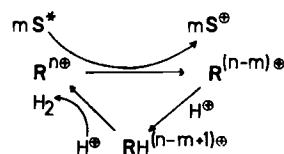


- [8] H. J. Bielig, E. Bayer, H. D. Dell, G. Rohns, H. Möllinger, W. Rüdiger in H. Peeters: *Protides of the Biological Fluids*, Elsevier, Amsterdam 1967.
- [9] a) H. Kneifel, E. Bayer, *Angew. Chem.* 85 (1973) 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 508; b) *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3075.
- [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; $E_{1/2}([\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2@*}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3@})=-0.87$ V gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE)^[6]) und – jedoch allenfalls in stark alkalischer Lösung – vom Leitungsband (LB) von TiO_2 ($E_{1/2}(\text{LB})=(-0.11-0.059 \cdot \text{pH})$ 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

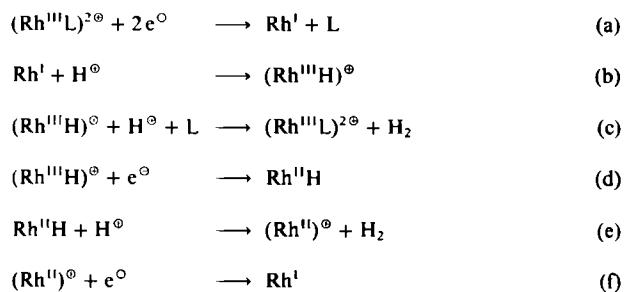
1a ($\text{L}=\text{Cl}$): 1.68 (s, 15 H; Cp^*), 8.85 (d, $J(3,4)=4.7$ Hz, 2 H; H^1, H^3), 8.18 ($\psi\tau, J(4,5)=5.2$ Hz, 2 H; H^4, H^4), 7.81 (dd, $J(5,6)=6.2$ Hz, 2 H; H^5, H^5), 8.93 (d, 2 H; H^6, H^6)
1b : 1.60 (s, 15 H; Cp^*), 8.87 (s, 2 H; H^1, H^3), 8.08 (d, 2 H; H^5, H^5), 9.02 (d, $J(5,6)=4.7$ 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, $J(3,5)=1.4$ Hz, 2 H; H^1, H^3), 8.30 (dd, $J(5,6)=5.8$ 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, $J(3,4)=7.6$ 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 $E_{1/2}=-0.75$ 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 ($\Delta E_p=40$ 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)]

zu, bei der nur unprotoniertes Rh^{III} reduziert wird. Die zweite, bei der auch eine protonierte Spezies, (Rh^{III}H)⁰, reduziert wird, könnte die Reaktionen (a), (b) und (d)–(f) einschließen. (Hier steht Rh^I, Rh^{II}, Rh^{III} als Kurzbezeichnung für den jeweiligen Rh-Komplex.)



Werden die Komplexe **1a**–**1e** (10^{-4} M) in Gegenwart eines TiO₂-Kolloids^[10] bei pH = 10 bestrahlt (Suntest-Lampe Hanau oder direktes Sonnenlicht), entwickelt sich die intensiv violette (**2a**) bis grüne (**2d**) Farbe des jeweiligen Rh^I-Komplexes **2**^[11].

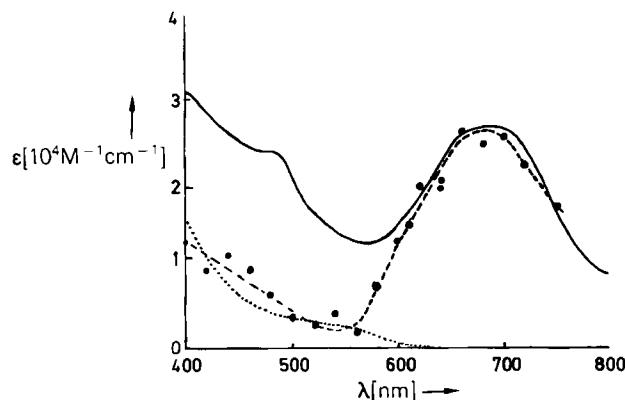


Abb. 1. Absorptionsspektren: **2d**, erhalten durch Reduktion von **1d** mit Na/Hg in MeOH (—); Transientenspektrum 500 μ s nach dem Laserblitz auf eine Lösung von **1d** ($2.8 \cdot 10^{-4}$ M, 1 g/L TiO₂, pH = 8.7) (●—●—●—); **1d** (····).

Bei der Anregung mit Laserblitzlicht^[12] erscheint die Absorption von **2** (Transientenspektrum nach 500 μ s, Abb. 1^[13]) mit einer Zeitkonstante von ca. $2 \cdot 10^6$ s⁻¹ (Abb. 2a). Die komplexe Kinetik des Absorptionsanstiegs lässt auf eine mehrstufige Reaktion schließen. Ab pH < 7.5 wird **2** protoniert, erkennbar an der Abnahme der Absorption zwischen 480 und 600 nm (Abb. 2b); daran schließt sich eine weitere, wiederum langsamere, protonenabhängige Reaktion, die Proton-Hydrid-Reaktion [Gl. (c)] (Abb. 2c), an. Dauerbestrahlung bei pH < 7 ändert die Farbe der Proben nicht, sondern es wird Wasserstoff entwickelt. So liefern z. B. im direkten Sonnenlicht 20 mL Lösung, die 25 mg TiO₂, 5 μ mol **1a** und 0.05% Polyvinylalkohol enthalten, in drei Stunden 0.5 mL H₂; dies entspricht 4.5 Turnovers.

Die Reduktions- und Protonierungsschritte über eine Rh^{II}-Zwischenstufe konnten mit Hilfe der Pulsradiolyse^[14] nachgewiesen werden. Die Reduktion von **1a** oder **1b** mit e_{aq}° (G = Zahl der pro 100 eV absorbierte Energie erzeugten Teilchen) = 2.3) oder Me₂C(OH) (G = 3.2 bei pH = 10) liefert in weniger als 1 μ s das für **1b** in Abbildung 3 wiedergegebene Absorptionsspektrum des Rh^{II}-Komplexes^[13].

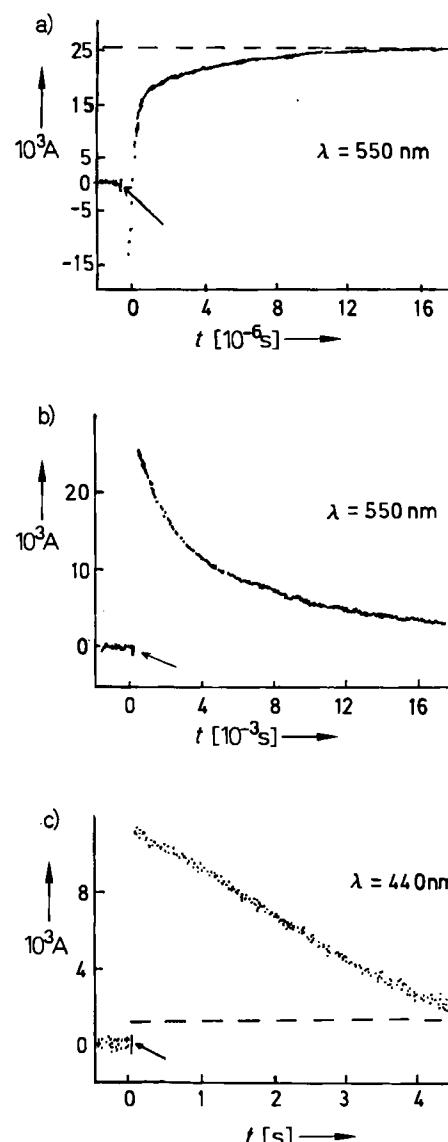


Abb. 2. Zeitliche Absorptionsänderung von **2b** ($2 \cdot 10^{-4}$ M, 0.9 g/L TiO₂, pH = 2.5, $\lambda_{\text{exc}} = 347$ nm): a) Direkt nach dem Laserpuls, $\lambda_{\text{obs}} = 550$ nm, Aufbau der Rh^I-Spezies **2b**. b) $\lambda_{\text{obs}} = 550$ nm, Abbau von **2b** durch Protonierung. c) $\lambda_{\text{obs}} = 440$ nm, Rückreaktion von **2b** (+ H[°]) zum Edukt **1b**. Der Pfeil markiert jeweils den Zeitpunkt des Laserpulses.

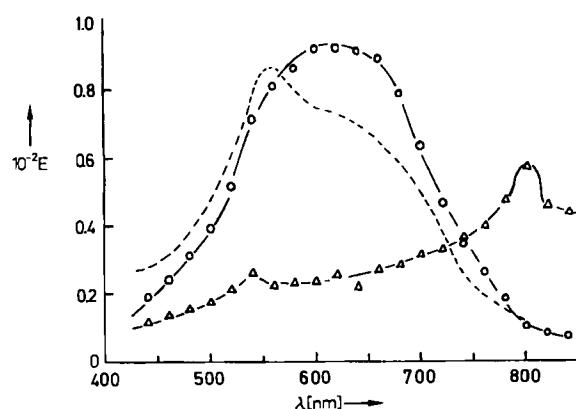
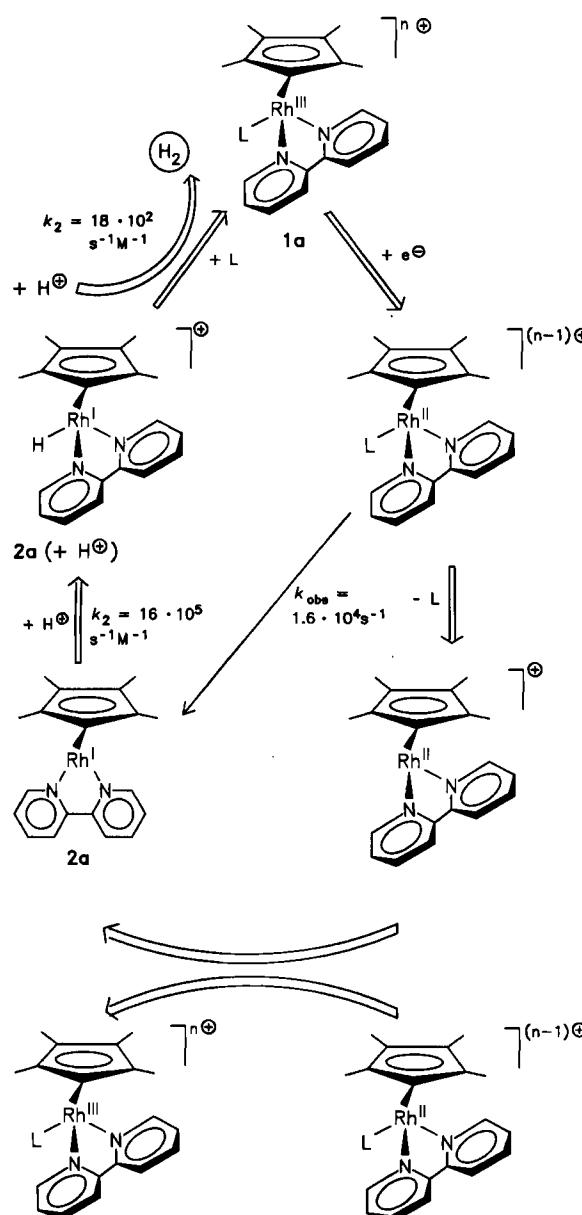


Abb. 3. Absorptionsspektren der durch Pulsradiolyse erhaltenen Reduktionsprodukte von **1b** ($2 \cdot 10^{-4}$ M): Δ—Δ—Δ— = Rh^{II}-Komplex, 2 μ s nach dem Puls; O—O—O— = **2b**, 200 μ s nach dem Puls; ----- Spektrum der reduzierten alkalischen Lösung.

Nach ca. 200 μ s hat sich in einer Reaktion zwischen erster und zweiter Ordnung, abhängig vom pH-Wert und von L, das Spektrum des Rh^I-Komplexes **2b**, identisch mit dem durch Laserblitzlichtphotolyse erhaltenen, aufgebaut. In saurer Lösung läßt sich wiederum die Protonierung von **2** (siehe Angaben in Schema 2) und bei pH < 2 auch die Weiterreaktion von **2** (+ H⁰) zur Ausgangsverbindung verfolgen. Ein Cyclus, der diesen Ergebnissen Rechnung trägt, ist in Schema 2 wiedergegeben.



Schema 2. Reduktions-Protonierungs-Oxidations-Cyclus für **1a** mit pulsra- diolytisch gemessenen Geschwindigkeitskonstanten, k_{obs} , für $L=OH^0$; für $L=I^0$ wird $k_{\text{obs}}=1.6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

Anders als bei $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$ reicht hier das Leitungsband-Potential von TiO_2 für eine Reduktion von Rh^{III} zu Rh^I auch in saurer Lösung aus. Ebenfalls im Unterschied zum $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$ -System, bei dem die Rh^I-Stufe $[\text{Rh}(\text{bpy})_2]^+$ mit Protonen keinen Wasserstoff entwickelt^[15], reagieren die Komplexe **2**, wie sich unabhängig zeigten ließ, mit Protonensäuren (Trifluoressigsäure in Tetrahydrofuran) unter Wasserstoffentwicklung und Rückbildung

des Ausgangskomplexes. Durch die quasi-fünffache Koordination des Metalls wird eine Dimerisierung der Rh^{II}- und Rh^I-Zwischenstufen unterdrückt. Ferner muß beim Valenzwechsel Rh^{III}/Rh^{II}/Rh^I insgesamt nur ein einzähniger Ligand L, in wäßriger Lösung vorzugsweise Wasser, ausgetauscht werden, was die Disproportionierung von intermediärem Rh^{II} stark beschleunigt. Beide Effekte bewirken, daß in den angeführten Cyclen die Reaktionen mit Protonen bestimmt werden können.

Arbeitsvorschrift

0.31 g (0.5 mmol) $[(\text{Cp}^*\text{RhCl}(\mu\text{-Cl}))_2]$ werden in 10 mL MeOH suspendiert und 1.2 mmol des Stickstoffliganden zugegeben. Nach 10 min Rühren (für den schlecht löslichen Liganden [2,2'-Bipyridyl]-4,4'-dicarbonsäure wurde ein Ultraschallbad verwendet) ist die Lösung klar orangegelb. Sie wird auf 2 mL eingeeignet; Die Komplexe **1** werden entweder durch Zugabe von Ether gefällt, oder sie kristallisieren nach Überschichten mit Ether aus. Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ.

Eingegangen am 2. Januar,
veränderte Fassung am 30. Januar 1987 [Z 2034]

- [1] K. Kalyanasundaram, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 511.
- [2] a) C. Creutz, H. A. Schwarz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3036; b) S. F. Chan, M. Chou, C. Creutz, T. Matsubara, N. Sutin, *ibid.* 103 (1981) 369; c) C. V. Krishnan, B. S. Brunschwig, C. Creutz, N. Sutin, *ibid.* 107 (1985) 2005.
- [3] R. Ziessel, J. Hawecker, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1065, zit. Lit.
- [4] K. J. Brewer, W. R. Murphy, Jr., K. J. Moore, E. C. Eberle, J. D. Petersen, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2470; b) S. Sakaki, G. Koga, K. Ohkubo, *ibid.* 25 (1986) 2330; c) P. Connolly, J. H. Espenson, *ibid.* 25 (1986) 2684.
- [5] U. Kölle, S. Ohst, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2689.
- [6] V. Balzani, A. Juris, F. Barigelletti, P. Belser, A. von Zelewsky, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Jpn.)* 78 (1984) 78.
- [7] J. Moser, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6547.
- [8] Bei der Kristallstrukturanalyse konnte das Kation **1a** ($L=H_2O$) identifiziert werden; wegen Fehlordnungen im Anionenbereich können keine Daten hinterlegt werden; wir danken Frau Dr. E. Raabe und Prof. Dr. C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr, für die Bestimmung der Struktur.
- [9] Zum Beispiel **2a** durch Reduktion von **1a** mit $[\text{Cp}^*\text{Co}]$ in $[\text{D}_6]\text{Tetrahydrofuran}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.92$ (s, Cp^*), 6.53 (t), 7.06 (t, 4 H; H^4 , H^4 , H^5 , H^5), 7.81 (d, 2 H; H^3 , H^3), 8.94 (d, 2 H; H^6 , H^6), $J(5,6)=6.3$, $J(3,4)=7.8$, $J(4,5)=4.7$ Hz.
- [10] 1-2.5 g/L = $6 \cdot 10^{-7} \cdot 1.8 \cdot 10^{-8}$ mol Partikel/L, stabilisiert mit 0.1% Polyvinylalkohol, der gleichzeitig als sakrificieller Elektronendonator dient.
- [11] $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\varepsilon_{\text{max}} [\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}])$: **2a**: 512 ($2.02 \cdot 10^4$); **2b**: 556 ($1.3 \cdot 10^4$); **2c**: 636 ($1.6 \cdot 10^4$); **2d**: 694 ($1.77 \cdot 10^4$); **2e**: 544 ($2.04 \cdot 10^4$).
- [12] JK-2000-Rubin-Laser, $\lambda=347$ nm, Pulsweite 15 ns.
- [13] Die Differenz zwischen dem nach chemischer Reduktion (—) und dem nach Laserblitz (—●—●) erhaltenen Spektrum bei $\lambda < 600$ nm in Abbildung 1 erklärt sich durch das mit der Bildung von **2b** einhergehende Ausbleichen des Rh^{III}-Komplexes. Das etwas abweichende Spektrum von **2b** in Abbildung 3 erhält man auch nach einer Anregung durch Laserblitzlicht bei pH = 4. Es wird vermutlich durch die im Transientenspektrum protonierten Carboxylatgruppen des Rh^I-Komplexes bedingt. (Wird Pulsradiolyse bei pH = 10 in ungepufferten Lösung durchgeführt, sinkt der pH-Wert, und es kann die protonierte Dicarbonsäure vorliegen.)
- [14] Pulsradiolyse: Van-de-Graaff-Beschleuniger, Elektronenenergie 2.7 MeV, Pulsweite 500 ns, Lösungsmittel Wasser mit 5% 2-Propanol, $D=7 \cdot 10^{-8}$ Gy.
- [15] Siehe [2b] und Q. G. Mulazzani, S. Emmi, M. Z. Hoffmann, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3362.

Synthese von Tricyclo[5.2.0.0^{1,3}]nona-4,6,8-trien, einem durch die Antiaromatizität von Cyclobutadien erzwungenen Norcaradien

Von Takeshi Kawase, Masahiko Iyoda und Masaji Oda*

Die Cycloheptatrien-Norcaradien-Tautomerie ist für Organiker seit langem von großem Interesse^[1]. Obwohl Cy-

[*] Prof. Dr. M. Oda, Dr. M. Iyoda, Dr. T. Kawase
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)