

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<sup>[12]</sup>, 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'*-Tetramethylethylenediamin) im Kristall nachgewiesen wurde<sup>[13]</sup>.

### Arbeitsvorschriften

Darstellung von **1** und Kristallzüchtung: 10.0 mL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (16.4 mmol BuLi) werden bei  $-78^\circ\text{C}$  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  $-78^\circ\text{C}$  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 Verwittern 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 mehrstädtigem 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.

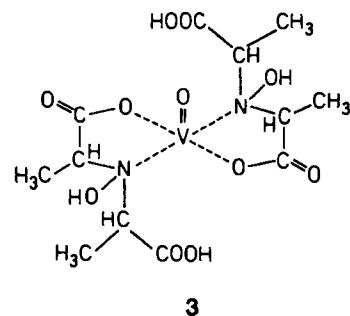
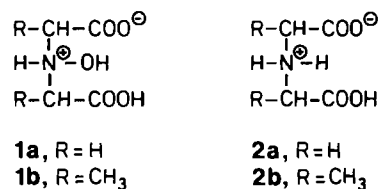
Der THF-Gehalt von **1** und **2** wurde nach hydrolytischer Zersetzung gaschromatographisch bestimmt.

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<sup>[1]</sup>. So reichern Tunicaten (Manteltiere) im Blut Vanadium auf das Millionenfache aus Meerwasser an<sup>[2-4]</sup>. Auch Fliegenpilze (*Amanita muscaria*) reichern Vanadium an<sup>[5,6]</sup>. Die Struktur der Vanadiumverbindung von Tunicaten ist noch nicht geklärt<sup>[7,8]</sup>; für die Vanadiumverbindung des Fliegenpilzes, Amavadin<sup>[9-11]</sup>, gibt es einen Strukturvorschlag (**3**)<sup>[9]</sup>. Durch die Isolierung und Strukturaufklärung des organischen Liganden **1b**<sup>[9b]</sup> kann erstmals die Frage der Spezifität eines natürlich vorkommenden Vanadiumliganden untersucht werden. Aus  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Salzen und synthetischem **1b** kann Amavadin hergestellt werden<sup>[9b]</sup>. 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.



Die Stabilitätskonstanten der Komplexe des Amavadinliganden *N*-Hydroxy-2,2'-iminodipropionsäure **1b** und der Stammverbindung *N*-Hydroxyiminodiessigsäure **1a** mit verschiedenen Metall-Ionen wurden bestimmt und sind für die 1:1- ( $K_1$ ) und 1:2-Komplexe ( $K_2$ ) in Tabelle 1 angeführt. Die meisten Konstanten wurden potentiometrisch unter Verwendung der Computerprogramme von Anderegg<sup>[12,13]</sup> bestimmt. Die Stabilitätskonstanten der 1:1-Kupferkomplexe  $\text{CuL}$  wurden durch Ligandenaustausch mit Tris( $\beta$ -aminoethyl)amin ermittelt<sup>[14]</sup>. 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)

- [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. XIIIth Int. Conf. Organomet. Chem.*, Wien 1985.
- [6] G. Fraenkel, P. Pramanik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1527.
- [7] 1:  $P2_1/n$ ,  $a = 1308.8(7)$ ,  $b = 1184.6(14)$ ,  $c = 1533.4(9)$  pm,  $\beta = 97.63(4)^\circ$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 0.903$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -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 *t*Bu-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,  $\beta = 98.10(5)^\circ$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 0.8829$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Strukturbestimmung mit Direktmethoden (SHELXS-84 [8]), Verfeinerung bis  $R = 0.16$  (ungewichtet) mit 1378 Reflexen [ $|F| > 3\sigma(F)$ ], gemessen bis  $\theta = 20.0^\circ$ . 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. Beak, *J. Organomet. Chem.* 136 (1977) 147.
- [13] C. Schade, P. von R. Schleyer, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2485.

diesem Grund führten auch frühere Versuche zur Bestimmung der Stabilität durch potentiometrische Titration zu falschen Ergebnissen<sup>[15]</sup>. 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  $\beta_2$  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  $K_n$  ( $[ML_n]/([ML_{n-1}][L])$ ) 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<sub>3</sub>).

Metallion		Ligand			
		1a	1b	2a	2b
Ca <sup>2+</sup>	$\lg K_1$	3.0(1)	2.7(1)	2.6 [a]	2.0(1)
Ni <sup>2+</sup>	$\lg K_1$	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 <sup>2+</sup>	$\lg K_1$	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 <sup>2+</sup>	$\lg K_1$	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 <sup>2+</sup>	$\lg K_1$	—	—	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]  $\beta_2 = [VL_2^{2+}]/([VO^{2+}][L^2])$ .

Interessant ist der Vergleich der Stabilität von Komplexen mit den *N*-Hydroxyimino- und den Iminoliganden 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. Ethylendiamintetraessigsäure (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<sup>2+</sup> 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.

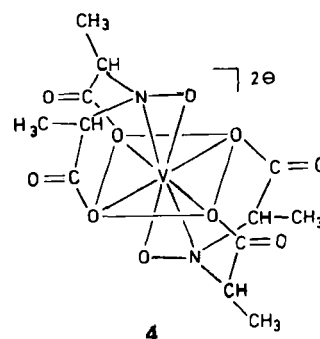
Wieso kommt es aber dann gerade bei Vanadium zu dieser drastischen Erhöhung der Komplexstabilität? Diese Selektivität muß mit der speziellen Anordnung der Liganden um das Vanadium-Ion zusammenhängen, die mit der bisher angenommenen Struktur 3 nicht erklärt werden kann. Durch Synthese von Vergleichssubstanzen und Untersuchung ihrer Komplexbildung mit VO<sup>2+</sup> wurde festgestellt, welche Strukturelemente für die Vanadiumselektivität unerlässlich sind. In Tabelle 2 sind diese Verbindungen zusammen mit den Stabilitätskonstanten für VO<sup>2+</sup>- und Cu<sup>2+</sup>-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  $K_n$  ( $[ML_n]/([L][ML_{n-1}])$ ) verschiedener Amino- und *N*-Hydroxyamino-säure-Metallkomplexe ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 0.1$  (KNO<sub>3</sub>)).

Ligand	VO <sup>2+</sup>				Cu <sup>2+</sup>	
	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_1$	$\lg K_2$
H <sub>2</sub> N-O-CH <sub>2</sub> -COOH	$\bar{n}_{\text{max}} < 0.15$				5.02 [a]	
H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	< 7.5				7.10 [b]	5.40 [b]
HO-NH-CH <sub>2</sub> -COOH	6.4	6.2	5.1		Cu <sup>2+</sup> -Reduktion	
H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -COOH	< 6.6				8.46 [b]	6.83 [b]
HO-N(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -COOH	6	5	4		Cu <sup>2+</sup> -Reduktion	
H <sub>3</sub> C-NH-CH <sub>2</sub> -COOH	< 7.5				7.94 [c]	6.65 [c]
HOOC-CH <sub>2</sub> -CH(NHOH)-COOH	7.24	5.4			6.54	4.3
HOOC-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )-COOH	9.2				8.57 [d]	6.78 [d]
HON(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	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<sup>[16]</sup>, wie dies bei Vanadylkomplexen häufig auftritt<sup>[17]</sup>. Die bei Amavadin der VO-Schwingung zugeordnete IR-Bande bei 980 cm<sup>-1</sup> tritt in dem Vanadium(IV)-Komplex der *N*-Hydroxyiminodiessigsäure nicht auf, obwohl auch dieser Komplex ähnlich stabil wie Amavadin ist. Die Bande bei 980 cm<sup>-1</sup> kann daher nicht der Vanadylgruppe zugeordnet werden. Außerdem zeigen die kürzlich durchgeführten LAXS-Experimente, daß der kürzeste Metall-Ligand-Abstand wahrscheinlich größer als 1.9 Å ist<sup>[18]</sup>; der V-O-Abstand einer Vanadylgruppe beträgt 1.57–1.65 Å. Auch die Acidität des Amavadins mit  $pK_s \approx 0$  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)-Hydroxylaminokomplexen beobachtet worden<sup>[19,20]</sup>.



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<sup>[21]</sup> eine aktuelle Bedeutung gewonnen.

Eingegangen am 18. Dezember 1986 [Z 2017]

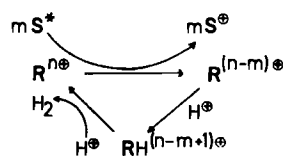
- [1] E. Bayer, *Experientia* 12 (1956) 365.
- [2] H. J. Bielig, E. Bayer, L. Califano, L. Wirth, *Pubbl. Sin. Zool. Napoli* 25 (1955) 26.
- [3] M. Henze, *Floppes-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 72 (1911) 494.
- [4] E. D. G. Aldberg, W. McBlair, K. M. Taylor, *Biol. Bull. Woods Hole, Mass.* 101 (1951) 84.
- [5] H. T. er Meulen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 50 (1931) 491.
- [6] D. Bertrand, *Bull. Am. Mus. Nat. 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. Felcman, 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. Wiegardt, 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. Warnke, 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<sub>2</sub>\*\*

Von Ulrich Kölle\* und Michael Grätzel

Die durch Übergangsmetallkomplexe als Elektronenrelais vermittelte Reduktion von Protonen zu Wasserstoff beschäftigt weltweit viele Arbeitsgruppen<sup>[1-4]</sup>. 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 Wasserstoffzyklus. Die in jüngster Zeit entwickelten Relaisysteme R zeigen beachtliche Quantenausbeuten bei der Wasserstoffproduktion<sup>[2c]</sup> und ermöglichten mechanistische Studien der Relaisfunktion<sup>[5]</sup>. Grundzüge eines solchen Zyklus gibt Schema 1 wieder. Das Relais R<sup>n+</sup> muß



Schema 1.

von S\* reduziert werden können, und der Wasserstoff in der protonierten Form RH<sup>(n-m+1)+</sup> muß genügend hydridischen Charakter haben, um z. B. in einer nachfolgenden Proton-Hydrid-Reaktion [siehe Gl. (b)] H<sub>2</sub> zu bilden. Für

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

In den [Cp\*Rh<sup>III</sup>(ppy)]-Komplexen 1 (Cp\* = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>; ppy = Oligopyridinliganden) fanden wir jetzt ein Relaisystem, das die schwach reduzierenden Leitungsbandelektronen eines TiO<sub>2</sub>-Kolloids in mikroheterogener Lösung ohne Beteiligung kolloidaler Platins zur Wasserstoffentwicklung nutzen kann.

Die Komplexe der Konstitution [Cp\*Rh(ppy)L]<sup>n+</sup> (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; L = H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) entstehen in methanolischer Suspension aus [Cp\*RhCl(μ-Cl)]<sub>2</sub> mit einem Äquivalent des Stickstoffliganden in 1–30 min bei Raumtemperatur. Sie sind wasserlöslich und an Luft stabil. Ihre Konstitutionen sind durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tabelle 1) und korrekte Elementaranalysen belegt. Aus Wasser oder wäßrigem Methanol kristallisieren Salze mit dem Kation [Cp\*Rh(ppy)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>, wie für 1a durch eine Kristallstrukturanalyse<sup>[8]</sup> abgesichert werden konnte. Die neutralen Rh<sup>I</sup>-Komplexe [Cp\*Rh(ppy)] 2 können chemisch durch Reduktion von 1 mit Na-Amalgam oder [Cp<sub>2</sub>Co] erhalten werden<sup>[9]</sup>.

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 1a, d, e in CDCl<sub>3</sub>, 1b in D<sub>2</sub>O und 1c in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO bei 80 MHz. δ-Werte

1a (L = Cl): 1.68 (s, 15 H; Cp*), 8.85 (d, J(3,4) = 4.7 Hz, 2 H; H <sup>3</sup> , H <sup>4</sup> ), 8.18 (wt, J(4,5) = 5.2 Hz, 2 H; H <sup>4</sup> , H <sup>5</sup> ), 7.81 (dd, J(5,6) = 6.2 Hz, 2 H; H <sup>5</sup> , H <sup>6</sup> ), 8.93 (d, 2 H; H <sup>6</sup> , H <sup>6'</sup> )
1b: 1.60 (s, 15 H; Cp*), 8.87 (s, 2 H; H <sup>3</sup> , H <sup>3'</sup> ), 8.08 (d, 2 H; H <sup>5</sup> , H <sup>5'</sup> ), 9.02 (d, J(5,6) = 4.7 Hz, 2 H; H <sup>6</sup> , H <sup>6'</sup> )
1c (L = Cl): 1.81 (s, Cp*), 2.97 (s, 6 H; CH <sub>3</sub> CO), 9.74 (d, J(3,5) = 1.4 Hz, 2 H; H <sup>3</sup> , H <sup>3'</sup> ), 8.30 (dd, J(5,6) = 5.8 Hz, 2 H; H <sup>5</sup> , H <sup>5'</sup> ), 9.31 (d, 2 H; H <sup>6</sup> , H <sup>6'</sup> )
1d (L = Cl): 1.82 (s, 15 H; Cp*), 8.06 (2 H; H <sup>3</sup> , H <sup>6</sup> ), 9.04 (d, 2 H; H <sup>2</sup> , H <sup>7</sup> ), 8.9 (dd, J(3,4) = 7.6 Hz, 2 H; H <sup>3</sup> , H <sup>6</sup> ), 8.72 (d, 2 H; H <sup>4</sup> , H <sup>7</sup> )
1e (L = H <sub>2</sub> O): 2.16 (s, 15 H; Cp*), 9.52 (s, 4 H; H <sup>5</sup> , H <sup>5'</sup> , H <sup>6</sup> , H <sup>6'</sup> ), 10.21 (s, 2 H; H <sup>3</sup> , H <sup>3'</sup> )

Die Reduktion von Rh<sup>III</sup> zu Rh<sup>I</sup> kann – besonders einfach bei der Dicarbonsäure 1b, deren Rh<sup>I</sup>-Form ebenfalls wasserlöslich ist – elektroanalytisch in wäßriger Lösung verfolgt werden:

In alkalischer Lösung wird eine einzige Reduktionsstufe mit E<sub>1/2</sub> = -0.75 V gegen die Standard-Kalomelektrode (SCE) beobachtet; das zugehörige Cyclovoltammogramm entspricht einer elektrochemisch irreversiblen, da in Reduktionsrichtung langsamen, chemisch jedoch reversiblen (Verhältnis der Peakströme = 1) Zweielektronenreduktion (ΔE<sub>p</sub> = 40 mV) Rh<sup>III</sup> → Rh<sup>I</sup>. Das beobachtete Halbstufenpotential ist um 0.2 V positiver als das Redoxpotential des Paares [Rh(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/[Rh(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup><sup>[2b]</sup>.

In saurer Lösung (pH < 7.5) wird die Reduktion von Rh<sup>III</sup> zu Rh<sup>I</sup> auch chemisch irreversibel (Verhältnis der Peakströme < 1). Polarographisch werden zwischen pH = 7.5 und pH = 2 zwei in Lage (E<sub>1/2</sub>) und Höhe (i<sub>0</sub>) stark pH-abhängige Stufen beobachtet. In Analogie zu Beobachtungen an verwandten Co-d<sup>8</sup>/Co-d<sup>6</sup>-Systemen<sup>[5]</sup> schreiben wir die positivere Stufe der katalytischen Sequenz [Gl. (a)–(c)]

[\*] 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.