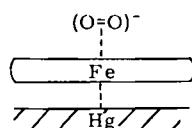


Die Ursache des Stromminimums nach der katalytischen Überhöhung (siehe Abb. 1, b bis g) wurde zunächst in einer inhibierenden Adsorption gesucht. Es konnten aber weder durch Elektrokapillarkurven noch durch tensammetrische Untersuchungen Adsorptions-Desorptionsprozesse im Spannungsbereich des Minimums gefunden werden.

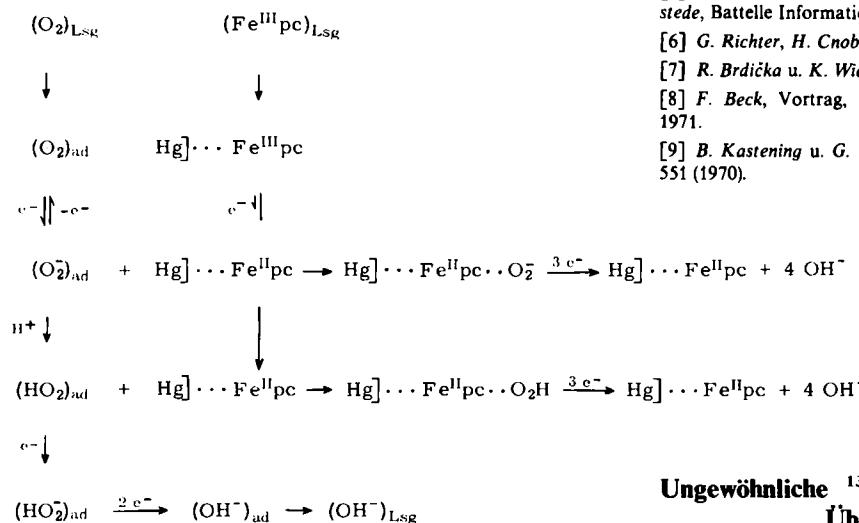
Bei allen untersuchten Verbindungen waren zwei Bedingungen zu erfüllen, bevor eine katalytische Reaktion ablief:

1. mußte das Zentralatom in der niederen Wertigkeitsstufe vorliegen (eventuell durch eine vorgelagerte elektro-chemische Reduktion);
 2. mußte die Aufnahme des ersten Elektrons durch das Sauerstoff-Molekül unter Bildung des Hyperoxid-Ions O_2^- bereits erfolgt sein.

Es wird daher angenommen, daß der Katalysator erst mit dem „anreduzierten“ Sauerstoff, dem O_2^- , den Komplex bildet, der den schnellen Elektronenaustausch begünstigt. Das Oxidans bleibt bis zur vollständigen Umsetzung über das gleiche Komplexmolekül mit der Elektrodenoberfläche verbunden.



Der Stromabfall nach Erreichen des Strommaximums verläuft parallel mit der Aufnahme des zweiten Elektrons im unkatalysierten Prozeß. Dieses Wegfangen des O_2^- -Ions oder des protonierten HO_2 -Radikals mit negativer werdendem Potential in der konkurrierenden Elektrodenreaktion entzieht dem katalytischen Prozeß das Ausgangsprodukt. Die Vorstellung vom gesamten Reaktionsablauf ist im folgenden Schema wiedergegeben:



In wässriger Lösung ist das Produkt der ersten Elektro-nenaufnahme nur durch Inhibierung der nachgelagerten Protonierung (z. B. durch Triphenylphosphinoxid) und damit der Aufnahme des zweiten Elektrons zu stabilisieren^[9]. Im methanolischen Elektrolyten lassen sich beide Teilschritte mit Hilfe der „Square-Wave“-Polarographie auch ohne Inhibitor trennen (siehe Abbildung 2).

Der erste Teilschritt ist schnell und verursacht eine spitze Welle im Square-Wave-Polarogramm bei -0.175 V. Das

zweite Elektron kann erst nach Ablauf der gehemmten Reaktion der Protonierung des Hyperoxid-Ions aufgenommen werden; das Square-Wave-Polarogramm zeigt hier eine flache Welle bei -0.36 V. Durch Zugabe von Wasser lässt sich die zweite Welle in die erste hineinverschieben, was auf die Beschleunigung der HO_2 -Bildung hinweist.

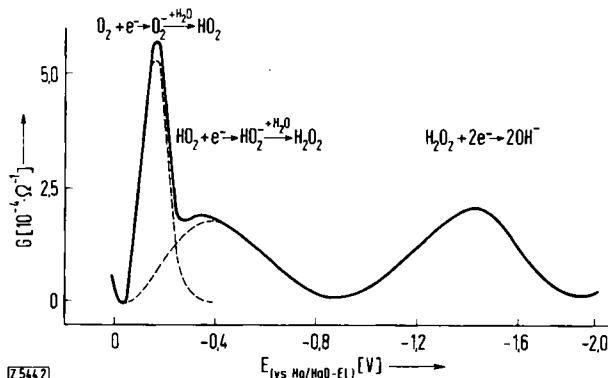


Abb. 2. Square-Wave-Polarogramm der Sauerstoffreduktion (0.1 M LiOH in Methanol, luftgesättigt, 25°C; Rechteckspannungsamplitude 2 mV).

Zugabe von CN^- -Ionen ($> 10^{-6}$ M) zur Lösung bewirkt eine Inaktivierung des Eisen-Phthalocyanin-Komplexes. Diese Vergiftung kann im Bild des Brückenkomplexes als Verdrängung von O_2 durch CN^- aus der sechsten Koordinationsstelle verstanden werden.

Eingegangen am 9. September 1971 [Z 544]

- [1] A. H. Cook, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1761 (1938).
 - [2] H. Kropf, Liebigs Ann. Chem. 637, 73 (1960).
 - [3] R. Jasinski, J. Electrochem. Soc. 112, 526 (1965).
 - [4] H. Jahnke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 1053 (1968).
 - [5] H. Alt, H. Binder, G. Klempert, A. Köhling, W. Lindner u. G. Sandstede, Battelle Information 11, 64 (1971).
 - [6] G. Richter, H. Cnobloch u. H. J. Henkel, US-Pat. 3585079 (1971).
 - [7] R. Brdička u. K. Wiesner, Naturwissenschaften 31, 247 (1943).
 - [8] F. Beck, Vortrag, Symp. Angew. Elektrochem. Wien, Februar 1971.
 - [9] B. Kastening u. G. Kazemifard, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 551 (1970).

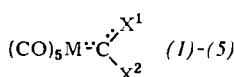
Ungewöhnliche ^{13}C -Chemische Verschiebungen an Übergangsmetall-Carben-Komplexen

Von Cornelius G. Kreiter und Victor Formáček^[1]

Um unsere Kenntnis der Bindungsverhältnisse in Übergangsmetall-Carben-Komplexen^[11] zu vervollständigen, ha-

[*] Priv.-Doz. Dr. C. G. Kreiter
Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21
Dr. V. Formáček
Bruker-Physik AG
7501 Karlsruhe-Förchheim

ben wir die Puls-Fourier-Transform-¹³C-NMR-Spektren^[2] einiger typischer Verbindungen aufgenommen. Die zu untersuchenden Komplexe wurden so ausgewählt, daß in der allgemeinen Formel



sowohl M als auch X¹ und X² variieren (siehe Tabelle).

Tabelle. ¹³C-Chemische Verschiebungen von Phenylmethoxycarbene-pentacarbonyl-chrom (1), Methylmethoxycarbene-pentacarbonyl-chrom (2), Methylmethoxycarbene-pentacarbonyl-wolfram (3), Methyl(methylthio)carbene-pentacarbonyl-wolfram (4) und Methyl(methylamino)carbene-pentacarbonyl-wolfram (5). Messungen an ca. 20-proz. Lösungen in [D₆]-Benzol mit einem Bruker-Multikern-Spektrometer HX 90/8 bei 22.63 MHz. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm relativ zu internem TMS angegeben.

Verb.	M	X ¹	X ²	δC(Carbene)	δC(CO)		δC(X ¹)	δC(X ²)
					trans	cis		
(1)	Cr	OCH ₃	C ₆ H ₅	-351.42	-224.57	-216.67	-66.62	-153.82 (C-1) -130.26 (C-4) -128.38 (C-2, C-6) -122.89 (C-3, C-5)
(2)	Cr	OCH ₃	CH ₃	-360.23	-223.76	-216.93	-66.08	-48.10
(3)	W	OCH ₃	CH ₃	-332.90	-203.62	-197.60	-69.67	-51.51
(4)	W	SCH ₃	CH ₃	-332.54	-207.40	-198.05	-26.43	-47.11
cis-(5)	W	NHCH ₃	CH ₃	-255.67	-203.44	-198.86	-33.71	-46.39
				-258.73	-203.44	-199.40	-36.68	-41.62

Die Tabelle zeigt, daß die Carben-Kohlenstoffatome in (1)-(5) extrem entschirmt sind und ihre Signale weit außerhalb des Bereiches liegen, innerhalb dessen die ¹³C-NMR-Signale gängiger organischer Verbindungen erscheinen^[2]. Die starke Entschirrmung ist recht gut mit dem aus anderen NMR-Messungen und Dipolmomentstudien gefolgerten Elektronenmangel am komplex gebundenen Carben-Kohlenstoff zu vereinbaren^[1].

Mit der Änderung von M, X¹ und X² in (1)-(5) verschiebt sich auch das ¹³C-NMR-Signal des Carben-Kohlenstoffs ganz charakteristisch. Ersetzt man das Chrom in (2) durch Wolfram, so erhält man (3), in dem der Carben-Kohlenstoff besser abgeschirmt ist. Den gleichen Effekt bewirkt die C-Phenylgruppe in (1) anstelle der C-Methylgruppe in (2), da die Phenylgruppe durch Wechselwirkung des delokalisierten, aromatischen π -Elektronensystems mit dem leeren p-Orbital des Carben-Kohlenstoffs dessen Elektronendefizit stärker vermindern kann als die Methylgruppe, die nur induktiv wirkt^[3]. Ebenso findet man auch eine Abhängigkeit vom Heteroatom in (3), (4) und (5). Der schwächer elektronegative Stickstoff in (5) gibt deutlich mehr negative Ladung an den Carben-Kohlenstoff ab als der stärker elektronegative Sauerstoff in (3).

Die Messung an (5) wurde an einem Gemisch der cis-trans-Isomeren^[4] (65:35) vorgenommen. Die Isomere, die sich voneinander lediglich durch die Orientierung ihrer C- und N-Methylgruppen unterscheiden, haben verschiedene ¹³C-NMR-Spektren. Die Signale für cis- und trans-(5) in der Tabelle wurden aufgrund der Intensitäten zugeordnet. Wie im ¹H-NMR-Spektrum das N-Methylsignal des cis-Isomeren bei höheren Feldstärken erscheint als das des trans-Isomeren, erscheinen auch die ¹³C-NMR-Signale der beiden Isomeren in dieser Reihenfolge.

Bemerkenswert sind die praktisch gleichen δC_(Carben)-Werte für (3) und (4), die auf eine etwa gleichgroße Ladungsübertragung vom Sauerstoff bzw. Schwefel hindeuten. Eine Erklärung hierfür sehen wir in der ungünstigeren

Überlappung der großen gefüllten p-Orbitale des Schwefels mit dem kleineren leeren p-Orbital des Carben-Kohlenstoffs^[5].

An allen untersuchten Carben-Komplexen wird das Signal des trans-ständigen CO-Liganden bei niedrigeren Feldstärken beobachtet als das der cis-ständigen CO-Liganden. Es sei noch vermerkt, daß die meisten ¹³C-NMR-Signale der Gruppen X¹ und X² von (1)-(5) außerhalb des Bereichs erscheinen, der für diese Gruppen in organischen Molekülen charakteristisch ist. Teilweise findet man die

Signale bis um ca. 2 ppm nach niedrigeren Feldstärken verschoben; auch hier manifestiert sich wieder der starke Elektronenzug des Carben-Kohlenstoffs.

Eingegangen am 1. Oktober 1971 [Z 543]

- [1] C. G. Kreiter u. E. O. Fischer, XXIII. IUPAC-Kongreß, Boston 1971.
 [2] E. Breitmaier, G. Jung u. W. Voelter, Angew. Chem. 83, 659 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 673 (1971).
 [3] E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller u. R. D. Fischer, J. Organometal. Chem. 28, 237 (1971).
 [4] E. Moser u. E. O. Fischer, J. Organometal. Chem. 16, 275 (1969).
 [5] E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter u. J. Müller, Chem. Ber., im Druck.

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie an Eisenproteiden – Zur Wertigkeit des Eisens in Ferredoxinen

Von Dieter Leibfritz^[*]

Die Bestimmung der Wertigkeit eines Metallions in Metallproteiden ist immer noch sehr schwierig, da chemische Reaktionen häufig nicht zu eindeutigen Ergebnissen führen und die ESR- sowie die Mößbauer-Spektroskopie sich oft als nicht nutzbar erweisen, sofern die Komplexe diamagnetisch bzw. mößbauer-inaktiv sind. Unabhängig davon und grundsätzlich für jedes Metall oder Element (ausgenommen Wasserstoff) anwendbar ist hingegen die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPE- oder ESCA-

[*] Dr. D. Leibfritz [**]
 Gates and Crellin Laboratories of Chemistry
 California Institute of Technology
 Pasadena, Calif. 91109 (USA)

[**] Den Herren Prof. E. Bayer, Tübingen, Prof. H. B. Gray, Pasadena, sowie Dr. H. P. Hagemann danke ich für die Überlassung von Substanzproben, Herrn Dr. W. Proctor, Fa. Varian, Palo Alto, für die Benützung eines IEE-Spektrometers und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium.