

pH-Abhängigkeit der photochemischen Chlor- und Sauerstoffentwicklung in einer wässrigen chloridhaltigen Silberzeolith-Dispersion**

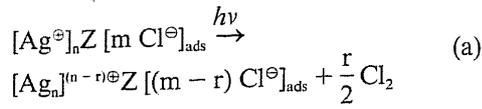
Gion Calzaferri* und Werner Spahn

Abstract: Below pH 4 aqueous Ag⁺-zeolite dispersions produce Cl₂ in the presence of Cl⁻ with high quantum yield when irradiated at λ = 370 nm. On changing from acid to alkaline conditions a change from chlorine to oxygen production is observed. Both processes can be sensitized over the whole visible spectrum by means of self-sensitization. Self-sensitization means that systems which are first insensitive to light of a certain wavelength become photoactive after they have been irradiated with light of higher energy. The pH-dependence of the photochemical oxygen and chlorine evolution from an aqueous silver zeolite dispersion in presence of Cl⁻ is reported.

Aus Dispersionen von Silberzeolith in Wasser wird bei Belichtung im nahen UV-Bereich Sauerstoff entwickelt^[1,2]. Nach Beobachtung eines Effekts, den wir «Eigensensibilisierung» nennen, gelang unserer Arbeitsgruppe die spektrale Sensibilisierung dieser Reaktion ohne Zuhilfenahme von speziellen Sensibilisatoren^[3]. Eigensensibilisierung bedeutet, dass ein System, das zuerst unempfindlich ist gegen Belichtung bei einer bestimmten Wellenlänge, nach Bestrahlen mit Photonen grösserer Energie auch im langwelligen Bereich photoaktiv wird. Die photochemische Entwicklung von Sauerstoff aus Wasser mit sichtbarem Licht ist von grosser Bedeutung, da sie eine der Voraussetzungen für effiziente Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie in Form von chemischer Energie ist.

Ende 1980 fanden wir, dass eine wässrige Silberzeolith-Dispersion nach Zugabe von Natriumchlorid in schwach saurem Milieu beim Belichten im nahen UV mit hoher Quantenausbeute von mehr als 20% Chlor freisetzt, das man ohne weiteres riechen kann^[4]. Auch diese Reaktion lässt sich durch «Eigensensibilisierung» spektral sensibilisieren^[5]. Im Gegensatz zur Sauerstoffproduktion aus Wasser ist es

dem Edukt der photochemischen Chlorproduktion, den Chlorid-Ionen, verwehrt, in die Zeolith-Hohlräume einzudringen. Also muss die Oxidation von Chlorid zu Chlor an der Oberfläche des Zeoliths stattfinden (Schema (a)).



Z: negativ geladenes Zeolithgerüst

Zwischen einer Graphitelektrode und einem Silberblech, die in die Dispersion eintauchen, können nach Belichtung Potentialdifferenzen von mehr als 1000 mV gemessen werden. Am Silberblech stellt sich das Ag/AgCl-Potential ein, während die Graphitelektrode als Chlorelektrode wirkt. Trotz der grossen treibenden Kraft ([Ag/AgCl:HCl (1M):Cl⁻/½Cl₂], E°=1.14 V) ist die Rekombination ½Cl₂ + Ag → AgCl sehr langsam, so dass Chlor bequem abgetrennt werden kann. Es stellte sich die Frage, ob die pH-Abhängigkeit der photochemischen Chlor- und Sauerstoffentwicklung aus dem bekannten Gleichgewichtsverhalten von Chlor in Wasser abzuleiten ist^[6]. Die im folgenden beschriebenen Ex-

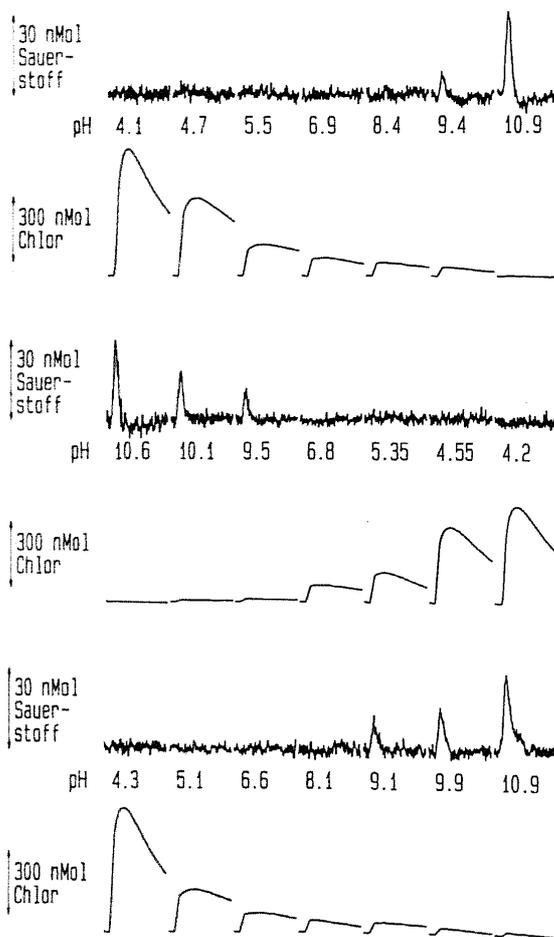


Fig. 1. pH-Abhängigkeit der O₂- (obere Kurve) und der Cl₂-Entwicklung (untere Kurve) einer chloridhaltigen wässrigen Dispersion von Ag⁺-Zeolith A (550 mg, Austauschgrad 85%, in 100 mL 0.2M KCl) unter Belichtung bei λ = 370 nm. Die eingestrahelte Lichtleistung betrug etwa 5 mW. Der Sauerstoffsensordurch Einspritzen von mit Sauerstoff gesättigtem Wasser geeicht, der Chlorsensordurch Einspritzen von Hypochlorit in stark saure Lösung. Die Messkurven sind so gezeichnet, dass die momentane Sauerstoff- bzw. Chlorkonzentration in der Dispersion abgelesen werden kann (die x-Achse entspricht einer Zeitachse).

*Korrespondenz: Privatdozent Dr. G. Calzaferri
 Institut für Anorganische, Analytische und
 Physikalische Chemie
 Universität Bern
 Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

** Diese Arbeit wurde vom NEFF (Nationaler Energie-Forschungs-Fonds, Projekt 329) sowie vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 2.227-0.84) unterstützt.

perimente wurden mittels einer von uns entwickelten computergesteuerten Photo-lyseapparatur ausgeführt^[3,7].

Sauerstoff haben wir mit einem käuflichen Clark-Sauerstoffsensoren (WTW EO 90) nachgewiesen, Chlor mit einem umgebauten Clark-Sauerstoffsensoren des gleichen Typs^[5]. Die gerührte Silberzeolith-Dispersion (550 mg Ag⁺-Zeolith A, Austauschgrad 85%, in 100 mL 0.2M KCl) wurde während je 5 min mit Licht der Wellenlänge 370 nm (Monochromator mit 30 nm Schlitzbreite) belichtet. In Intervallen von 8 s wurde vor, während und nach dem Belichten die Chlor- und Sauerstoffkonzentration in der Dispersion registriert. Eine solche Einzelmessung dauerte 30 min. Anschliessend wurde durch Zugabe von 1M NaOH oder 1M HCl der pH-Wert der Dispersion auf den nächsten, zu Beginn des Experiments vorgegebenen, Wert eingestellt. Insgesamt haben wir 100 Messungen zwischen pH 4 und pH 11 ausgeführt.

Die Resultate einiger dieser Messungen sind in Fig. 1 wiedergegeben.

Bei pH 4 tritt ein kräftiges Chlorsignal auf, das mit zunehmendem pH rasch abnimmt, aber erst im stark alkalischen Gebiet ganz verschwindet. Ein signifikantes Sauerstoffsignal ist erst bei pH > 9 zu beobachten. Wird die Dispersion angesäuert, so steigt das Chlorsignal wieder an. Es gibt Hinweise dafür, dass im schwach sauren bis schwach alkalischen Gebiet Hypochlorit gebildet wird, das mit den verwendeten O₂- und Cl₂-Sensoren nicht detektiert werden kann.

Seit den Arbeiten von *Baur und Rebmann*^[8] wurde immer wieder angenommen, dass in wässrigen Silberchlorid-Dispersionen photochemisch gebildetes Chlor spontan weiterreagiert, wobei Sauerstoff entsteht. Wir haben gezeigt, dass dies in den beschriebenen Experimenten erst bei stark alkalischen Bedingungen (pH > 9) teilweise zutrifft.

Eingegangen am 11. November 1986 [FC 89]

- [1] P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, H. K. Beyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1977) 128.
 [2] S. Leutwyler, E. Schumacher, *Chimia* 31 (1977) 475.
 [3] G. Calzaferri, S. Hug, T. Hugentobler, B. Sulzberger, *J. Photochem.* 26 (1984) 109.
 [4] G. Calzaferri, *Chimia* 35 (1981) 209.
 [5] G. Calzaferri, W. Spahni, *J. Photochem.* 32 (1986) 151.
 [6] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Chlor*, Ergänzungsband Teil A, 8. Aufl., Springer, Berlin (1968) 245.
 [7] G. Calzaferri, *Chimia* 40 (1986) 74; in dieser Arbeit sind Errata wie folgt zu korrigieren
 p. 83: $\Delta q_0 = [(h/2\mu\omega) \cdot (2n + 1)]^{1/2}$
 p. 85: $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{Katalysator}]{h\nu} \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$
 p. 90: $(16) \dots \sum_{e=1}^{2n} (2R\zeta_{nl})^{2n-e} \cdot \frac{e}{(2n-e)!}$
 p. 93: [37] ... *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 73 (1969) 251.
 [8] E. Baur, A. Rebmann, *Helv. Chim. Acta* 4 (1921) 16.

REKEST: a Computer Program to REsearch for the KEY Step of a Synthesis – Application to Strategies for Building the Longifolene Skeleton**

René Barone* and Michel Chanon

Abstract: We describe the program REKEST (REsearch for the KEY STep) the aim of which is to research the key step of a synthesis by dissecting the target molecule according to formal schemes. These schemes represent generalized reactions which allow to delete and/or add one or several bonds in the target compound. By this method the user obtains rapidly a view of possible interesting intermediates. REKEST proposed new ideas for the synthesis of longifolene and recognized existing ones. REKEST is written in BASIC and runs on an Apple II microcomputer.

Introduction

There are presently a great number of computer assisted organic synthesis (CAOS) programs^[1]. Most of these programs are developed according to the main principles defined by *Corey* and *Wipke* in their first paper^[2]: they work backward from the target to the starting materials by

construction of a synthetic tree. But this approach leads to a «combinatorial explosion» and the problem is to prune the synthetic tree. When a chemist plans a synthesis, he seldom works out such an extensive inventory. One may compare this problem to those associated with chess games, where computers analyze thousands of combinations whereas the great master concentrates rapidly on the best ones. As a consequence, the great masters regularly defeat the computer. So in these CAOS programs strategies and tactics have been elaborated in order to discard the bad solutions and to find the interesting ones faster^[1].

Other approaches have been proposed to look for syntheses of a target compound. They differ from the classical approach because they solve only part of the

problem, the chemist having then to complete the solutions. For example:

- *Wipke* proposed an approach which allows one to find the starting materials associated with a given target^[3]; the chemist has then to find the best set of reactions which connects these reagents to the target.
- *Winter* proposed an approach to code synthetic pathways on the basis of strategies^[4].
- SAS (Simulated Analytical Synthesis)^[5,6] is based upon the analytical approach proposed by *Corey* et al.^[7] and taken further by *Hamon* and *Young*^[8]. The aim of this program is to cut bonds in the skeleton of the target molecule in order to display potential precursors.

The foregoing references reflect the diversity of the chemist's reasoning involved in the synthesis of a given target compound. The programmed simplifications result from the discovery of the key step in the considered synthesis.

Deslongchamp's article^[9] on strategies, or the «chiron» approach developed by *Hanessian*^[10] provide general illustrations of this notion of key step in synthesis planning. *Hendrickson's* program involves initial dissection of the skeleton only, first to find all fully convergent modes of assembly, then the shortest sequences of constructions only to execute each^[11].

The analytical approach allows one in some cases to find efficiently the key step of a synthesis. For example, SAS suggested the possibility of an intramolecular Diels-Alder reaction as the key step in the preparation of ellipticine, and a recent synthesis confirmed the soundness of this proposition^[6,12]. However, SAS's approach is not actually comprehensive because it only breaks bonds: there is no formation of new bonds in the target compound; for exam-

*Correspondence: Dr. R. Barone
 Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire
 U.A. CNRS 126
 Faculté des Sciences de St. Jérôme
 Rue Henri Poincaré, F-13397 Marseille cedex 13
 (France)

**Acknowledgement: The authors thank Prof. J.B. Hendrickson, Brandeis University, Waltham MA, for useful suggestions during the writing of this paper.