^1 = R^2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$

Schema 2



Wie erwartet, inhibierte die aromatische Nitrogruppe in **4** die Reaktion vollständig. Erst nachdem alle Nitrogruppen reduziert waren, was sich auch in einem stark veränderten Absorptionsverhalten des Komplexes im sichtbaren Bereich ausdrückte, konnte Wasserstoff nachgewiesen werden. Bei den übrigen Komplexen wurden keine Veränderungen des

Tabelle 1. Wasserstoffproduktion unter Verwendung der Ruthenium-Komplexe **1** bis **16**^a

Ru-Komplex	H ₂ -Produktion ml/h	Gesamt-H ₂ -Produktion ml
1 ^b	1.16	7.75
2	1.53	12.3
3	0.26	7.55
4	0.103	3.6
5	0.053	2.3
6	0.52	6.8
7	0.55	8.8
8	0.97	11.4
9	0.24	6.3
10	0.21	8.2
11	0.11	4.1
12	0.16	5.25
13 ^b	1.25	11.1
14	1.18	13.7
16	0.88	9.1

^a Gesamtvolumen der Lösung: 25 ml, Konzentrationen der einzelnen Substanzen (mol/l): Ru-Komplexe $8.8 \cdot 10^{-4}$, MV^{2+} $2.56 \cdot 10^{-2}$, $EDTA$ $2 \cdot 10^{-2}$, Pt-Katalysator $5.5 \cdot 10^{-4}$

^b Die literaturbekannten Komplexe **1** und **13** wurden zu Vergleichszwecken hergestellt

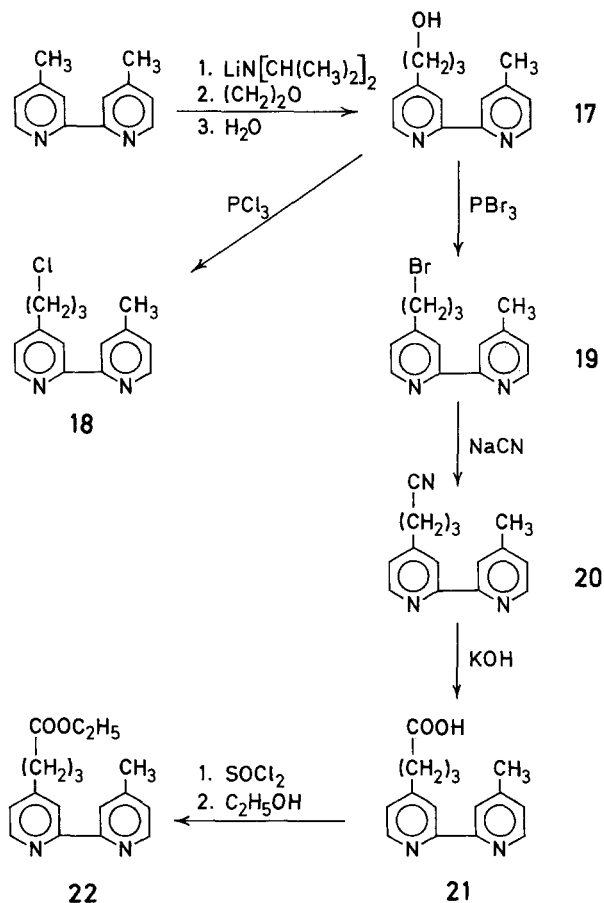
Absorptionsverhaltens im sichtbaren Bereich nach der Bestrahlung festgestellt.

Die Lebensdauer der einzelnen Systeme verhält sich umgekehrt proportional zu den Wasserstoffproduktionsraten. Je größer die Wasserstoffproduktionsrate war, desto kürzer war die Lebensdauer des jeweiligen Systems. Das Methylviologen wird im Zuge der stattfindenden Reaktionen hydriert, wie aus dem geänderten Absorptionsverhalten im UV-Bereich hervorgeht.

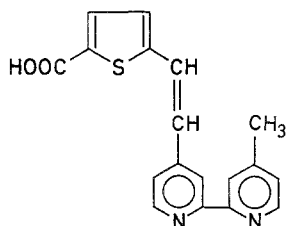
Um Komplexe herstellen zu können, in denen alle elektronischen Effekte auf die Wasserstoffproduktionsrate ausgeschaltet sind, haben wir

aus 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin gemäß Reaktionsschema 3 neue Bipyridin-Liganden synthetisiert, in denen die reaktive, zur Immobilisierung geeignete Gruppe über einen Trimethylen-Spacer vom Bipyridin getrennt ist.

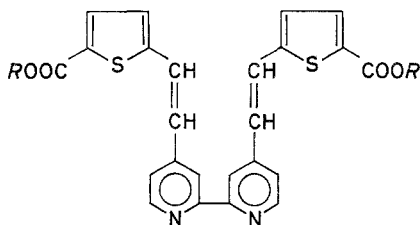
Schema 3



Der Weg über die beiden neuen Thiophenderivate **23** und **24**, die wir durch Kondensation von 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin mit 5-Formylthiopen-2-carbonsäure hergestellt haben, führte dagegen nicht zu den erwarteten Bipyridin-Derivaten mit einem Hexamethylen-Spacer, da bei der hydrierenden Entschwefelung von **23** und **24** Decarboxilierung erfolgte.



23

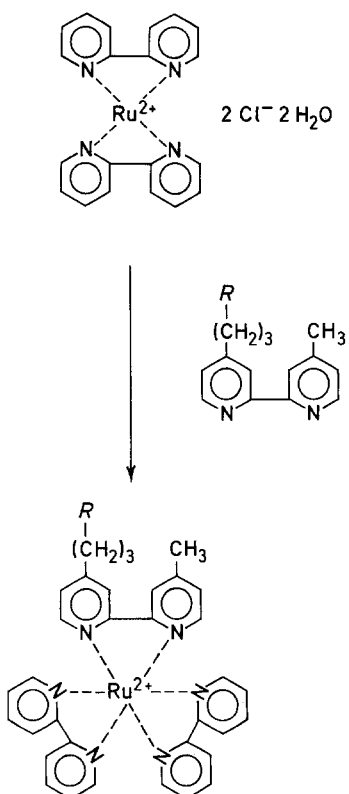
24 a $R = H$ 24 b $R = C_2H_5$

Die Überführung der neuen Bipyridin-Liganden **17** bis **22** (Schema 3) in die entsprechenden Tris-(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-Komplexe erfolgte mit Hilfe von *cis*-Dichloro-bis-(2,2'-bipyridin)ruthenium (vgl. Schema 4) in Ausbeuten von ca. 70—80% d. Th.

Ihre Wasserstoffproduktionsraten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Alle asymmetrisch substituierten Komplexe **25** bis **30** — ausgenommen der Komplex **28** — zeigten eine Induktionsperiode von ein bis zwei Stunden. Mit dem Komplex **30** wurde eine Wasserstoffproduktionsrate von 0.69 ml/h erzielt, was etwa 55% der Aktivität des Vergleichskomplexes **13** entspricht, d. h. die aktivierende Wirkung der Estergruppe wird durch den Spacer erwartungsgemäß völlig aufgehoben, es überwiegt die desaktivierende Wirkung der Methylengruppen (vgl. Komplex **6**, Tabelle 1). Die produzierte Gesamtmenge Wasserstoff war jedoch mit allen Komplexen relativ hoch.

In einer weiteren Arbeit wird gezeigt, wie sich der Spacer-Effekt bei der Immobilisierung der Komplexe **13** und **30** auswirkt.

Schema 4



- 25** $R = \text{OH}$
26 $R = \text{Cl}$
27 $R = \text{Br}$
28 $R = \text{CN}$
29 $R = \text{COOH}$
30 $R = \text{COOC}_2\text{H}_5$

Tabelle 2. Wasserstoffproduktion unter Verwendung der Ruthenium-Komplexe 25—30*

Ru-Komplex	H ₂ -Produktion ml/h	Gesamt-H ₂ -Produktion ml
25	0.68	10.05
26	0.58	8.7
27	0.3	7.6
28	0.36	11.0
29	0.3	7.8
30	0.69	7.45

* Fußnote vgl. Tabelle 1

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden nach *Kofler* bestimmt und sind unkorrigiert. Für die Spektren wurden folgende Geräte verwendet:

¹H-NMR: Jeol JNM-PMX 60 MHz (*TMS* als innerer Standard) IR: Beckmann Autolab 7, UV-Sichtbar-Spektren. Perkin-Elmer 402. Gaschromatographische Bestimmungen: Perkin-Elmer 3920, 1.8 m Stahlsäule mit Molekularsieb 5 Å, Säulentemperatur 30 °C, Trägergas: Stickstoff, Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

Die 2,2-Bipyridinderivate, *cis*-Dichlor-bis-(2,2'-Bipyridin)-ruthenium und die Komplexe **1** und **13** wurden nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt [23—25].

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der gemischten Komplexe 2—12 und 25—30

1.92 mmol *cis*-Dichloro-bis-(2,2'-bipyridin)-ruthenium und 1.92 mmol des entsprechenden Bipyridinderivates wurden in 25 ml Wasser/Methanol (2:1) 3 h zum Rückfluß erhitzt und anschließend zur Trockene eingedampft. Die so erhaltenen Rohprodukte wurden zur Reinigung entweder in Aceton (Reinigungsverfahren A) oder in Acetonitril (Reinigungsverfahren B) gelöst, in die zehnfache Menge Diethylether getropft und abfiltriert oder aus Acetonitril umkristallisiert (Reinigungsverfahren C). Die Produkte wurden bei 60 °C im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Die Ausbeuten und Elementaranalysen sind in Tabelle 3 angegeben.

Bis-(4,4'-dichloro-2,2'-bipyridin)-rutheniumdichlorid (**14**)

Eine Suspension von 0.255 g (0.975 mmol) RuCl₃·3 H₂O und 0.658 g (2.925 mmol) 4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridin in 20 ml 95%igem Ethanol wurde unter Rühren 5 Tage zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die entstandenen grün-schwarzen Kristalle (*Bis*-Komplex **15**) abfiltriert und das Filtrat nach Eindampfen nach dem Reinigungsverfahren A zum *Tris*-Komplex **14** (rote Kristalle) aufgearbeitet. Ausbeute: 0.410 g *Bis*-Komplex (**15**) und 0.175 g *Tris*-Komplex (**14**).

Tabelle 3

Komplex Nr.	Reinigungs- verfahren	Ausbeute % d. Th.	Elementaranalyse
2	B	73.7	Ru(<i>bipy</i> Cl) ₂ Cl ₂ · 2 H ₂ O C ₃₀ H ₂₇ Cl ₃ N ₆ O ₂ Ru (711.05) Ber. C 50.68 H 3.83 N 11.82 Cl 14.96 Ru 14.21 Gef. C 50.91 H 3.56 N 11.72 Cl 14.51 Ru 13.83
3	B	61.7	Ru(<i>bipy</i>) ₂ (<i>bipy</i> OCH ₃)Cl ₂ · 4 H ₂ O C ₃₁ H ₃₄ Cl ₂ N ₆ O ₅ Ru (742.64) Ber. C 50.14 H 4.61 N 11.32 Cl 9.55 Ru 13.61 Gef. C 50.41 H 4.24 N 11.22 Cl 10.46 Ru 14.69
4	A	71.8	Ru(<i>bipy</i>) ₂ (<i>bipy</i> NO ₂)Cl ₂ · 3 H ₂ O C ₃₀ H ₂₉ Cl ₂ N ₇ O ₅ Ru (739.59) Ber. C 48.72 H 3.95 N 13.26 Cl 9.59 Ru 13.67 Gef. C 48.69 H 3.94 N 12.94 Cl 9.64 Ru 13.37
5	B	61.5	Ru(<i>bipy</i>) ₂ (<i>bipy</i> NH ₂)Cl ₂ · 2 H ₂ O C ₃₀ H ₂₉ Cl ₂ N ₇ O ₂ Ru (691.59) Ber. C 52.10 H 4.23 N 14.18 Cl 10.15 Ru 14.61 Gef. C 51.35 H 4.40 N 13.79 Cl 10.37 Ru 14.82
6	B	73.9	Ru(<i>bipy</i>) ₂ [<i>bipy</i> (CH ₃) ₂]Cl ₂ · 3 H ₂ O C ₃₂ H ₃₄ Cl ₂ N ₆ O ₃ Ru (722.65) Ber. C 53.19 H 4.74 N 11.63 Cl 9.81 Ru 13.99 Gef. C 52.80 H 4.30 N 11.48 Cl 9.79 Ru 13.37
7	B	77.9	Ru(<i>bipy</i>) ₂ (<i>bipy</i>) ₂ (<i>bipy</i> Cl) ₂ Cl · 2 H ₂ O C ₃₀ H ₂₆ Cl ₄ N ₆ O ₂ Ru (745.46) Ber. C 48.34 H 3.52 N 11.27 Cl 19.02 Ru 13.56 Gef. C 48.75 H 3.34 N 11.27 Cl 19.63 Ru 12.63
8	B	76.8	Ru(<i>bipy</i>) ₂ (<i>bipy</i> Br) ₂ Cl · 2 H ₂ O C ₃₀ H ₂₆ Br ₂ Cl ₂ N ₆ O ₂ Ru (834.37) Ber. C 43.19 H 3.14 N 10.07 Br 19.15 Cl 8.50 Ru 12.11 Gef. C 43.55 H 2.92 N 10.24 Br 18.88 Cl 8.36 Ru 12.02
9	B	32.9	Ru(<i>bipy</i>) ₂ [<i>bipy</i> (OCH ₃) ₂] ₂ · 2 H ₂ O C ₃₀ H ₃₂ Cl ₂ N ₆ O ₄ Ru (736.63) Ber. C 52.18 H 4.38 N 11.41 Cl 9.63 Ru 13.72 Gef. C 51.73 H 4.32 N 11.26 Cl 9.82 Ru 13.48
10	C	40.5	Ru(<i>bipy</i>) ₂ [<i>bipy</i> (OC ₂ H ₅) ₂]Cl ₂ · 3 H ₂ O C ₃₄ H ₃₈ Cl ₂ N ₆ O ₅ Ru (782.70) Ber. C 52.17 H 4.89 N 10.74 Cl 9.06 Ru 12.91 Gef. C 52.04 H 4.65 N 10.76 Cl 9.64 Ru 12.74
11	B	76.7	Ru(<i>bipy</i>) ₂ [<i>bipy</i> (OC ₆ H ₅) ₂]Cl ₂ · 2 H ₂ O C ₄₂ H ₃₆ Cl ₂ N ₆ O ₄ Ru (860.77) Ber. C 58.61 H 4.22 N 9.76 Cl 8.24 Ru 11.74 Gef. C 58.73 H 4.01 N 9.85 Cl 8.78 Ru 12.67

Tabelle 3 (continued)

Komplex Nr.	Reinigungs- verfahren	Ausbeute % d. Th.	Elementaranalyse
12	B	79.2	Ru(<i>bipy</i>) ₂ [<i>bipy</i> (NH ₂) ₂]Cl ₂ · 2 H ₂ O C ₃₀ H ₃₀ Cl ₂ N ₈ O ₂ Ru (706.86) Ber. C 50.98 H 4.28 N 15.85 Cl 10.03 Ru 14.30 Gef. C 51.55 H 4.29 N 15.23 Cl 9.63 Ru 14.08
14	A	—	Ru[<i>bipy</i> (Cl) ₂] ₃ Cl · 2 H ₂ O C ₃₀ H ₂₂ Cl ₈ N ₆ O ₂ Ru (883.22) Ber. C 40.80 H 2.51 N 9.52 Cl 32.11 Ru 11.44 Gef. C 41.28 H 2.53 N 9.36 Cl 31.44 Ru 11.55
15	—	—	Ru[<i>bipy</i> (Cl ₂) ₂] ₂ Cl ₂ C ₂₀ H ₁₂ Cl ₆ N ₄ Ru (622.12) Ber. C 38.61 H 1.94 N 9.01 Cl 34.19 Ru 16 Gef. C 39.06 H 2.19 N 8.85 Cl 33.35 Ru 13
16	B	71.6	Ru[<i>bipy</i> (Cl ₂) ₂] ₂ (<i>bipy</i>)Cl ₂ · H ₂ O C ₃₀ H ₂₂ Cl ₆ N ₆ O Ru (796.33) Ber. C 45.24 H 2.78 N 10.55 Cl 26.71 Ru 12.69 Gef. C 45.16 H 3.09 N 10.60 Cl 26.93 Ru 11.85
25	A	67.6	Ru(<i>bipy</i>) ₂ [<i>bipy</i> (CH ₃)(C ₃ H ₆ OH)]Cl ₂ · 2 H ₂ O C ₃₄ H ₃₆ Cl ₂ N ₆ O ₃ Ru (748.68) Ber. C 54.55 H 4.85 N 11.23 Cl 9.47 Ru 13.50 Gef. C 54.65 H 4.83 N 11.10 Cl 9.66 Ru 13.09
26	B	74.1	Ru(<i>bipy</i>) ₂ [<i>bipy</i> (CH ₃)(C ₃ H ₆ Cl)]Cl ₂ · 2 H ₂ O C ₃₄ H ₃₅ Cl ₃ N ₆ O ₃ Ru (767.13) Ber. C 53.23 H 4.60 N 10.96 Cl 13.86 Ru 13.18 Gef. C 52.78 H 4.42 N 10.94 Cl 13.49 Ru 12.91
27	B	72.2	Ru(<i>bipy</i>) ₂ [<i>bipy</i> (CH ₃)(C ₃ H ₆ Br)]Cl ₂ · 3 H ₂ O C ₃₄ H ₃₇ BrCl ₂ N ₆ O ₃ Ru (829.59) Ber. C 49.23 H 4.50 N 10.13 Br 9.63 Cl 8.57 Ru 12.11 Gef. C 49.40 H 4.15 N 10.19 Br 9.42 Cl 8.37 Ru 12.62
28	B	70.7	Ru(<i>bipy</i>) ₂ [<i>bipy</i> (CH ₃)(C ₃ H ₆ CN)]Cl ₂ · H ₂ O C ₃₅ H ₄₃ Cl ₂ N ₇ O ₆ Ru (829.76) Ber. C 50.66 H 4.94 N 11.81 Cl 8.55 Ru 12.18 Gef. C 50.30 H 4.11 N 11.75 Cl 9.44 Ru 12.38
29	B	79.8	Ru(<i>bipy</i>) ₂ [<i>bipy</i> (CH ₃)(C ₃ H ₆ COOH)]Cl ₂ · 3 H ₂ O C ₃₅ H ₃₈ Cl ₂ N ₆ O ₅ Ru (794.70) Ber. C 52.89 H 4.82 N 10.58 Cl 8.92 Ru 12.72 Gef. C 52.97 H 4.42 N 10.59 Cl 9.32 Ru 12.54
30	B	75.3	Ru(<i>bipy</i>) ₂ [<i>bipy</i> (CH ₃)(C ₃ H ₆ COOC ₂ H ₅)]Cl ₂ · 3 H ₂ O C ₃₇ H ₄₂ Cl ₂ N ₆ O ₅ Ru (822.77) Ber. C 54.01 H 5.15 N 10.21 Cl 8.62 Ru 12.28 Gef. C 53.59 H 4.77 N 10.07 Cl 8.81 Ru 12.78

4,4'-[(5-Dicarboxythienyl)-ethenyl]-2,2'-bipyridin (**24 a**) und
4-(5-Carboxythienyl)-ethenyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin (**23**)

4 g (21.7 mmol) 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin und 6.78 g (43.4 mmol) 5-Formylthiophen-2-carbonsäure in 40 ml Buttersäureanhydrid wurden unter Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit 116 h zum Rückfluß erhitzt. Dann wurde auf -20°C gekühlt, das ausgefallene Produkt (**24 a**) abfiltriert, mit Xylol, Methanol und Aceton gekocht und nach dem Abfiltrieren im Wasserstrahlvakuum bei 60°C getrocknet. Das Filtrat wurde eingedampft und das Rohprodukt **23** aus Wasser—Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 7.1 g (79% d. Th.) **24 a** (dunkelbraune Kristalle).

IR (KBr): 3100—3050, 1590, 1685, 1260 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOD): 6.5—9.3 (14 H, Aromat. H), 10.2—11.3 (2 H COOH).

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (460.53). Ber.: C 62.60 H 3.50 N 6.08 S 13.92.
Gef.: C 62.78 H 3.76 N 5.75 S 13.87.

0.9 g (12.9% d. Th.) **23** (dunkelbraune Kristalle).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (322.39). Ber.: C 67.06 H 4.38 N 8.69 S 9.95.
Gef.: C 67.08 H 4.58 N 8.55 S 10.21

4,4'-[(5-diethoxycarbonylthienyl)-ethenyl]-2,2'-bipyridin (**24 b**)

2 g (4.34 mmol) **24 a** wurden mit 10 ml Thionylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß 3 h zum Rückfluß erhitzt. Dann wurde das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und der Rückstand mit 10 ml abs. Ethanol 2 h zum Rückfluß erhitzt. Das Produkt wurde abfiltriert und im Vakuum bei 60°C getrocknet. Ausbeute: 2.1 g (93% d. Th.) braune Kristalle.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (516.64). Ber.: C 65.09 H 4.68 N 5.42 S 12.41.
Gef.: C 65.25 H 4.80 N 5.35 S 12.63.

4-(3-Hydroxypropyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridin (**17**)

Zu einer Lösung von 16 ml (0.101 mol) Diisopropylamin und 70.5 ml (0.113 mol) *n*-Butyllithium (1.6-molare Lösung in *n*-Hexan) in 60 ml abs. THF wurden unter Stickstoff 20 g (0.109 mol) 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin, gelöst in 500 ml abs. THF, unter Rühren innerhalb von 2 h zugetropft und noch 1 h gerührt. Dann wurden 10 g (0.227 mol) Ethylenoxid eingeleitet, über Nacht gerührt und das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Die wäßrige Phase wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert, die Extrakte mit Aktivkohle gereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand wurde chromatographisch über eine Silicagel (70—230 mesh)-Säule gereinigt. Das nicht umgesetzte 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin wurde mit Chloroform eluiert, der Alkohol **17** mit Chloroform/Methanol (9 : 1). Nach dem Einengen der Lösung kristallisierte der reine Alkohol **17** aus. Ausbeute: 12.7 g (51.0% d. Th.) farblose Kristalle. Fp.: $49\text{—}51^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): 3360, 3240, 3040, 2960—2780, 1590 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.5—2.0 (2 H, CH_2), 2.4 (3 H, CH_3), 2.5—3.0 (2 H, CH_2), 3.3—3.9 (2 H, CH_2), 4.4 (1 H, CH), 7—7.5 (2 H, arom. CH), 8.4 (2 H, arom. CH), 8.6—9.0 (2 H, arom. CH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (228.3). Ber.: C 73.66 H 7.06 N 12.27.
Gef.: C 73.36 H 7.11 N 12.20.

4-(3-Chlorpropyl)-4'-Methyl-2,2'-bipyridin (18)

Eine Lösung von 1 g (4.38 mmol) **(17)** und 0.52 g (4.38 mmol) Thionylchlorid in 40 ml abs. Benzol wurde unter Feuchtigkeitsausschluß 3 h zum Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde eingedampft und der Rückstand über eine Silicagel-Säule (70—230 mesh) mit Benzol/Methanol (9:1) als Eluens gereinigt. Ausbeute: 0.87 g (80.5% d. Th.) hellgelbe Flüssigkeit; zersetzt sich langsam an der Luft.

4-(3-Brompropyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridin (19)

10 g (43.8 mmol) **17**, gelöst in 250 ml abs. Benzol, wurden bei 0—5 °C mit einer Lösung von 4.35 g (16.1 mmol) PBr₃ in 50 ml abs. Benzol versetzt und 3 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mehrmals mit 10%iger wäßriger Natriumcarbonatlösung und dest. Wasser geschüttelt, die benzolische Phase über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das so erhaltene Rohprodukt wurde über eine Kieselgelsäule (Silicagel 70—230 mesh) und Chloroform als Eluens gereinigt. Ausbeute: 9.54 g (74.8% d. Th.), hellgelbe Flüssigkeit, zersetzt sich beim Destillieren im Hochvakuum.

$C_{14}H_{13}BrN_2$ (291.2). Ber.: C 57.74 H 5.19 N 9.62 Br 27.44.
Gef.: C 57.75 H 5.42 N 9.42 Br 27.36.

4-(3-Cyanpropyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridin (20)

Zu einer Suspension von 7.88 g (0.16 mol) NaCN in 25 ml *DMSO* wurde unter Rühren eine Lösung von 9.5 g (32.6 mmol) **19** in 100 ml *DMSO* getropft und über Nacht gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch in eine Lösung von 99 g K₂CO₃ und 3.26 g KOH in 815 ml dest. Wasser gegossen, mehrmals mit Diethylether extrahiert, die vereinigten Extrakte über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, wobei das Produkt **20** auskristallisierte. Ausbeute: 7.1 g (91.7% d. Th.) farblose Kristalle. Fp.: 50—52 °C.

$C_{15}H_{15}N_3$ (237.3). Ber.: C 75.92 H 6.37 N 17.71.
Gef.: C 76.12 H 6.75 N 17.11.

4-(3-Carboxypropyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridin (21)

7 g (29.5 mmol) **20** wurden mit 250 ml 20%iger wäßriger Kalilauge unter Rühren 8 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit konz. Salzsäure angesäuert, mit Diethylether mehrmals extrahiert, die Extrakte mit Aktivkohle gereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Durch Zugabe von wenig Benzol/Petrolether (1:1) wurde **21** rein erhalten. Ausbeute: 5.38 g (71.1% d. Th.) farblose Kristalle. Fp.: 107—109 °C.

IR (KBr): 3 100—3 040, 2 960—2 780, 3 300—2 500 (COOH), 1 590 cm⁻¹.
¹H-NMR (CDCl₃): 1.8—2.3 (2 H, CH₂), 2.4 (3 H, CH₃), 2.6—3.3 (4 H, CH₂), 7.1—7.6 (2 H, arom. CH), 8.4 (2 H, arom. CH), 8.5—9.1 (2 H, arom. CH), 11.5 (1 H COOH).

$C_{15}H_{16}N_2O_2$ (256.3). Ber.: C 70.30 H 6.29 N 10.93.
Gef.: C 70.37 H 6.42 N 10.82.

4-(3-Ethoxycarbonylpropyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridin (22)

Eine Lösung von 1 g (3.9 mmol) **21** und 0.47 g (3.9 mmol) Thionylchlorid in 40 ml abs. Benzol wurde 3 h zum Rückfluß erhitzt, zur Trockene eingedampft und mit 15 ml abs. Ethanol 2 h zum Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 10%iger wäßriger Bicarbonatlösung und mit dest. Wasser geschüttelt, mit Aktivkohle gereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen wurde das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Ausbeute: 0.72 g (64.9% d. Th.), farblose Kristalle. Fp.: 51—52 °C.

IR (KBr): 3 040, 2 960—2 780, 1 730, 1 590 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.9—1.6 (3 H, CH_3), 1.6—2.3 (4 H, CH_2), 2.4 (3 H, CH_3), 2.6—3.0 (2 H, CH_2), 3.9—4.5 (2 H, CH_2), 6.9—7.3 (2 H, arom. CH), 8.4 (2 H, arom. CH), 8.5—9.0 (2 H, arom. CH).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (284.35). Ber.: C 71.81 H 7.09 N 9.85.
Gef.: C 71.88 H 7.10 N 9.66.

Durchführung der Bestrahlungsversuche

Herstellung der Pt/*PVA*-Katalysatorlösung: Zu 12.5 ml einer 2%igen *PVA*-Lösung (Wacker 71.000) wurden 10.5 ml dest. Wasser, 1.0 ml (3.025 mol/ml) K_2PtCl_4 -Lösung und 1.0 ml *n* NaOH gegeben. Dieses Reaktionsgemisch wurde 2 h auf 80 °C erhitzt und nach dem Abkühlen mit dest. Wasser auf ein Volumen von 100 ml aufgefüllt. 20 ml dieser Lösung wurden mit 200 ml Acetatpuffer-($1.1 \cdot 10^{-2}$ molar)-*EDTA*-($2.2 \cdot 10^{-2}$ molar)-Lösung versetzt.

In ein ca. 30 ml fassendes zylindrisches Gefäß, thermostatisiert bei 50 ± 1 °C, ausgestattet mit einem Thermometer, Ansatz mit Hahn zum Spülen der gesamten Apparatur mit reinstem Stickstoff, Ansatz mit Septum zum Ziehen der Gasproben und einem Verbindungsstück zu einer Gasbürette, wurden die in Tabelle 1 angegebenen Mengen der einzelnen Stoffe vorgelegt und mit 25 ml, durch Ultraschall/Wasserstrahlvakuum entgaster Puffer-*PVA*-Lösung (Herstellung vgl. oben) versetzt. Bestrahlt wurde mit einem Diaprojektor der Marke Leitz Pradovit C1500 mit einer 150-W-Halogenlampe (Philips) in Sparschaltung, wobei der UV-Anteil des Lichtes mit einem Kodak-Wratten-28-Filter herausfiltriert und mit einer Sammellinse der Lichtstrahl auf das Reaktionsgefäß zentriert wurde ($\lambda > 400$ nm).

Nach verschiedenen langen Induktionsperioden traten feine Gasbläschen auf. Der entstandene Wasserstoff wurde mittels Gaschromatographie unter Verwendung einer Molekularsiebsäule (5 Å) und eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors untersucht. Die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse lag innerhalb von $\pm 5\%$.

Literatur

- [1] *Zamaraev KI, Parmon VN* (1980) *Catal Rev* 22: 261
- [2] *Grätzel M* (1980) *Ber Bunsenges Phys Chem* 84: 981
- [3] *Schumacher E* (1978) *Chimia* 32: 193
- [4] *Quint R, Getoff N* (1986) *Hydrogen energy progress* 6, vol 2. Pergamon Press, New York, p 613
- [5] *Kaneko M, Takabayashi N, Yamaguchi Y, Yamada A* (1984) *Bull Chem Soc Japan* 57: 156

- [6] *Hubesch B, Mahieu B* (1985) *Polyhedron* 4: 669
- [7] *Moradpour A, Amouyal E, Keller P, Kagan H* (1978) *Nouv J Chim* 2: 547
- [8] *Kalyanasundram K, Kiwi J, Grätzel M* (1978) *Helv Chim Acta* 61: 2720
- [9] *Keller P, Moradpour A, Amouyal E, Kagan H* (1980) *Nouv J Chim* 4: 377
- [10] *Amouyal E, Zidler B* (1982) *Israel J Chem* 22: 117
- [11] *Launikonis A, Lay PA, Mau WH, Sargeson AM, Sasse W* (1986) *Aust J Chem* 39: 1053
- [12] *Johansen O, Launikonis A, Loder J, Mau WH, Sasse W, Wells D* (1981) *Aust J Chem* 34: 981, 2347
- [13] *Kaneko M, Nemoto S, Yamada A, Kurimura Y* (1980) *Inorg Chim Acta* 44: L 289
- [14] *Kaneko M, Yamada A, Nemoto S, Yikoyama M* (1980) *Kobunshi Ronbunshu* 37: 685
- [15] *Okura J, Kim-Thurn N* (1979) *J Molec Catal* 6: 227
- [16] *Sumi K, Furue M, Nozakura S* (1983) *Nouv J Chim* 7: 635
- [17] *Sumi K, Furue M, Nozakura S* (1985) *J Polym Sci, Chem Ed.* 23: 3059
- [18] *Nishijima T, Nagamura T, Matsuo T* (1981) *J Polym Sci* 19: 65
- [19] *Nakahira T, Grätzel M* (1985) *Makromol Chem Rapid Comm* 6: 341
- [20] *Saotome Y, Endo T, Okawara M* (1983) *Macromolecules* 16: 881
- [21] *Ageishi K, Endo T, Okawara M* (1983) *J Polym Sci, Chem Ed* 21: 293
- [22] *Johansen O, Launikonis A, Mau WH, Sasse A* (1980) *Aust J Chem* 33: 1643
- [23] *Jones A, Roney B, Sasse A, Wade K* (1967) *J Chem Soc (B)* 106
- [24] *Maerker G, Case FH* (1958) *J Am Chem Soc* 80: 2745
- [25] *Sprintschnik H, Sprintschnik G, Kirsch P, Whitten D* (1977) *J Am Chem Soc* 99: 4947