

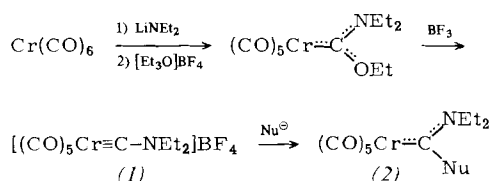
– 2.0 °C, $5.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l). – (4a) reagiert mit wäßrigem HBF_4/THF quantitativ zu (3a).

- [9] IR (ν_{CO} ; CH_3NO_2 ; – 25 °C): 2082, 2058, 1869 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_3NO_2 , int. TMS, – 20 °C): $\delta_{\text{C}_5\text{H}_5} = 6.07$ („s“, 10H), $\delta_{\text{RhHHRh}} = -10.67$ (t, 1H; $^1J_{\text{Rh,H}} = 18.3$ Hz); $A = 85$ $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (CH_3NO_2 , – 9.0 °C, $2.7 \cdot 10^{-4}$ mol/l).
- [10] Die exakte Geometrie von (5) ist für das vorliegende System nicht bekannt. Die beobachteten H/D-Austauschprozesse verlaufen sehr wahrscheinlich über unsymmetrische $\text{Rh}-\text{CH}_2\text{H} \dots \text{Rh}$ -Brücken; vgl. R. B. Calvert, J. R. Shapley, J. Am. Chem. Soc. 100, 7726 (1978).
- [11] Schwarze, kaum luftempfindliche rautenförmige Kristalle (aus CH_2Cl_2): $\text{Fp} = 152\text{--}154$ °C (6e) bzw. > 138 °C (6f). (6f): IR (ν_{CO}): 1879, 1844 cm^{-1} (KBr), 1892, 1849 cm^{-1} (CH_2Cl_2); $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$, int. TMS, 25 °C): $\delta_{\text{C}_5\text{H}_5} = 5.53$ (d, 5H; $^2J_{\text{Rh,H}} = 0.65$ Hz), 5.64 (d, 5H; $^2J_{\text{Rh,H}} = 0.45$ Hz), $\delta_{\text{CH}_3} = 1.33$ (d, 3H; $^2J_{\text{Rh,CH}_3} = 2.4$ Hz). Wir danken Dr. Th. Burgemeister für sämtliche NMR-Spektren. – Die Zusammensetzung von (6e, f) ist auch durch C,H,Rh,Cl(Br)-Analysen gesichert. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse beweist das Vorliegen symmetrischer CO-Brücken sowie die cis-Konfiguration der Ligandsätze CH_3 , Br bzw. C_5H_5 , C_5H_5 ; W. A. Herrmann, J. Plank, M. Ziegler, B. Balbach, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980), im Druck.
- [12] W. A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, J. Organomet. Chem. 190, C47 (1980). – Inzwischen ist auch die Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CO})_3$ aus $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2/\text{HBF}_4$ gelungen; das Zwischenprodukt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CO})_3\text{H}]^+ \text{BF}_4^-$ ist in Substanz isolierbar.

Struktur von $[(\text{CO})_5\text{CrCNET}_2]\text{BF}_4$, einer metallorganischen Schlüsselverbindung; Umsetzung zum Carbenkomplex $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{AsPh}_2)\text{NET}_2$ ^[1]

Von Ulrich Schubert, Ernst Otto Fischer und Dieter Wittmann^[*]

Die von uns entwickelte Methode, Carben-Komplexe durch Umsetzung von Hexacarbonylchrom, -molybdän oder -wolfram mit Nucleophilen und Alkylierung der dabei entstehenden Acylmetallate herzustellen^[2], ist mit schwachen Nucleophilen nicht mehr anwendbar. In solchen Fällen führt der Umweg über die Reaktionsfolge^[3,4]



also der indirekte Austausch einer Alkoxygruppe gegen einen anderen nucleophilen Substituenten (Nu) zum Ziel.

Die allgemeine Anwendbarkeit des Schrittes (1) → (2) konnten wir jetzt erneut bestätigen, als uns durch Reaktion von (1) mit Kalium-diphenylarsenid ($\text{Nu} = \text{AsPh}_2$) die Synthese eines arsen-substituierten Carben-Komplexes gelang. Die spektroskopischen Daten von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{AsPh}_2)\text{NET}_2$ sind in Tabelle 1 angegeben.

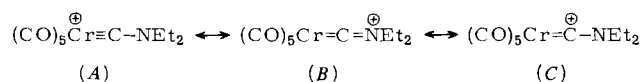
Tabelle 1. Spektroskopische Daten des Diphenylarsenocarben-Komplexes (2), $\text{Nu} = \text{AsPh}_2$.

IR (ν_{CO} -Bereich, <i>n</i> -Pentan, NaCl-Optik): 2055 (m), 1942 (vs), 1936 (vs) cm^{-1} .
MS (CI-Quelle, 30 °C): $m/e = 449$ $[\text{M} - 2\text{CO}]^+$, 421 $[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 393 $[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 313 $[\text{Carben}]^+$.
$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Aceton, – 30 °C, rel. $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H}$): $\delta = 7.39$ (10H, S; C_6H_5), 4.62 und 3.97 (je 2H, Q; CH_2 , <i>E,Z</i> -Isomere), 1.66 und 0.78 (je 3H, T; CH_3 , <i>E,Z</i>).
$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Aceton, – 20 °C, rel. $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H}$): $\delta = 287.74$ (C_{Carben}), 225.29 ($\text{C}_{\text{CO,trans}}$), 218.0 ($\text{C}_{\text{CO,cis}}$), 142.13, 133.85, 130.03 und 129.54 (C_{Phenyl}), 59.69 und 56.69 (CH_2 ; <i>E,Z</i>), 15.11 und 14.21 (CH_3 ; <i>E,Z</i>).

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dr. habil. U. Schubert, Dipl.-Chem. D. Wittmann
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Da die durch Umsetzung von (1) mit Nucleophilen zugänglichen Carben-Komplexe ihrerseits von präparativem und theoretischem Interesse sind (vgl. ^[4,5]), kommt dem kationischen Carbin-Komplex (1) eine Schlüsselrolle zu. Carbin(pentacarbonylmetall-Kationen) $[(\text{CO})_5\text{MCR}]^+$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) werden auch bei der Herstellung von Carbin- aus Carben-Komplexen als Zwischenstufen diskutiert^[6], jedoch konnten bisher nur solche mit $\text{R} = \text{NR}_2$ isoliert werden. Von der Röntgen-Strukturanalyse^[7] von (1) waren daher prinzipielle Aussagen über die Natur dieser Verbindungsklasse zu erwarten.

Auffallendste Merkmale der Struktur von (1) (vgl. Abb. 1) sind die im Vergleich zu anderen Aminocarbin-Komplexen des Chroms^[5a,8] verlängerte $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Bindung und der große $\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Abstand der zum Carbinliganden *trans*-ständigen CO-Gruppe. Die $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Bindungslänge in (1) ist mit 178 pm die größte bisher beobachtete. Ihr Vergleich mit denen in *trans*-Halogeno(tetracarbonyl)aryl- oder -alkylcarbin-Komplexen von etwa 168–170 pm zeigt die starke Beteiligung der mesomeren Grenzform (B).



Folglich liegt auch der $\text{C}_{\text{Carbin}}-\text{N}$ -Abstand mit 128 pm im Doppelbindungsbereich. Der Einfluß der Grenzform (C) kommt außer im Reaktionsverhalten von (1) auch darin zum Ausdruck, daß der $\text{C}-\text{N}$ -Abstand in (1) trotz des größten $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Abstandes in der Reihe der Aminocarbin-Komplexe etwa nur dem bei *trans*- $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CO})_4\text{CrCNET}_2$ ^[8b] gefundenen Wert von 126 pm ($\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carbin}} = 174$ pm) entspricht. Der extrem große $\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Abstand der zum Carbinliganden *trans*-ständigen CO-Gruppe deutet schließlich darauf, daß auch das Chromatom einen Teil der positiven Ladung übernimmt (Grenzform A).

Delocalisation der positiven Ladung erfolgt somit über die gesamte $\text{Cr}-\text{C}-\text{N}$ -Einheit. Ersatz der Aminogruppe durch einen Alkyl- oder Aryl-Rest bewirkt aufgrund des Wegfalls von (B) eine verstärkte Positivierung des Metallatoms und somit eine weitere Schwächung der $\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO,trans}}$ -Bindung. Die entsprechenden kationischen Carbin-Komplexe werden dadurch so stark destabilisiert, daß sie unter den üblichen Bedingungen nicht mehr beobachtet bzw. isoliert werden können.

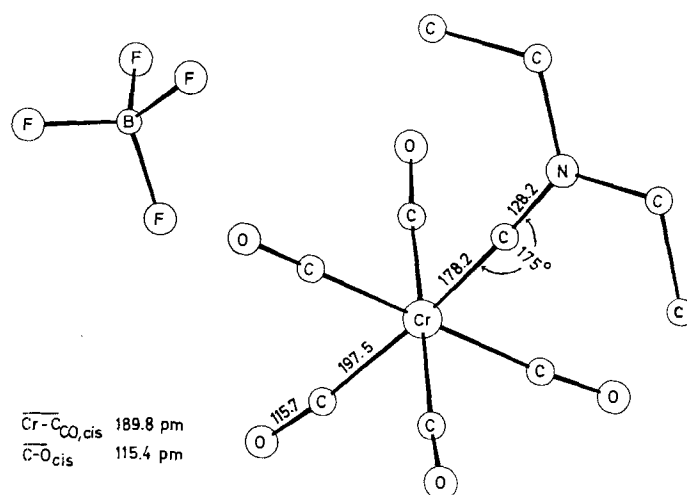


Abb. 1. Struktur von (1) im Kristall mit einigen wichtigen Abständen (in pm) und Winkeln. Die Standardabweichungen der Abstände betragen 1 pm für $\text{Cr}-\text{C}$ und 2 pm für $\text{C}-\text{O}$ sowie $\text{C}-\text{N}$.

Alle Arbeiten sind unter N_2 -Schutz mit getrockneten und O_2 -freien Lösungsmitteln durchzuführen.

Eine rote Lösung von $KAsPh_2$ [zur Suspension von 0.53 g (13 mmol) KH in 10 ml Tetrahydrofuran (THF) gibt man bei $-30^\circ C$ 3 g (13 mmol) $HAsPh_2$ ^[9] in 20 ml THF und läßt das Gemisch bei Raumtemperatur reagieren] wird bei $-60^\circ C$ langsam zur Suspension von 4.36 g (12 mmol) (1) in 50 ml THF gegeben. Das Gemisch färbt sich dunkelbraun, (1) geht während 30 min Rühren in Lösung. Bei $-30^\circ C$ zieht man das Lösungsmittel ab, extrahiert den Rückstand mit CH_2Cl_2 und filtriert. Das Filtrat wird auf 10 ml eingengt und durch Säulenchromatographie an Silicagel bei $-40^\circ C$ mit Pentan/ CH_2Cl_2 (10:1) als Laufmittel gereinigt. Nach Abziehen des Solvens wird (2), $Nu = AsPh_2$, aus Diethylether/Pentan (5:1) umkristallisiert; Ausbeute 0.7 g (12%) ockerfarbene Kristalle, $F_p = 57^\circ C$ (Zers.).

Eingegangen am 3. März 1980 [Z 537]

- [1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, 58. Mitteilung. – 57. Mitteilung: E. O. Fischer, W. Röhl, Angew. Chem. 92, 206 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 205 (1980).
 [2] E. O. Fischer, Pure Appl. Chem. 24, 407 (1970); 30, 353 (1972); Angew. Chem. 86, 651 (1974).
 [3] E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreissl, Angew. Chem. 88, 646 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 616 (1976).
 [4] E. O. Fischer, R. B. A. Pardy, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 181, 37 (1979); zit. Lit.
 [5] a) E. O. Fischer, H. Fischer, U. Schubert, R. B. A. Pardy, Angew. Chem. 91, 929 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 872 (1979); b) H. Fischer, J. Organomet. Chem., im Druck.
 [6] E. O. Fischer, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 100, 59 (1975); H. Fischer, A. Motsch, W. Kleine, Angew. Chem. 90, 914 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 842 (1978).
 [7] $[C_{10}H_{10}CrNO_3]BF_4$, $-30^\circ C$, orthorhombisch, $Pca2_1$ ($Z=4$), $a=1361(2)$, $b=863(1)$, $c=1282(2)$ pm, $V=1506 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber}}=1.60$ g/cm³, $\lambda=71.069$ pm (MoK α , Graphit-Monochromator, Syntex P2), $2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, 808 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 3.0\sigma(F_0)$), $R_1=0.075$, $R_2=0.081$.
 [8] a) E. O. Fischer, G. Huttner, W. Kleine, A. Frank, Angew. Chem. 87, 781 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 760 (1975); b) U. Schubert, Cryst. Struct. Commun. 9, 383 (1980); c) U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofmann, H. Fischer, A. Motsch, W. Kleine, Chem. Ber., im Druck.
 [9] F. G. Mann, M. J. Prangell, J. Chem. Soc. 1965, 4123.

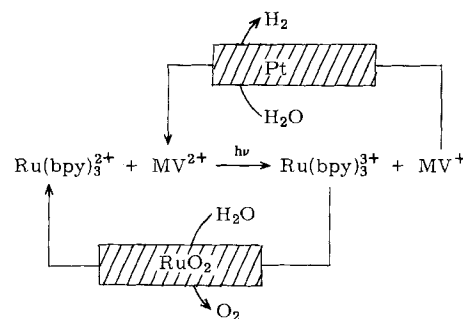
Cyclische Wasserzersetzung durch sichtbares Licht: Drastische Erhöhung der Ausbeute an H_2 und O_2 mit difunktionellen Redoxkatalysatoren^[**]

Von John Kiwi, Enrico Borgarello, Ezio Pelizzetti, Mario Visca und Michael Grätzel^[*]

Die photoinduzierte Reduktion von Methylviologen (N,N' -Dimethylbipyridin-Dikation, MV^{2+}) mit einem Sensibilisator wie $Ru(bpy)_3^{2+}$ kann zur photochemischen Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff ausgenutzt werden^[1]. Der Elektronentransfer gelingt in Gegenwart zweier Katalysatoren, wovon der eine – kolloidales Platin – die Reduktion^[2] und der andere – z. B. kolloidales RuO_2 – die Oxidation^[3] des Wassers bewirkt:

[*] Prof. Dr. M. Grätzel, Dr. J. Kiwi, E. Borgarello
 Institut de Chimie Physique, École Polytechnique Fédérale
 CH-1015 Lausanne (Schweiz)
 Prof. Dr. E. Pelizzetti
 Instituto di Chimica Analitica, Università di Torino, Torino (Italien)
 Dr. M. Visca
 Centro Ricerche SIBIT (Montedison), Spinetta Marengo (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie von der Ciba-Geigy AG und Engelhard Industries unterstützt.



Schema 1

Um die Wasserzersetzung durch Licht effektiv zu machen, muß ein hochaktiver Pt-Katalysator verwendet werden, der mit dem reduzierten Elektronenrelais (MV^+) im Mikrosekundenbereich reagiert^[4]. Ein Katalysatorsystem mit feinstverteiltem Platinsol, das durch ein Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer geschützt wurde, und kolloidalem oder makrodisperssem RuO_2 ergab Quantenausbeuten von ca. $1.5 \cdot 10^{-3}$ ^[1]. Dies entspricht etwa 1% der maximal mit einem solchen System dann erreichbaren Wasserstoffausbeute, wenn anstelle von Wasser ein organischer Donor – Ethylen-diamintetraessigsäure (EDTA) – zur Reduktion von $Ru(bpy)_3^{2+}$ dient^[4]. Zweifellos ist die Verringerung der Quantenausbeute auf den störenden Einfluß von Sauerstoff zurückzuführen, der durch Reaktion mit reduziertem Methylviologen in den Reaktionszyklus eingreift. Wir beschreiben im folgenden ein Katalysatorsystem, das Wasser unter Lichteinwirkung mit erstaunlich hoher Quantenausbeute zersetzt.

Das neue System ist wieder eine Kombination von Pt und RuO_2 , unterscheidet sich jedoch in wichtigen Eigenschaften von den vorhergehenden: RuO_2 wird nun als Mischoxid mit n- TiO_2 (Nb-dotiert) verwendet (das TiO_2 enthält 0.1% RuO_2), das als Pulver vorliegt (Korngröße 1000–2000 Å) und mit Pt-Partikeln vom mittleren Durchmesser 30 Å beladen wird. So entstehen Teilchen, die gleichzeitig die Funktion eines Oxidations- und Reduktionskatalysators ausüben können. Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bestrahlung einer wäßrigen Lösung von $Ru(bpy)_3^{2+}$ (10^{-4} M), MV^{2+} ($5 \cdot 10^{-3}$ M), und EDTA ($5 \cdot 10^{-2}$ M) mit sichtbarem Licht zeigt die erstaunlich hohe Wirksamkeit dieses Katalysators bezüglich der Wasserstoffbildung. In diesem System wird kein Sauerstoff aus Wasser erzeugt, statt H_2O wird EDTA irreversibel oxidiert^[2b,4]. Die Menge an TiO_2 – bei gleichbleibender Menge an Pt (40 mg/l) – beeinflußt die Bildungsgeschwindigkeit von H_2 . Optimale Werte werden mit 50 mg TiO_2 /100 ml Lösung erreicht. Interessanterweise übertrifft die Geschwindigkeit der Wasserstoffbildung hier fast um das Vierfache diejenige, die man bei Verwendung von reinem kolloidalem Platin (Teilchengröße 30 Å), geschützt durch Carbowax-20 M, beobachtet.

Im zweiten Abschnitt von Tabelle 1 sind Ergebnisse angeführt, die in Abwesenheit von EDTA, also mit einem cyclischen System, erhalten wurden. Die Wasserstoffentwicklung ist erstaunlich hoch. Stellt man in Rechnung, daß EDTA die Quantenausbeute der MV^{2+} -Reduktion verdoppelt, so unterscheidet sich die Effizienz des cyclischen von der des sa-kri-fiziellen Systems nur um einen Faktor von 3, der sicherlich noch durch Optimierung verbessert werden kann.

Ein weiterer wichtiger Befund ist die lineare Zeitabhängigkeit der H_2 -Ausbeute. So wurde nach 18 h Bestrahlung die 18fache Menge an Wasserstoff gebildet; selbst nach zweitägiger Bestrahlung bleibt die Geschwindigkeit der H_2 -Erzeugung konstant. Die Entwicklungsrate nimmt mit dem