Sterische Effekte auf die Hydrierstabilität von 1,1'-Dialkyl-4,4'-bipyridiniumsalzen (Viologen) in wasserphotolytischen Systemen

Steric Effects on the Hydrogen Stability of 1,1'-Dialkyl-4,4'-bipyridinium Salts (Viologens)
in Water Photolytic Systems

Rupert Bauer* und Christian Königstein

Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität Wien,
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, Österreich

Z. Naturforsch. **46b**, 1544–1548 (1991); eingegangen am 7. März/27. Mai 1991

Electron Relay Compounds, Viologen Derivatives, Water Photolytic Systems, Hydrogen,
Radicals

The chemical stability of 1,1'-dialkyl-4,4'-bipyridinium compounds (viologens) as electron relay agents in hydrogen producing water photolytic systems is of great importance for practical applications. Three new 1,1'-dialkyl-4,4'-bipyridinium compounds (**1** = 1,1'-dimethyl-2-phenyl-6-(*p*-tolyl)-4,4'-bipyridiniumdiperchlorate, **2** = 1,1'-dimethyl-2-phenyl-4,4'-bipyridiniumdiperchlorate, **3** = 6-phenyl-1,1',2-trimethyl-4,4'-bipyridiniumdiperchlorate) have been investigated with respect to their stability and turnover numbers in a classical water photolytic system. H₂ was detected during irradiation of solutions using Ru(bipy)₃Cl₂ as sensitizer, **1–3** as electron relay, EDTA as sacrificial electron donor, and a colloidal catalyst (platinum or palladium) with light $\lambda > 400$ nm. Quantum yields (platinum catalyst, light: 400–500 nm) were 18% **1** and **3**, 16% **2**, compared with methylviologen: 16%. The loss of 1,1'-dialkyl-4,4'-bipyridinium compounds due to hydrogenation was monitored by HPLC. Turnover Numbers (only hydrogen in gas phase was taken into account) were found to be 82 **1**, 64 **2**, 57 **3** as compared with 39 for methylviologen. Using palladium or palladium supported on BaSO₄ instead of platinum as catalysts did not increase the turnover numbers.

Einleitung

Seit langem werden für die lichtinduzierte Bildung von Wasserstoff 1,1'-Dialkyl-4,4'-bipyridiniumionen (Viologene) als Elektronenüberträger-substanzen (Relais) – in Systemen bestehend aus Sensibilisator S, Elektronenrelais R, Katalysator (Pt) und einem Elektronendonator D – untersucht [1–8]. Der durch Licht induzierte Elektronentransfer läuft nach folgendem Schema (Gleichungen (1)–(4)) ab:

Diese photokatalytische Freisetzung von H₂ aus wäßrigen Lösungen ist allerdings von Nebenreaktionen begleitet, die einerseits die Quantenausbeuten reduzieren und andererseits zu einer Zerstö-

rung der Reaktionskomponenten führen. Die Hydrieranfälligkeit (Gleichung (5)) der Elektronenrelaisverbindungen [6, 9] ist – neben der Sauerstoffempfindlichkeit der reduzierten Relaisradikale (Gleichung (6)) – Gegenstand zahlreicher Forschungsbemühungen.

Mit der Entwicklung der 1,1'',1'''-Trialkyl-[4,2';4',4'';6',4''']quaterpyridiniumtrichloride ist es gelungen, die Sauerstoffempfindlichkeit der Relaisradikale erheblich zu verbessern [2, 14, 15].

Sasse *et al.* [6, 7] berichten von einer Reduktion des Methylviologens (= MV) zum 1-Methyl-4-[4'-(1'-methylpiperidyl)]pyridiniumkation:

Abb. 1. Hydrierung von Methylviologen.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. R. Bauer.

Verschiedene Versuche wurden unternommen, die Stabilität dieser Systeme zu erhöhen und die Quantenausbeuten zu verbessern. Sowohl durch

partielle Vergiftung des Katalysators (durch Glutathion, Cystein [7]) als auch durch Derivatisierung der Methylviologene (Einführen von funktionellen Gruppen [8]) konnte eine Erhöhung der Lebensdauer von R erreicht werden. Unter der Annahme, daß eine sterische Behinderung der α -Stellungen in den Pyridiniumringen eine verbesserte Hydrierstabilität ergeben könnten, wurden 3 neue Viologen-derivate **1–3** (siehe Abb. 2) mit unterschiedlich stark raumerfüllenden Substituenten untersucht. Bei der Auswahl der Substituenten wurde auf möglichst wenig veränderte Redoxpotentiale geachtet, um einen direkten Vergleich der Ergebnisse zu ermöglichen.

Abb. 2. Relaisverbindungen **1–3**.

Des weiteren wurde der Einfluß verschiedener Katalysatormetalle (Platin, Palladium und Palladium auf Bariumsulfat) auf die Hydrierstabilität des 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumions untersucht. Als Maß für die Stabilität der Verbindungen wurden die „Turnover Numbers“ berechnet, die der Zahl der Elektronenübertragungen durch ein Elektronenrelaismolekül vom angeregten Farbstoff auf den heterogenen Katalysator entsprechen [6–8].

Experimentelles

Katalysatoren

Der Platinkatalysator (Stammlösung: 109 mg/l, bestimmt nach [11]) wurde durch Reduktion von

H₂PtCl₆·6H₂O mit Natriumcitrat hergestellt [12]. Schutzagens: Carbowax 20 M (5 g per g Pt), Teilchengröße: ca. 3 nm (TEM). Die Mengen an Palladium Black (Ventron GmbH) und Palladium auf Bariumsulfat (5% Pd, Fluka) wurden durch Einwaage bestimmt.

Verwendete Chemikalien

1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumdichlorid (= Methylviologen-Hydrat, = MV, = MV²⁺, Aldrich Chemistry), Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium-(II)chloridhexahydrat (= Rubipy, = Ru(bipy)₃Cl₂, Janssen Chimica), EDTA (Triplex III, Merck) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. **1–3** wurden nach [2] hergestellt (siehe Abb. 2). H₂PtCl₆·6H₂O (10% Lösung, pA, Merck), Carbowax 20 M (Supelco); Ammoniumdihydrogenphosphatdihydrat (Merck, pA); Orthophosphorsäure (Merck, pA); Tetraethylammoniumhydroxid (40-proz. wäßrige Lösung, Fluka). Für alle Lösungen wurde bidestilliertes Wasser verwendet. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Wasserstoffproduktion

Mit Reinstickstoff gespülte Lösungen (0,3 ml Ru(bipy)₃Cl₂ ($c_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l), 0,6 ml R (**1–3**), 1,0 ml Natriumacetat-Essigsäure-Puffer ($c_0 = 1$ mol/l), 0,5–1,0 ml EDTA ($c_0 = 0,4$ mol/l), 0,3 ml Katalysatorsuspension (Platin: Pt-Stammlösung: $c_0 = 109$ mg/l; Palladium Black: 0,35 mg Pd pro ml Bestrahlungslösung; Palladium auf BaSO₄: $c_1 = 0,0611$ mg Pd pro ml Bestrahlungslösung, $c_2 = 0,0788$ mg/ml) wurden mit einer 250-W-Wolframhalogenlampe (20-cm-IR-Wasserfilter, 400-nm-Cut-off-Filter) in Küvetten (Schichtdicke: 1 cm, Volumen: 5,7 ml, Septum) bestrahlt. Die Photonenrate ($I_0^{400-700\text{ nm}} = (2,22 \pm 0,05) \cdot 10^{17}$ h ν/s·cm²) wurde mittels Ferrioxalat-Aktinometrie [10] bestimmt.

Für die Untersuchung der Palladium-Katalysatoren wurde eine 150-W-Wolframhalogenlampe (10-cm-IR-Wasserfilter, 400-nm-Cut-off-Filter, Photonenrate: $I_0^{400-700\text{ nm}} = (9,80 \pm 0,05) \cdot 10^{16}$ h ν/s·cm²) verwendet.

HPLC-Analysen

Die Abnahme der Konzentration der Relaisverbindungen in den Photolysesystemen wurde auf einer Kationentauschersäule (SRD, Nucleosil 5 SA-Kation) verfolgt (HPLC: isochratische Pumpe LDC Constametric Model III; UV-Detektor Spectromonitor III, 246 nm). Als Eluent wurde eine wäßrige (NH₄)H₂PO₄-Pufferlösung (50 g/l, pH =

3) mit $(C_2H_5)_4N^+OH^-$ -Zusatz (0,09 mol/l für MV, 0,33 mol/l für **1** und **2**, 0,23 mol/l für **3**) verwendet (Kapazitätsfaktoren: MV: 1,76, **1**: 6,36, **2**: 1,05, **3**: 3,18). Flußgeschwindigkeit: 0,5 ml/min; Flüssigkeitsprobe: 20 μ l.

Turnover Numbers

Die extrapolierten Turnover Numbers (T_{EX} in Tabelle I) geben die Anzahl der maximal möglichen Elektronenübertragungen eines Moleküls während seiner gesamten Lebensdauer an. Die T_{ex} -Werte wurden aus der Gesamtmenge an Wasserstoff, die nach Ende der Bestrahlung in der Gasphase gemessen wurde, und der in der Lösung verbliebenen Menge an nicht hydrierter Relaisverbindung wie folgt berechnet:

$$TON = \frac{n_e}{n_R} \quad \begin{array}{l} n_e \dots \text{mol transportierte Elektronen} \\ n_R \dots \text{mol Relaismoleküle} \\ (n_0 = 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}) \end{array}$$

$$n_{H_2} = \frac{V \cdot p}{R \cdot T} \cdot 10^{-6} \quad \begin{array}{l} V \dots \text{Menge } H_2 \text{ in der Gasphase} \\ \text{[ml]} \\ p = 98,1 \text{ kPa, } T = 296 \text{ K} \\ R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \end{array}$$

$$n_e = 2 \cdot n_{H_2}$$

$$T_{ex} = (TON/t_1) \cdot t_2 \quad \begin{array}{l} t_1 \dots \text{Dauer der Bestrahlung [min]} \\ t_2 \dots \text{Lebensdauer der Relaisverbindung [min]} \text{ (durch grafische Extrapolation der Konzentrationsabnahme-Zeit-Kurve) (siehe Insert Abb. 3)} \end{array}$$

Hydrierversuche

Lösungen, die 0,6 ml Relais (MV $c_0 = 10^{-2}$ mol/l), 0,3 ml Platinkatalysator, 0,5 ml Pufferlösung (Acetatpuffer für pH = 5 und Phosphatpuffer für

pH = 7) und 1,6 ml bidestilliertes Wasser enthielten, wurden für 10 min mit H_2 (99,9%) gespült. Die Abnahme der Konzentration der Relaisverbindung wurde mittels HPLC untersucht.

Quantenausbeuten

Die Quantenausbeuten wurden aus dem in den ersten 120 Bestrahlungsminuten gemessenen Wasserstoff, der in der Gasphase detektiert werden konnte, berechnet (Fehlerintervall: $\pm 10\%$). In der Lösung absorbiertes H_2 wurde nicht berücksichtigt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktionen (1)–(4) sind zwar thermodynamisch möglich, unterliegen aber kinetischen Restriktionen, die die Verwendung eines Katalysators (für Reaktion (3)) erforderlich machen. Als Katalysatormetalle kommen vor allem jene in Frage, die eine geringe Wasserstoffüberspannung besitzen (Pt, Pd, Ni, ...), also jene Metalle, die auch als Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden. Daraus läßt sich auch schon die Problematik der Hydrierstabilität der einzelnen Reaktionskomponenten (Sensibilisator und Relais) ableiten. Sowohl die Beschaffenheit des Katalysators (Teilchengröße, Art und Menge des stabilisierenden Polymers) wie auch das Katalysatormetall (Pt, Pd, Ni, ...) und die Katalysatorkonzentration sind von entscheidendem Einfluß auf die Hydrierstabilität der 1,1'-Dialkyl-4,4'-bipyridiniumsalze [6, 7].

Abb. 3. H_2 -Produktion mit **1**. ml H_2 /ml Lösung: nur H_2 in der Gasphase wurde berücksichtigt (Versuchsbedingungen siehe Experimenteller Teil); Insert: Abnahme der Relaisverbindung während der Bestrahlung.

Wasserstoffproduktion

Bei Bestrahlungsversuchen mit Lösungen, die Sensibilisator (Rubipy), Relais, Katalysator (Platin, Palladium oder Palladium auf Bariumsulfat), Azetatpuffer (pH = 5) sowie eine irreversibel oxidierbare Opferkomponente (EDTA) enthielten, zeigte sich, daß **1–3** in der Lage waren, bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 400$ nm) Wasserstoff aus der Lösung freizusetzen (siehe Abb. 3 und Tab. I).

Die Quantenausbeuten (für Licht von 400–500 nm, Platinkatalysator) waren für **1–3** in derselben Größenordnung wie für MV (s. Tab. I), **1** und **3** übertrafen mit 18% sogar MV (16%). Mit Palladium und Palladium auf Bariumsulfat als Katalysator konnten nur etwa halb so große Quantenausbeuten (8,2%) erreicht werden.

Turnover Numbers

Analysen der Reaktionsgemische während der Bestrahlung zeigten eine kontinuierliche Abnahme der Relaisverbindung MV, **1–3** (siehe Insert in Abb. 3). Das Einführen raumerfüllender Gruppen (Phenyl, Toly und Methyl) in 2,6-Stellung führte zu einer wesentlichen Verbesserung der Stabilität der Viologenderivate **1–3** gegenüber MV. So zeigt z. B. **1** einen mehr als doppelt so großen T_{EX} -Wert wie MV.

Tab. I. Wasserstoffproduktion und Turnover Numbers.

Relais	Katalysator ¹	Φ [%]	T_{EX}
MV	Platin (0,0105 mg/ml)	16	39
MV	Palladium (0,35 mg/ml)	8,2	22
MV	Pd auf BaSO ₄ (0,0788 mg/ml)	8,2	12
1	Platin (0,0105 mg/ml)	18	82
2	Platin (0,0105 mg/ml)	16	64
3	Platin (0,0105 mg/ml)	18	57

Φ Quantenausbeuten (Licht von 400 bis 500 nm);

T_{EX} extrapolierte Turnover Number;

¹ mg Katalysatormetall pro ml Bestrahlungslösung.

Versuche zur Identifizierung der Hydrierungsprodukte von **1–3** wurden nicht unternommen. O. Johanson *et al.* [6] berichten, daß die Hydrierung von MV während der H₂-Produktion nur in einem Pyridinring erfolgt. Wir nehmen an, daß dies auch bei den Verbindungen **1–3** zutrifft, wobei der nichtsubstituierte Pyridiniumring bevorzugt angegriffen wird.

Mit dem Hydrierkatalysator Pd auf BaSO₅ (5% Pd) wurden Versuche mit zwei verschiedenen Palladiumkonzentrationen durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). Bei der geringeren Pd-Menge c_1 war zwar die Quantenausbeute geringer ($\Phi_1 = 6,2\%$, $\Phi_2 = 8,2\%$), dafür aber die Hydrierstabilität des MV höher ($T_{EX}^1 = 22$, $T_{EX}^2 = 16$). Palladium Black erwies sich als schlechterer Hydrierkatalysator als Palladium auf Bariumsulfat und zeigte somit eine höhere T_{EX} für MV (siehe Tab. I). Als Ursache für das unterschiedliche Hydrierverhalten der untersuchten Katalysatoren muß neben der unterschiedlichen Aktivität auch die unterschiedliche Größe und Oberflächenbeschaffenheit der Pt-, Pd- und Pd-auf-BaSO₄-Teilchen in Betracht gezogen werden.

Hydrierversuche

Hydrierversuche (Bedingungen siehe Experimenteller Teil) zeigten, daß bei pH = 7 reduziertes Methylviologen MV⁺ gebildet wird (Blaufärbung der Lösung), während bei pH = 5 keine Farbveränderung beobachtet werden konnte. Festgestellt wurde weiters, daß Methylviologen MV²⁺ bei pH = 7 leichter von H⁺ angegriffen wird als bei pH = 5. Aus diesen beiden experimentellen Befunden kann man schließen, daß MV⁺ leichter hydriert wird als MV²⁺.

Die Beobachtung von Sasse *et al.* [6], daß in Bestrahlungsgemischen nur ein Pyridinring des MV reduziert wird (siehe Abb. 1), kann durch diese Annahme ebenfalls erklärt werden. Das 1-Methyl-4-[4'-(1'-methylpiperidyl)]pyridiniumkation wird in Bestrahlungsgemischen nicht mehr reduziert (entsprechend dem 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumdikation MV²⁺ zum 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumkationradikal MV⁺).

Reaktionsmechanismus

Als Erklärung für die leichte Hydrierbarkeit der Relaisverbindungen, wie sie bei den Bestrahlungsversuchen beobachtet werden konnte, wird der folgende Mechanismus als Arbeitshypothese vorgeschlagen:

Nach der Reduktion durch den angeregten Sensibilisator (2a) wurde die reduzierte Relaisverbindung protoniert (7), es bildet sich (im Falle von MV) ein Dikationradikal ($\text{MV}-\text{H}^{2+}$) aus. Getoff *et al.* [16] berichteten bereits von einer Protonierung des MV^{2+} (gemäß Gleichung (7)) mit $\text{pK} = 2,9 \pm 0,1$.

Das protonierte Methylviologenkationradikal ($\text{MV}-\text{H}^{2+}$) hat nun die Möglichkeit, ein Wasserstoffatom ($\text{H}^\cdot$) auf den Platinkatalysator zu transferieren (8). Dort können $2\text{H}^\cdot$ -Atome zu H_2 rekombinieren, das dann vom Katalysator desorbiert. Konkurrierend zur Reaktion (8) kann ein protoniertes Methylviologenkationradikal ($\text{MV}-\text{H}^{2+}$) mit $\text{H}^\cdot$ adsorbiert an den Platinteilchen, reagieren (9).

Getoff *et al.* [16] berichten weiters, daß zwei protonierte Methylviologenkationradikale dimerisieren bzw. gemäß (10) disproportionieren. Die bei den Reaktionen (9) und (10) entstehenden Produkte (MVH_2^{2+}) sind so reaktiv, daß sie sofort weiterreagieren (11).

Durch den Protonierungsschritt (7) könnte auch die leichtere Hydrierbarkeit von $\text{MV}-\text{H}^{2+}$ im Vergleich zu MV^{2+} verursacht werden.

Zusammenfassung

Wie auch schon früher von Sasse *et al.* [6] für MV beschrieben, unterliegen quartäre Pyridiniumverbindungen einer reduktiven Zerstörung, die durch die Hydrierung mit dem produzierten Wasserstoff in Gegenwart hochreaktiver Redoxkatalysatoren (Platin, Palladium) erfolgt.

Aus den vorliegenden experimentellen Ergebnissen ergibt sich, daß durch Einführung raumerfüllender Gruppen in Viologenstrukturen **1–3** eine deutliche Verbesserung der chemischen Stabilität der Elektronenrelais bei wenig veränderten Quantenausbeuten erreicht wird. Der Einsatz von Palladium bzw. Palladium auf Bariumsulfat als Katalysator brachte keine Verbesserung der Stabilität der Systeme. Hydrierversuche zeigten, daß bei pH 7 die Hydrierung von MV rascher erfolgt als bei pH 5.

Die Autoren danken Herrn Ass.-Prof. Univ.-Doz. Dr. Karl Eichinger (Institut für Organische Chemie, Technische Universität Wien) für die 1,1'-Dialkyl-4,4'-bipyridiniumverbindungen und dem „Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung“ (Projekt 8346-CHE) sowie der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien für ihre finanzielle Unterstützung.

- [1] K. Kalyanasundaram, J. Kiwi und M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **61**, 2720 (1978).
- [2] R. Bauer, P. Nussbaumer und M. Neumann-Spallart, *Z. Naturforsch.* **43b**, 475 (1988).
- [3] A. Harriman, *J. Photochem.* **29**, 139 (1985).
- [4] K. Eichinger, P. Nussbaumer und R. Vytlačil, *Spectrochim. Acta* **43A**, 731 (1987).
- [5] E. Amouyal und P. Koffi, *J. Photochem.* **29**, 227 (1985).
- [6] O. Johanson, A. Launikonis, J. W. Loder, A. W.-H. Mau, W. H. F. Sasse, J. D. Swift und D. Wells, *Aust. J. Chem.* **34**, 981 (1981).
- [7] O. Johanson, A. Launikonis, J. W. Loder, A. W.-H. Mau, W. H. F. Sasse, J. D. Swift und D. Wells, *Aust. J. Chem.* **34**, 2347 (1981).
- [8] 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).
- [9] E. Amouyal und B. Zidler, *Israel J. Chem.* **22**, 117 (1982).
- [10] J. Calvert und J. Pitts, *Photochemistry*, p. 783, John Wiley & Sons Inc. (1966).
- [11] J. J. Kirkland und J. H. Yoe, *Analyt. Chem.* **26**, 1340 (1954).
- [12] P. A. Brugger, P. Cuendet und M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2923 (1981).
- [13] S. Hünig und G. Sauer, *Liebigs Ann. Chem.* **748**, 127 (1971).
- [14] R. Bauer und C. Königstein, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **59**, 61 (1991).
- [15] R. Bauer und C. Königstein, *New Sensitizing Relay Compounds for H_2 -Production*, in T. N. Verziroglu und P. K. Takahashi (Herausg.): *Hydrogen Energy Progress VIII*, Vol. **1**, p. 395, Pergamon Press, New York (1990).
- [16] S. Solar, W. Solar, J. Holcman, K. Sehested und N. Getoff, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **78**, 2467 (1982).