

tige Strukturen in manchen Lösungsgleichgewichten von Organolithiumverbindungen vor. Beispielsweise ist in Diethylether gelöstes Allyllithium nach Molmassenbestimmungen in Abhängigkeit von der Konzentration 2- bis 12fach assoziiert^[12], wobei der Assoziationsgrad mit steigender Konzentration zunimmt. Auch andere Strukturen sind denkbar, besonders cyclische, wie kürzlich an $\{[(\text{PhCH}_2)\text{Na}(\text{tmeda})_4]\}$ (TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylmethylethylendiamin) im Kristall nachgewiesen wurde^[13].

Arbeitsvorschriften

Darstellung von **1** und **2** Kristallzüchtung: 10.0 mL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (16.4 mmol BuLi) werden bei -78°C zuerst mit 1.42 g (19.7 mmol; 20% Überschuß) THF und dann mit 1.39 g (17.0 mmol) 3,3-Dimethyl-1-butin versetzt. Nach 30 min bei -78°C werden die gebildeten Kristalle abgesaugt und im Vakuum nur solange getrocknet, bis sie nicht mehr feucht aussehen. Ausbeute ca. 1.8 g (70%). Um ein Verwijtern der Kristalle zu verhindern, werden sie mit zwei Tropfen THF versetzt und in einer THF-gesättigten Ar-Atmosphäre präpariert.

Darstellung von **2** und Kristallzüchtung: Zur Lösung von 1.7 g (20.7 mmol) 3,3-Dimethyl-1-butin in 10 mL Cyclohexan tropft man bei Raumtemperatur eine 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (ca. 18 mL, 29 mmol), bis sich das zunächst ausfallende *tert*-Butylethyllithium wieder gelöst hat, und engt dann auf 6 mL ein. Nach Zugabe von 1 mL THF bilden sich bei mehrtätigem Stehen bei Raumtemperatur Kristalle von **2**. Ausbeute ca. 0.8 g (35%). Zur Vermeidung von THF-Abspaltung präpariert man sie in einer THF-gesättigten Ar-Atmosphäre.

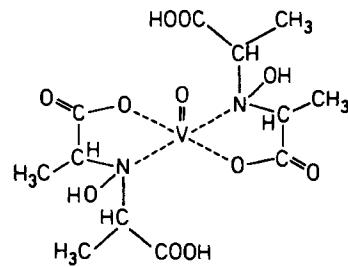
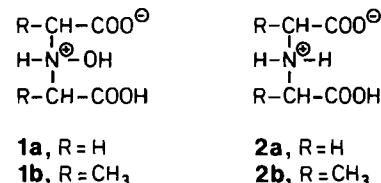
Der THF-Gehalt von **1** und **2** wurde nach hydrolytischer Zersetzung gaschromatographisch bestimmt.

Eingegangen am 23. Oktober 1986,
veränderte Fassung am 23. Februar 1987 [Z 1965]

Amavadin, ein Beispiel für selektive Vanadiumbindung in der Natur – komplexchemische Studien und ein neuer Strukturvorschlag

Von Ernst Bayer*, Eckhard Koch und Giorgio Anderegg

Die selektive Anreicherung von Metallen in der Natur ist bemerkenswert^[11]. So reichern Tunicaten (Manteltiere) im Blut Vanadium auf das Millionenfache aus Meerwasser an^[2-4]. Auch Fliegenpilze (*Amanita muscaria*) reichern Vanadium an^[5,6]. Die Struktur der Vanadiumverbindung von Tunicaten ist noch nicht geklärt^[7,8]; für die Vanadiumverbindung des Fliegenpilzes, Amavadin^[9-11], gibt es einen Strukturvorschlag (3)^[9]. Durch die Isolierung und Strukturaufklärung des organischen Liganden **1b**^[9b] kann erstmals die Frage der Spezifität eines natürlich vorkommenden Vanadiumliganden untersucht werden. Aus V^{IV}O -Salzen und synthetischem **1b** kann Amavadin hergestellt werden^[9b]. Da der Ligand **1b** noch nicht bekannt war und alle Versuche zur Kristallisation des Amavadins für eine Röntgen-Strukturanalyse bisher fehlgeschlagen sind, sollte eine eingehende Untersuchung der Komplexbildung von **1b** auch die Frage der Anordnung der Liganden um das Zentralatom von Amavadin beantworten.



3

- [1] a) J. L. Wardell in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, 1. Aufl., Pergamon, Oxford 1982, S. 64ff; b) W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353.
- [2] U. Schümann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 215.
- [3] a) B. Schubert, E. Weiss, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3212; b) *Angew. Chem.* 95 (1983) 499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 496; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 703.
- [4] a) R. Hässig, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 2269; b) W. Bauer, D. Seebach, *ibid.* 67 (1984) 1972.
- [5] M. Geissler, J. Kopf, U. Schümann, E. Weiss, *Abstr. XIIth Int. Conf. Organomet. Chem.*, Wien 1985.
- [6] G. Fraenkel, P. Pramanik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1527.
- [7] 1: $P2/n$, $a = 1308.8(7)$, $b = 1184.6(14)$, $c = 1533.4(9)$ pm, $\beta = 97.63(4)^\circ$, $\rho_{\text{rec}} = 0.903$ g cm $^{-3}$, $Z = 2$, Mo K_α -Strahlung, Strukturbestimmung mit Direktmethoden (SHELXS-84 [8]), Verfeinerung bis $R = 0.167$ (ungewichtet) mit 1235 Reflexen $[\|F\| > 4\sigma(F)]$, gemessen bis $\theta = 22^\circ$. Anisotrope Temperaturfaktoren für Li, O und C, jedoch C-Atome der *tBu*-Gruppen und der THF-Moleküle isotrop verfeinert; keine Verfeinerung der H-Lagen, diese wurden in berechneten Positionen zu den C-Atomen „mitgeführt“. Zahl der verfeinerten Parameter 156 [9].
- [8] G. Sheldrick, SHELXS-84, Programs for Crystal Structure Solution, Göttingen 1984.
- [9] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52405, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] 2: $C2/c$, $a = 2021.4(13)$, $b = 2302.6(11)$, $c = 2273.5(13)$ pm, $\beta = 98.10(5)^\circ$, $\rho_{\text{rec}} = 0.8829$ g cm $^{-3}$, $Z = 4$, Mo K_α -Strahlung, Strukturbestimmung mit Direktmethoden (SHELXS-84 [8]), Verfeinerung bis $R = 0.16$ (ungewichtet) mit 1378 Reflexen $[\|F\| > 3\sigma(F)]$, gemessen bis $\theta = 20^\circ$. Anisotrope Temperaturfaktoren für Li, O und C, jedoch C-Atome der Methyl-Gruppen und der THF-Moleküle isotrop verfeinert; H-Lagen nicht verfeinert, in berechneten Positionen (analog 1 [7]). Zahl der verfeinerten Parameter 394 [9].
- [11] H. Kato, K. Hirao, K. Akagi, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3659; vgl. auch D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 869.
- [12] G. R. Brubaker, P. Bea, *J. Organomet. Chem.* 136 (1977) 147.
- [13] C. Schade, P. von R. Schleyer, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2485.

Die Stabilitätskonstanten der Komplexe des Amavadin-liganden *N*-Hydroxy-2,2'-iminodipropionsäure **1b** und der Stammverbindung *N*-Hydroxyiminodiosigsäure **1a** mit verschiedenen Metall-Ionen wurden bestimmt und sind für die 1:1- (K_1) und 1:2-Komplexe (K_2) in Tabelle I angeführt. Die meisten Konstanten wurden potentiometrisch unter Verwendung der Computerprogramme von *Anderegg*^[12,13] bestimmt. Die Stabilitätskonstanten der 1:1-Kupferkomplexe CuL wurden durch Ligandenaustausch mit Tris(β -aminoethyl)amin ermittelt^[14]. Die potentiometrische Titration eignet sich jedoch nicht für die Untersuchung der Stabilität der Vanadium(IV)-Komplexe, da bereits vor Beginn der Titration eine vollständige Bildung des Amavadins, somit eines 1:2-Komplexes, eintritt. Aus

[*] Prof. Dr. E. Bayer, Dr. E. Koch
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1
Prof. Dr. G. Anderegg
Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätsstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

diesem Grund führten auch frühere Versuche zur Bestimmung der Stabilität durch potentiometrische Titration zu falschen Ergebnissen^[15]. Untersuchungen mit ESR- und UV-Spektroskopie bestätigen, daß sich der 1:2-Komplex auch bei Unterschluß an Ligand so schnell bildet, daß ein 1:1-Komplex nicht nachweisbar ist. Die UV-spektroskopische Verfolgung des Komplexzerfalls bei sehr niedrigen pH-Werten ergibt für die Bruttokomplexbildungskonstante β_2 des Amavadins $\lg \beta_2 = 23.0 \pm 1.0$. Sie ist damit elf Zehnerpotenzen größer als die des Kupferkomplexes und beweist die außerordentliche Selektivität der Vanadium(IV)-Bindung durch den Liganden des Amavadins. Hierdurch wird deutlich, wie die Natur durch Bereitstellung eines selektiven Liganden Vanadium im Fliegenpilz selektiv bindet.

Tabelle 1. Logarithmen der Stabilitätskonstanten K_n ($[\text{ML}_n]/([\text{ML}_{n-1}][\text{L}])$) für verschiedene Metallionen. In Klammern die dreifache Standardabweichung in der(n) letzten Ziffer(n). Messungen bei 25°C (**1a**, **1b**, **2b**) und 20°C (**2a**) und Ionenstärken von $I=0.1$ (KNO_3).

Metallion	Ligand				
	1a	1b	2a	2b	
Ca^{2+}	$\lg K_1$	3.0(1)	2.7(1)	2.6 [a]	2.0(1)
Ni^{2+}	$\lg K_1$	6.4(1)	5.7(1)	8.19 [a]	7.6(1)
	$\lg K_2$	4.65(10)	5.0(1)	6.11 [a]	5.9(1)
Cu^{2+}	$\lg K_1$	8.45(10)	9.2(1)	10.63 [a]	10.6(2)
	$\lg K_2$	4.10(5)	3.45(10)	6.05 [a]	4.4(1)
Zn^{2+}	$\lg K_1$	5.5(1)	5.05(10)	7.27 [a]	6.6(1)
	$\lg K_2$	3.96(1)	4.05(10)	5.33 [a]	4.5(1)
VO^{2+}	$\lg K_1$	—	—	9.00 [b]	9.54 [b]
	$\lg \beta_2$ [c]	21.9 ± 1.0	23.0 ± 1.0		

[a] Nach [22]. [b] Nach [15]. $T=25^\circ\text{C}$. [c] $\beta_2 = [\text{VL}^{2+}]/([\text{VO}^{2+}][\text{L}^{2+}]^2)$.

Interessant ist der Vergleich der Stabilität von Komplexen mit den *N*-Hydroxyimino- und den Iminoligan den **1a**, **b** bzw. **2a**, **b**. Während der *N*-Hydroxyligand **1b** vor seiner Auffindung in Amavadin noch nicht bekannt war, zählen Iminodiessigsäure **2a** und Iminodipropionsäure **2b** zu der Gruppe von Liganden, zu der auch z. B. Ethylen diamintetraessigsäure (EDTA) gehört.

Die Natur hat durch eine geringe Änderung der Struktur eines Liganden - durch Einschub eines Sauerstoffatoms in die analoge Iminoverbindung - eine wirkungsvolle Vanadiumselektivität erzielt. Die analogen Iminoverbindungen bilden mit VO^{2+} nur 1:1-Komplexe, deren Stabilität um ein bis zwei Größenordnungen geringer ist als die der entsprechenden Kupferkomplexe. Mit Ausnahme der Vanadiumkomplexe sind alle anderen Metallkomplexe der Iminoliganden **2** stabiler als die der entsprechenden *N*-Hydroxyverbindungen. Dies würde man wegen der größeren Basizität der NH- im Vergleich zur NOH-Gruppe auch erwarten.

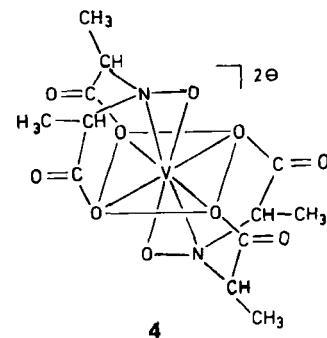
Wieso kommt es aber dann gerade bei Vanadium zu dieser drastischen Erhöhung der Komplexstabilität? Diese Selektivität muß mit der speziellen Anordnung der Liganden um das Vanadium-Ion zusammenhängen, die mit der bisher angenommenen Struktur **3** nicht erklärt werden kann. Durch Synthese von Vergleichsstoffen und Untersuchung ihrer Komplexbildung mit VO^{2+} wurde festgestellt, welche Strukturelemente für die Vanadiumselektivität unerlässlich sind. In Tabelle 2 sind diese Verbindungen zusammen mit den Stabilitätskonstanten für VO^{2+} - und Cu^{2+} -Komplexe aufgeführt. Mit keinem dieser Liganden wird die Komplexstabilität des Amavadins auch nur annähernd erreicht. Wir schließen daraus, daß neben der NOH-Gruppe auch beide Carboxygruppen für die Vanadiumselektivität notwendig sind. Aufgrund unserer Ergebnisse

Tabelle 2. Komplexbildungskonstanten K_n ($[\text{ML}_n]/([\text{L}][\text{ML}_{n-1}][\text{L}])$) verschiedener Amino- und *N*-Hydroxyiminoässigsäure-Metallkomplexe ($T=25^\circ\text{C}$, $I=0.1$ (KNO_3)).

Ligand	VO^{2+}			Cu^{2+}	
	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_1$	$\lg K_2$
$\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$\bar{n}_{\max} < 0.15$			5.02 [a]	
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	< 7.5			7.10 [b]	5.40 [b]
$\text{HO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	6.4	6.2	5.1	Cu^{2+} -Reduktion	
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	< 6.6			8.46 [b]	6.83 [b]
$\text{HO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{COOH}$	6	5	4	Cu^{2+} -Reduktion	
$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	< 7.5			7.94 [c]	6.65 [c]
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NOH})-\text{COOH}$	7.24	5.4		6.54	4.3
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	9.2			8.57 [d]	6.78 [d]
$\text{HON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$		5.8	4.2	7.3	

[a] Nach [23]. [b] Nach [24]. [c] Nach [25]. [d] Nach [26].

schlagen wir für Amavadin die neue, symmetrische Struktur **4** vor. Daß keine VO-Gruppe wie in Struktur **3** vorkommt, ergibt sich aus folgenden Beobachtungen: Die ESR-Spektren sprechen nicht für die Bindung weiterer Liganden^[16], wie dies bei Vanadylkomplexen häufig auftritt^[17]. Die bei Amavadin der VO-Schwingung zugeordnete IR-Bande bei 980 cm^{-1} tritt in dem Vanadium(IV)-Komplex der *N*-Hydroxyiminoässigsäure nicht auf, obwohl auch dieser Komplex ähnlich stabil wie Amavadin ist. Die Bande bei 980 cm^{-1} kann daher nicht der Vanadylgruppe zugeordnet werden. Außerdem zeigen die kürzlich durchgeföhrten LAXS-Experimente, daß der kürzeste Metall-Ligand-Abstand wahrscheinlich größer als 1.9 \AA ist^[18]; der V-O-Abstand einer Vanadylgruppe beträgt $1.57-1.65\text{ \AA}$. Auch die Acidität des Amavadins mit $\text{pK}_s \approx 0$ spricht nicht dafür, daß freie Carboxygruppen vorliegen. Eine side-on-Bindung des Anions der NOH-Gruppe, wie in Struktur **4** postuliert, ist bei Vanadium(V)-Hydroxylaminkomplexen beobachtet worden^[19, 20].



Mit der Vanadiumverbindung des Fliegenpilzes Amavadin hat die Natur den bisher stabilsten bekannten Vanadium(IV)-Komplex verwirklicht. Stickstoffhaltige Liganden bei natürlichen Vanadiumkomplexen haben im Zusammenhang mit der kürzlich nachgewiesenen Vanadium-Nitrogenase^[21] eine aktuelle Bedeutung gewonnen.

Eingegangen am 18. Dezember 1986 [Z 2017]

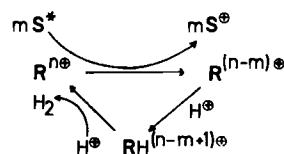
- [1] E. Bayer, *Experientia* **a** 12 (1956) 365.
- [2] H. J. Bielig, E. Bayer, L. Califano, L. Wirth, *Pubbl. Stn. Zool. Napoli* **25** (1955) 26.
- [3] M. Henze, *F. toppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **72** (1911) 494.
- [4] E. D. Grindberg, W. McBlair, K. M. Taylor, *Biol. Bull. Woods Hole Mass.* **101** (1951) 84.
- [5] H. Ter Meulen, *Recd. Trav. Chim. Pays-Bas* **50** (1931) 491.
- [6] D. Bertrand, *Bull. Am. Mus. Natl. Hist.* **94** (1950) 409.
- [7] K. Kustin, G. C. McLeod, T. R. Gilbert, L. B. R. Briggs, *Struct. Bonding Berlin* **53** (1983) 139.

- [8] H. J. Bielig, E. Bayer, H. D. Dell, G. Rohns, H. Möllinger, W. Rüdiger in H. Peeters: *Protides of the Biological Fluids*, Elsevier, Amsterdam 1967.
- [9] a) H. Kneifel, E. Bayer, *Angew. Chem.* 85 (1973) 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 508; b) *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3075.
- [10] E. Koch, H. Kneifel, E. Bayer, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 359.
- [11] E. Bayer, H. Kneifel, *Z. Naturforsch. B* 27 (1972) 207.
- [12] G. Anderegg, E. Koch, E. Bayer, *XXIV Int. Congr. Coord. Chem.*, Athen, August 1986; *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [13] G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1673; 46 (1963) 2471.
- [14] G. Schwarzenbach, E. Freitag, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 1147.
- [15] J. Felman, M. Candida, T. A. Vaz, J. J. R. Frausto da Silva, *Inorg. Chim. Acta* 93 (1984) 101.
- [16] P. Krauß, E. Bayer, H. Kneifel, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 829.
- [17] C. M. Guzy, J. B. Raynor, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2791.
- [18] T. Vogt, E. Koch, G. Folkers, E. Bayer, unveröffentlicht.
- [19] L. Saussine, H. Mimoun, A. Mitschler, J. Fisher, *Nouv. J. Chim.* 4 (1980) 235.
- [20] K. Wieghardt, U. Quilitzsch, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem.* 90 (1978) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 351.
- [21] R. L. Robson, R. R. Eady, T. H. Richardson, R. W. Miller, M. Hawkins, J. R. Postgate, *Nature* 322 (1986) 388.
- [22] L. G. Sillen, A. E. Martell (*Stability Constants of Metal-Ion Complexes*) The Chemical Society, London, Special Publications 17 (1964); 25 (1971).
- [23] Z. Warnek, C. Trojanoska, A. Liwo, *J. Coord. Chem.* 14 (1985) 31.
- [24] V. S. Sharma, H. B. Mathur, P. S. Kilharni, *Ind. J. Chem.* 3 (1965) 146, 475.
- [25] F. Basolo, Y. T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 953.
- [26] S. Chabarek, Jr., A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 6021.

Metallorganische Rhodium(III)-Komplexe als Homogenkatalysatoren für die Photoreduktion von Protonen zu Wasserstoff an kolloidalem TiO_2^{**}

Von Ulrich Kölle* und Michael Grätzel

Die durch Übergangsmetallkomplexe als Elektronenrelais vermittelte Reduktion von Protonen zu Wasserstoff beschäftigt weltweit viele Arbeitsgruppen^[1–4]. Neben dem Entwickeln eines möglichst durch Sonnenlicht anregbaren Sensibilisator **S**, der ein Molekül oder eine Halbleiterpartikel sein kann, ist die Übertragung der Elektronen aus dessen angeregtem Zustand **S*** auf das zu reduzierende Proton Schlüsselschritt eines jeden lichtgetriebenen Wasserstoffcyclus. Die in jüngster Zeit entwickelten Relaissysteme **R** zeigen beachtliche Quantenausbeuten bei der Wasserstoffproduktion^[2c] und ermöglichen mechanistische Studien der Relaisfunktion^[5]. Grundzüge eines solchen Cyclus gibt Schema 1 wieder. Das Relais **R**^{n@} muß



Schema 1.

von **S*** reduziert werden können, und der Wasserstoff in der protonierten Form **RH**^{(n-m+1)@} muß genügend hydridischen Charakter haben, um z. B. in einer nachfolgenden Proton-Hydrid-Reaktion [siehe Gl. (b)] H_2 zu bilden. Für

[*] Priv.-Doz. Dr. U. Kölle [*], Prof. Dr. M. Grätzel
Institut de Chimie Physique II, Ecole Polytechnique Fédérale
CH-1015 Lausanne (Schweiz)

[+] Permanente Adresse:
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen (Projekt Nr. IVB4-10307185), vom Fonds der Chemischen Industrie sowie vom Schweizerischen Amt für Energie gefördert.

$m=2$ wird dabei die Ausgangsform des Relais direkt zurückgebildet. Das zur Erzeugung genügend reduzierender Spezies **R**^{(n-m)@} notwendige Redoxpotential von **S*** wird für Co^{II} - oder Rh^{III} -Komplexe als Relais^[1–3] z. B. von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2@*}$ ($\text{bpy}=2,2'$ -Bipyridyl; $E_{1/2}([\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2@*}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3@})=-0.87 \text{ V}$ gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE)^[6]) und – jedoch allenfalls in stark alkalischer Lösung – vom Leitungsband (LB) von TiO_2 ($E_{1/2}(\text{LB})=(-0.11-0.059 \cdot \text{pH}) \text{ V}$ gegen NHE^[7]) erreicht.

In den $[\text{Cp}^*\text{Rh}^{III}(\text{ppy})]$ -Komplexen **1** ($\text{Cp}^*=\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; ppy = Oligopyridinliganden) fanden wir jetzt ein Relaissystem, das die schwach reduzierenden Leitungsbandelektronen eines TiO_2 -Kolloids in mikroheterogener Lösung ohne Beteiligung kolloidalen Platins zur Wasserstoffentwicklung nutzen kann.

Die Komplexe der Konstitution $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{ppy})\text{L}]^{n@}$ ($n=1, 2$; **1a**, ppy = 2,2'-Bipyridyl; **1b**, ppy = [2,2'-Bipyridyl]-4,4'-dicarbonsäure; **1c**, ppy = 4,4'-Diacetyl-2,2'-bipyridyl; **1d**, ppy = 1,10-Phenanthrolin; **1e**, ppy = 2,2'-Bipyrazinyl; $\text{L}=\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^\ominus, \text{Cl}^\ominus, \text{I}^\ominus$) entstehen in methanolischer Suspension aus $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})_2]$ mit einem Äquivalent des Stickstoffliganden in 1–30 min bei Raumtemperatur. Sie sind wasserlöslich und an Luft stabil. Ihre Konstitutionen sind durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tabelle 1) und korrekte Elementaranalysen belegt. Aus Wasser oder wäßrigem Methanol kristallisieren Salze mit dem Kation $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{ppy})(\text{H}_2\text{O})]^{2@}$, wie für **1a** durch eine Kristallstrukturanalyse^[8] abgesichert werden konnte. Die neutralen Rh^I -Komplexe $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{ppy})]$ **2** können chemisch durch Reduktion von **1** mit Na-Amalgam oder $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ erhalten werden^[9].

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1a**, **d**, **e** in CDCl_3 , **1b** in D_2O und **1c** in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ bei 80 MHz. δ -Werte

1a ($\text{L}=\text{Cl}$): 1.68 (s, 15 H; Cp^*), 8.85 (d, $J(3,4)=4.7 \text{ Hz}$, 2 H; H^1, H^3), 8.18 ($\psi\tau, J(4,5)=5.2 \text{ Hz}$, 2 H; H^4, H^4), 7.81 (dd, $J(5,6)=6.2 \text{ Hz}$, 2 H; H^5, H^5), 8.93 (d, 2 H; H^6, H^6)
1b : 1.60 (s, 15 H; Cp^*), 8.87 (s, 2 H; H^1, H^3), 8.08 (d, 2 H; H^5, H^5), 9.02 (d, $J(5,6)=4.7 \text{ Hz}$, 2 H; H^6, H^6)
1c ($\text{L}=\text{Cl}$): 1.81 (s, Cp^*), 2.97 (s, 6 H; CH_2CO), 9.74 (d, $J(3,5)=1.4 \text{ Hz}$, 2 H; H^1, H^3), 8.30 (dd, $J(5,6)=5.8 \text{ Hz}$, 2 H; H^4, H^5), 9.31 (d, 2 H; H^6, H^6)
1d ($\text{L}=\text{Cl}$): 1.82 (s, 15 H; Cp^*), 8.06 (2 H; H^1, H^6), 9.04 (d, 2 H; H^2, H^9), 8.9 (dd, $J(3,4)=7.6 \text{ Hz}$, 2 H; H^3, H^8), 8.72 (d, 2 H; H^4, H^7)
1e ($\text{L}=\text{H}_2\text{O}$): 2.16 (s, 15 H; Cp^*), 9.52 (s, 4 H; $\text{H}^5, \text{H}^3, \text{H}^6, \text{H}^6$), 10.21 (s, 2 H; H^1, H^3)

Die Reduktion von Rh^{III} zu Rh^I kann – besonders einfach bei der Dicarbonsäure **1b**, deren Rh^I -Form ebenfalls wasserlöslich ist – elektroanalytisch in wäßriger Lösung verfolgt werden:

In alkalischer Lösung wird eine einzige Reduktionsstufe mit $E_{1/2}=-0.75 \text{ V}$ gegen die Standard-Kalomelelektrode (SCE) beobachtet; das zugehörige Cyclovoltammogramm entspricht einer elektrochemisch irreversiblen, da in Reduktionsrichtung langsame, chemisch jedoch reversiblen (Verhältnis der Peakströme = 1) Zweielektronenreduktion ($\Delta E_p=40 \text{ mV}$) $\text{Rh}^{III} \rightarrow \text{Rh}^I$. Das beobachtete Halbstufenpotential ist um 0.2 V positiver als das Redoxpotential des Paars $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3@}/[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{2@}$.

In saurer Lösung ($\text{pH} < 7.5$) wird die Reduktion von Rh^{III} zu Rh^I auch chemisch irreversibel (Verhältnis der Peakströme < 1). Polarographisch werden zwischen $\text{pH}=7.5$ und $\text{pH}=2$ zwei in Lage ($E_{1/2}$) und Höhe (i_g) stark pH-abhängige Stufen beobachtet. In Analogie zu Beobachtungen an verwandten $\text{Co-d}^8/\text{Co-d}^6$ -Systemen^[5] schreiben wir die positivere Stufe der katalytischen Sequenz [Gl. (a)–(c)]