

Pentamethylcyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexe, XI¹⁾

Metallorganische Monoglyoximato-Komplexe von Co und Rh

Ulrich Kölle^{a*}, Eleonore Raabe^b, Carl Krüger^b und Francois P. Rotzinger^cInstitut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen^a,
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 AachenMax-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
D-4340 Mülheim/RuhrInstitut de Chimie Physique II, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne^c,
CH-1015 Lausanne, Schweiz

Eingegangen am 3. Januar 1987

Durch Umsetzung der Halogenide $[\text{Cp}^*\text{M}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, $\text{M} = \text{Co}$, Rh , $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, mit Dimethylglyoxim (dmgH_2) entstehen die Monoglyoxim-Komplexe $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{dmgH})\text{Cl}$ (**2a**) bzw. $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{dmgH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$ (**2b**) mit η^2 -Dimethylglyoximato(−1) bzw. η^2 -Dimethylglyoxim als Ligand, für die Kristallstrukturanalysen angefertigt wurden. Durch potentiometrische Titration wurden die pK_s -Werte der Deprotonierung des dmgH_2 -Liganden und des metallgebundenen Wassers bestimmt. Elektroanalytische Untersuchungen weisen die Komplexe als potentielle Redoxkatalysatoren für die Protonenreduktion aus.

Pentamethylcyclopentadienyl Transition Metal Complexes, XI¹⁾. – Organometallic Monoglyoximate Complexes of Co and Rh

Reaction of the halide complexes $[\text{Cp}^*\text{M}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, $\text{M} = \text{Co}$, Rh , $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, with dimethylglyoxime (dmgH_2) gives organometallic monoglyoximate complexes $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{dmgH})\text{Cl}$ (**2a**) and $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{dmgH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$ (**2b**) with an η^2 -dimethylglyoximate(−1) or an η^2 -dimethylglyoxime ligand, the structures of which were analysed by X-ray crystallography. Potentiometric titration yielded pK_s values for the deprotonation of the glyoxime =N–OH groups and the metal bound water molecule in the hydrolyzed forms. Electroanalytical investigations show the compounds to be potentially useful mediators for catalytic proton reduction to hydrogen.

Im Zuge unserer Untersuchungen über Pentamethylcyclopentadienyl-Halbsandwich-Komplexe, in denen eine Cp^*M -Gruppe ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) ihre Koordination mit harten Coliganden (Chlorid, Wasser, Amine) auffüllt²⁾, schien uns der Versuch von Interesse, auch Dimethylglyoxim als einen solchen harten Coliganden an ein Cp^*M -Fragment zu koordinieren.

Die Darstellung solcher Monoglyoximate ist unter dem Gesichtspunkt einer möglichen Eignung als Redoxkatalysatoren für die Protonenreduktion von Interesse. Seit der Beobachtung Schrauzers³⁾, daß Bis(glyoximato)cobalt(I) in saurer Lösung unter Wasserstoffentwicklung oxidiert wird, sind Bis(glyoximato)-Komplexe wiederholt als Mediatoren für die katalytische (lichtgetriebene) Protonenreduktion eingesetzt worden^{4,5)}. Im Gegensatz zu den H- oder $\text{BF}_2^{5)}$ -verbrückten Bisglyoximaten, welche nur am Metall protoniert werden können, besteht bei einem potentiellen Monoglyoximat die Möglichkeit einer Umprotonierung der =N–O-Gruppe, die kinetisch viel rascher ablaufen kann⁶⁾, womit eine wesentliche Steigerung der katalytischen Aktivität verbunden sein könnte.

Als Zentral-Ionen für Monoglyoximate bieten sich Co(III) und Rh(III) an. Die oben angesprochene Chemie der Cp^*MX_2 -Komplexe ist zuerst für Rh von Maitlis und Mitarbeiter^{7–10)} ausgearbeitet worden. Für Co liegen entsprechende Erfahrungen aus unserem Labor²⁾ vor. Ein CpCo -Komplex mit einem Liganden, der sich von einem (hydrierten) Glyoxim ableitet – $\text{CpCo}(\text{NO})_2(1,2\text{-Norbornenyl})$ –

ist bereits 1971 von Brunner¹¹⁾ aus $\text{CpCo}(\text{CO})_2$, NO und Norbornadien erhalten worden. Die Erfahrung, daß sowohl die Rh-, als auch die Co-Komplexe $[\text{Cp}^*\text{M}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (**1**) in Wasser nach Gl. (1) ionisieren und zu metallorganischen Aqua-Ionen hydrolysieren^{2,8)}, legt die direkte Umsetzung der Chloro-Komplexe **1** mit Dimethylglyoxim in einem polaren Lösungsmittel als Synthesemethode nahe.

Darstellung der Komplexe

Die Co-Verbindung **2a** entsteht aus dem Chloro-Komplex **1a**, den wir in Abänderung einer früheren Vorschrift²⁾ jetzt quantitativ aus $[\text{Cp}^*\text{CoCl}]_2$ nach Gl. (2) darstellen, durch Umsetzung in Methanol bei Raumtemperatur nach Gl. (3).

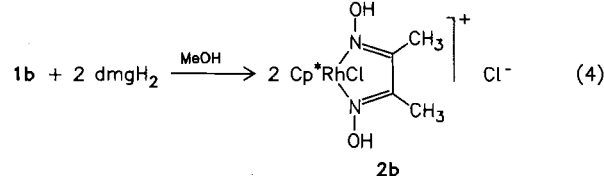
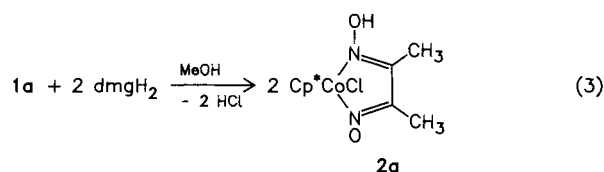
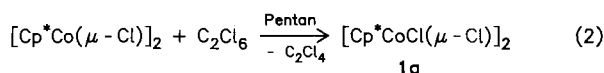
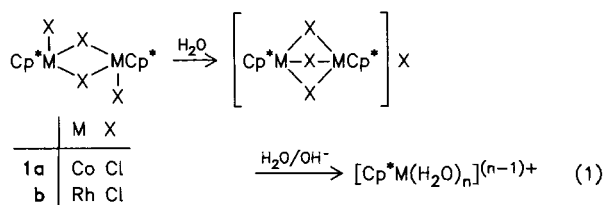
2a kristallisiert aus Methanol/Ether als Methanolsolvat in Form dunkelvioletter Nadeln mit einem Molekül HCl, was durch die Elementaranalyse und durch eine potentiometrische Cl^- -Titration in Wasser bestätigt wird.

Der Rh-Komplex **2b** entsteht analog aus einer Methanolsuspension von **1b** mit Dimethylglyoxim. Im Unterschied zum Cobaltkomplex kristallisiert hier aus HCl-saurem Methanol/Ether-Gemisch eine ionische, zweifach protonierte Form, elementaranalytisch, durch Cl^- -Titration und durch Kristallstrukturanalyse gesichert.

Im Massenspektrum von **2a** erscheint als höchste Masse ein Fragment $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}$ ($m/z = 270$) entsprechend dem Molekül-Ion $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{NOH})(\text{NOCH}_3)^+$. Für **2b** wird $m/z =$

388, entsprechend $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{dmgH})\text{Cl}^+$, als höchste Masse gefunden.

Prominente Banden im IR-Spektrum finden sich für **2a** bei 1625, 1570, 1245, 1190 und 960 cm^{-1} , die sich den C=N-, N-OH- und N=O-Schwingungen zuordnen lassen. Bei **2b** fehlen die Banden bei 1245 und 960 cm^{-1} , die demnach den Schwingungen der N=O-Gruppe zugeordnet werden können.



Analog wie oben wurde auch $(\text{Cp}^*\text{RuCl}_2)\text{x}^{(12)}$ mit Dimethylglyoxim in Methanol umgesetzt. Aus Methanol/Ether-Gemisch fällt ein Produkt aus, dessen IR-Banden, insbesondere die bei 1235 und 1190 cm^{-1} , auf ein Gemisch zweier verschieden protonierter Formen schließen lassen. Umfällung aus demselben Lösungsmittelgemisch unter Zusatz von zwei Tropfen konz. HCl liefert dann ein Produkt, welches im wesentlichen nur noch die Bande bei 1235 cm^{-1} aufweist und dessen IR-Spektrum insgesamt dem der Rh-Verbindung sehr ähnlich ist. Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung ($[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{CDCl}_3$) sind zwei breite Singulets bei $\delta = 2.80$ ($\Delta\nu$ 15 Hz) (Ausgangsprodukt 6.8) und 1.90 ($\Delta\nu$ 9 Hz) (paramagnetische Verschiebung) nach ihrem Intensitätsverhältnis den Methylgruppen des Cp^* - und des dmg-Liganden zuzuordnen. Ein cyclisches Voltammogramm in Acetonitril weist eine reversible Ein-Elektronenreduktion bei -0.800 V (GKE) für den Ru(III)/Ru(II)-Übergang auf, zeigt jedoch zudem, daß die Substanz noch geringe Mengen der Ausgangsverbindung ($E_{1/2} = -0.19$ V) enthält, die sich nicht abtrennen ließen. Auf eine Elementaranalyse wurde deshalb verzichtet.

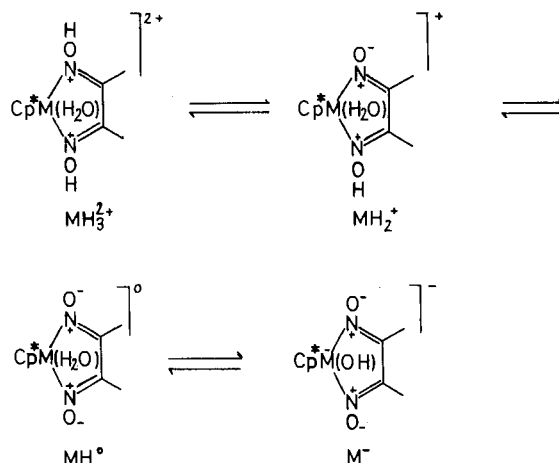
Formen in wäßriger Lösung

Die beiden Komplexe **2a** und **2b** sind in polaren Lösungsmitteln und insbesondere in Wasser gut löslich. Das metallgebundene Chlorid dürfte in Wasser hydrolysiert sein, da sich die Absorptionsspektren (s.u.) nach dessen Fällung nicht ändern. Auch werden bei der potentiometrischen Titration mit Ag^+ ohne verzögerte Potentialeinstellung, die

auf eine langsame Hydrolyse deuten würde, zwei Äquivalente Chlorid gefällt. Die wäßrige Lösung des Rh-Komplexes scheint unbegrenzt haltbar zu sein. Der Co-Komplex ist in saurer Lösung stabil, erleidet jedoch in alkalischer Lösung über mehrere Stunden merkliche hydrolytische Zersetzung. Alle Lösungen für spektroskopische und elektrochemische Messungen wurden deshalb bei niedrigem pH aufbewahrt.

Nach Hydrolyse enthalten die Komplexe drei deprotonierbare OH-Gruppen, und je nach pH-Bereich liegen eine oder mehrere der in Schema 1 gezeigten Formen vor.

Schema 1. Protonierungsstufen der $\text{Cp}^*\text{M(III)(H}_2\text{O)(dmgH}_2\text{)}$ -Komplexe



Die unterschiedlich protonierten Formen MH_3^{2+} bis M^- geben sich, besonders für die Co-Verbindung, durch Farbwechsel von blauviolett in stark saurer über rotviolett in neutraler bis braunrot in alkalischer Lösung zu erkennen¹³⁾. In Abb. 1a–c sind die pH-abhängigen Absorptionsspektren einer chloridfreien Lösung von **2a** (pH mit H_2SO_4 bzw. NaOH eingestellt) wiedergegeben. Zwischen pH 1.4 und 12.5 werden drei verschiedene isobestische Punkte, entsprechend den Mischungen $\text{MH}_3^{2+}/\text{MH}_2^+$, $\text{MH}_2^+/\text{MH}^0$ und MH^0/M^- gefunden. Entsprechende Farbänderung von hellgelb nach orange bei pH-Erhöhung zeigt auch der Rh-Komplex. In beiden Fällen sind diese Farbänderungen völlig reversibel.

Die pK_s -Werte für die Deprotonierungen von **2a** und **2b** wurden durch Titration chloridfreier Lösungen bei ionaler Stärke 1.0 M (NaClO_4) mit NaOH, ausgehend von der sauren Lösung, ermittelt und sind in Tab. 1 zusammengestellt. Eine typische Neutralisationskurve zeigt Abb. 2.

Tab. 1. pK_s -Werte der Komplexe $\text{Cp}^*\text{M(H}_2\text{O)(dmgH}_2\text{)}^{2+}$, M = Co (**2a**), Rh (**2b**) in Wasser bei 25°C

	pK_{s1}	pK_{s2}	pK_{s3}
2a	2.54 ± 0.05	6.43 ± 0.02	10.77 ± 0.03
2a-I^{a)}	—	6.92 ± 0.02	10.86 ± 0.015
2b	2.75 ± 0.02	6.01 ± 0.01	11.08 ± 0.01

^{a)} **2a** in Gegenwart eines Überschusses an I^- , s. Text.

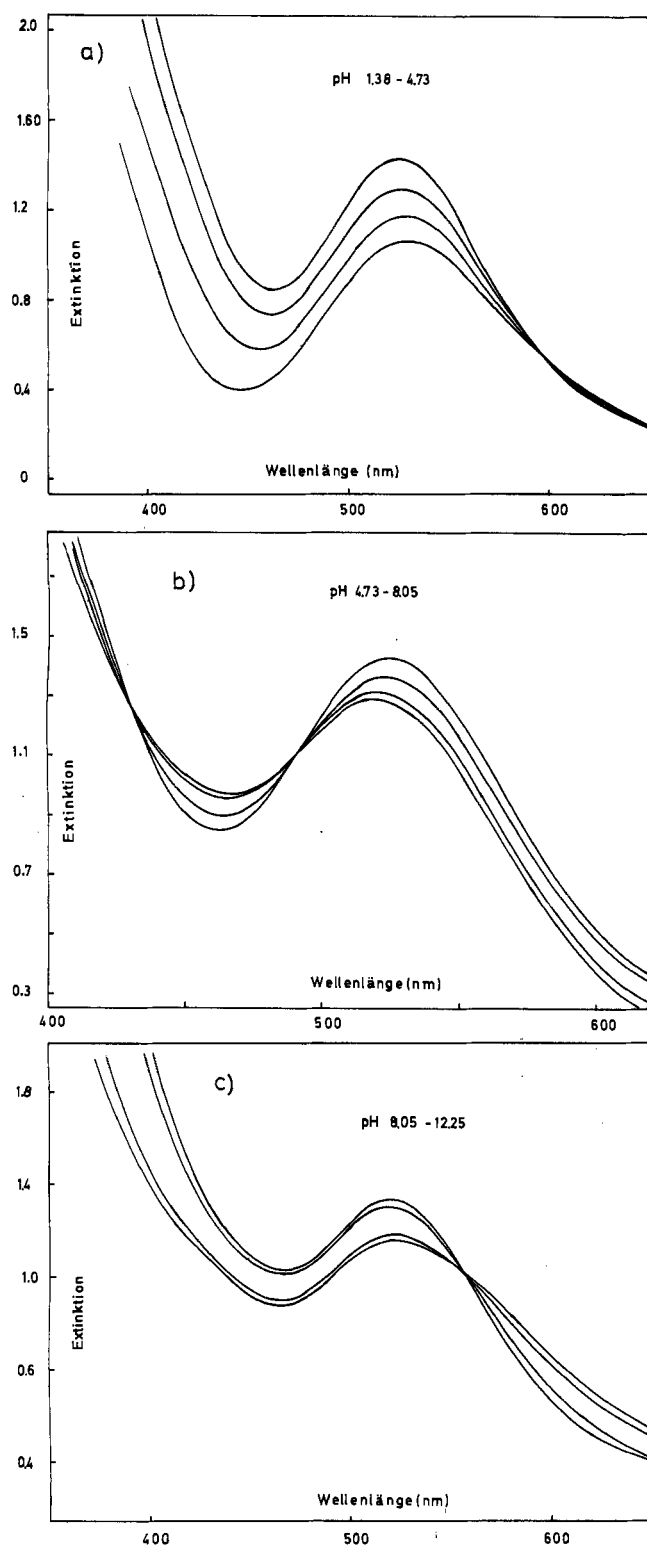


Abb. 1. pH-Abhängige Absorptionsspektren von $\text{Cp}^*\text{Co(III)-(dmgH}_2)_3^{3+}$ in Wasser; pH-Werte (von unten nach oben) a) 1.38, 2.14, 2.90, 4.74; b) 4.74, 5.80, 6.66, 8.05; c) (von oben nach unten) 8.05, 10.35, 11.47, 12.25

Beide Komplexe weisen je einen pK_s -Wert im sauren und im neutralen Bereich¹⁴⁾ auf. Deren Differenz von rund 4 pK -Einheiten gestattet es, die genaue Komplexkonzentration als Unbekannte zu eliminieren, d. h. $L_{\text{tot}, 0}$ (s. Exp. Teil) wird so

angepaßt, daß über den ganzen Bereich möglichst konstante Werte für $\text{pK}_3 - \text{pK}_1$ erhalten werden. Die in Tab. 1 angegebenen Fehler leiten sich aus den verbleibenden Differenzen für die bei verschiedenen Neutralisationsgraden ermittelten pK_s -Werte ab.

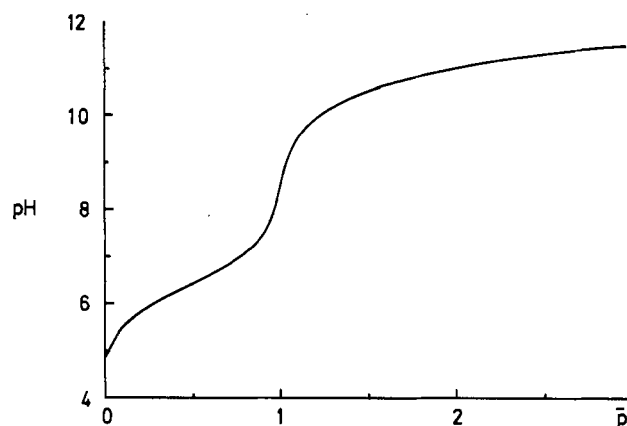


Abb. 2. Neutralisationskurve von $\text{Cp}^*\text{Co(dmgH}_2)_3^{3+}$ in Wasser bei 25°C, ionale Stärke 1.0 M, $L_{\text{tot}, 0} = 5.04 \cdot 10^{-3}$ M

Der flache Anstieg für einen Neutralisationsgrad $p > 2$ zeigt noch einen weiteren pK_s -Wert im alkalischen Bereich an. Um seine Bedeutung sicherzustellen, wurde die Co-Verbindung in Gegenwart eines Überschusses an I-Ionen titriert, wobei sich ein grüner Iodo-Komplex bildet (Zeile 2 in Tab. 1). In saurer Lösung ist hier kein pK -Wert zugänglich, da der protonierte kationische Iodo-Komplex ausfällt. pK_2 ist im Iodo-Komplex um eine halbe Einheit alkalisch verschoben, was mit dem stärkeren Donor-Effekt von I^- gegenüber H_2O in Übereinstimmung steht. In alkalischer Lösung geht die Farbe wieder in die des Hydroxo-Komplexes über, so daß in diesem Falle pK_1 für die Substitution von I^- durch OH^- steht. Die Beobachtungen insgesamt lassen nur den Schluß zu, daß (im Aqua/Hydroxo-Komplex) pK_1 den Wert für das metallgebundene Wasser, pK_3 und pK_2 die Werte für die Deprotonierung der Glyoximat-OH-Gruppen darstellen.

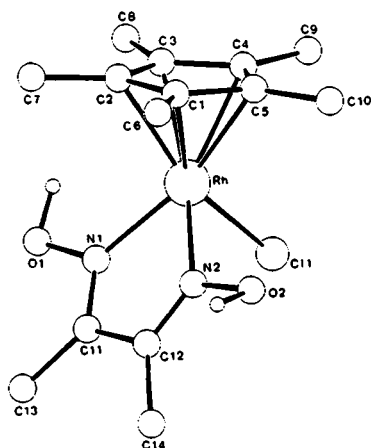
Struktur im festen Zustand

Von beiden Komplexen wurden Kristallstrukturanalysen angefertigt. Eine Zusammenstellung von Bindungsabständen- und Winkeln gibt Tab. 2, das Molekül **2b** ist in Abb. 3 wiedergegeben.

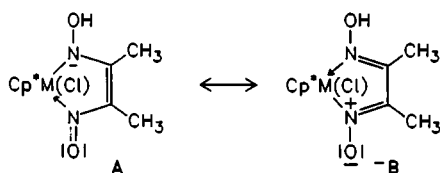
Die Moleküle weisen die für Co(III)- und Rh(III)-Halbsandwichkomplexe übliche Dreibein- („Klavierstuhl“-) Geometrie auf. Eine kristallographische Spiegelebene durch Co, C_1 und C_3 in **2a** teilt auch den Dimethylglyoximat-Liganden symmetrisch. Da aus Gründen der Stöchiometrie nur eine $\text{N}=\text{OH}$ - und eine $\text{N}=\text{O}$ -Gruppe vorliegen kann, muß das Molekül bzgl. dieser Spiegelebene fehlgeordnet sein. Im Kristall der Rh-Verbindung ist infolge des anionischen Chlorids die kristallographische Spiegelsymmetrie aufgehoben. Von den beiden $=\text{N}-\text{OH}$ -Gruppen ist eine an dieses Chlorid über eine Wasserstoffbrücke gebunden. Wie

Tab. 2. Charakteristische Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel von **2a** und **2b**

Bindung	2a (M = Co)	2b (M = Rh)
M – N	1.920(3)	2.080(4) 2.075(4)
M – Cl	2.250(2)	2.389(1)
M – C(Cp*)	2.08(2)* ⁱ	2.16(2)* ⁱ
C – N	1.302(5)	1.284(6) 1.272(6)
N – O	1.354(4)	1.406(5) 1.388(5)
Winkel		
N – M – N	79.9(1)	73.8(1)
Cl – M – N	92.4(1)	87.0(1) 87.4(1)
M – N – C	116.9(3)	119.3(3) 120.0(3)
M – N – O	124.4(3)	126.3(3) 120.7(3)
O – N – C	118.6(3)	114.3(4) 119.1(4)
N – C – C	113.0(4)	113.4(4) 113.3(4)

*ⁱ: Mittelwert.Abb. 3. Molekülstruktur von Cp*Rh(Cl)(dmgH₂)⁻ (**2b**)

Tab. 2 zeigt, ist hier der gemittelte N – O-Abstand, entsprechend zwei OH-Gruppen, 4,5 pm länger als in **2a**, wo der kristallographisch bestimmte Wert als das Mittel eines N – OH- und eines N = O-Abstands angesehen werden muß. Setzt man für N – OH in **2a** denselben Wert wie in **2b** an, nämlich 140 pm, so muß der N = O-Abstand in der Co-Verbindung 131 pm betragen. In der gleichen Weise ist der um ca. 2 pm kürzere N = C-Abstand in **2b** zu verstehen, wo offenbar die Grenzform **B** stärker anteilig ist.



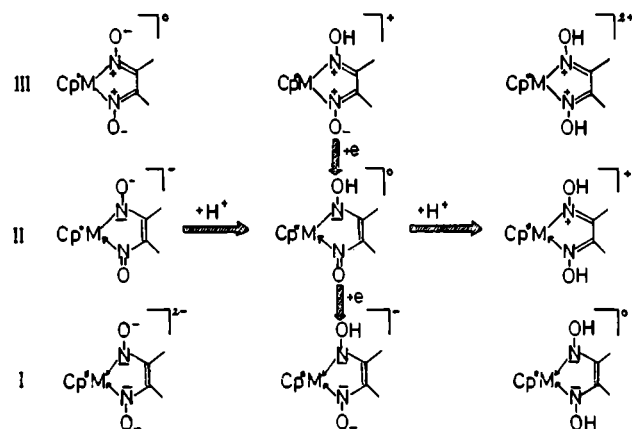
Die Ergebnisse der Strukturbestimmung, zusammen mit den Titrations, zeigen, daß Co bzw. Rh auch in den deprotonierten Formen stets die Koordinationszahl sechs, entsprechend M(III) als Zentral-Ion, beibehält. Demnach ist auch der deprotonierte Glyoximato-Ligand als Dianion und nicht als neutrale Bisnitroso-Einheit, wie in der Brunnerischen Verbindung, aufzufassen. In allen Fällen, in denen Cp*(*)Co- und Cp*Rh-Fragmente mit zweizähligen mono- oder dianionischen Liganden pseudofünffach koordiniert und dementsprechend als Co(I)¹⁵ bzw. Rh(I)^{10,16} zu zählen sind, handelt es sich bei jenen stets um starke π -Donatoren. Ersichtlich gibt die Glyoximato-Gruppe, dieser Argumentation zufolge, nur einen relativ schwachen Donor ab, und die Polarisierung der koordinativen Bindung liegt, wie für die Co-Komplexe auch durch die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums und die Redoxpotentiale (s.u.) belegt wird, zwischen den Cp*Co-Aqua- und -Amin-Komplexen²¹.

Redoxverhalten

Aufgrund der drei möglichen Oxidationsstufen des Zentralmetalls und der für jede Oxidationsstufe denkbaren vier Protonierungsgrade ist für die Glyoximato-Komplexe **2** in Abhängigkeit vom pH-Wert ein komplexes Redoxverhalten zu erwarten. Eine Zusammenstellung der möglichen Formen, ohne Berücksichtigung des metallgebundenen Wassers, gibt Schema 2.

Schema 2. Protonierungs- und Oxidationsstufen der Cp*M(III)-(H₂O)(dmgH₂)-Komplexe ohne Berücksichtigung des metallgebundenen Wassers

Oxst.



Die stufenweise Reduktion M(III) M(II) M(I) läßt sich für beide Komplexe polarographisch in phosphatgepufferter Lösung, und zwar für die Co-Verbindung ab pH > 6 und für die Rh-Verbindung ab pH > 10 nachweisen (Abb. 4). Während für die Rh-Verbindung **2b** in stark alkalischer Lösung zwei gleichhohe polarographische Stufen für die Reduktion Rh(III)/Rh(II) und Rh(II)/Rh(I) auftreten, ist für **2a** die zweite, dem Übergang Co(II)/Co(I) entsprechende, um ein Vielfaches höher und kann keinem einfachen Elektronentransfer entsprechen. Andererseits zeigt das cyclische Voltammogramm am hängenden Hg-Tropfen den Übergang Co(III)/Co(II) reversibel ab pH > 7.5 und Spannungs-

vorschub $v > 50$ mV/s, während die Reduktion Rh(III)/Rh(II) erst bei pH > 12 und $v > 100$ mV/s teilweise reversibel verläuft.

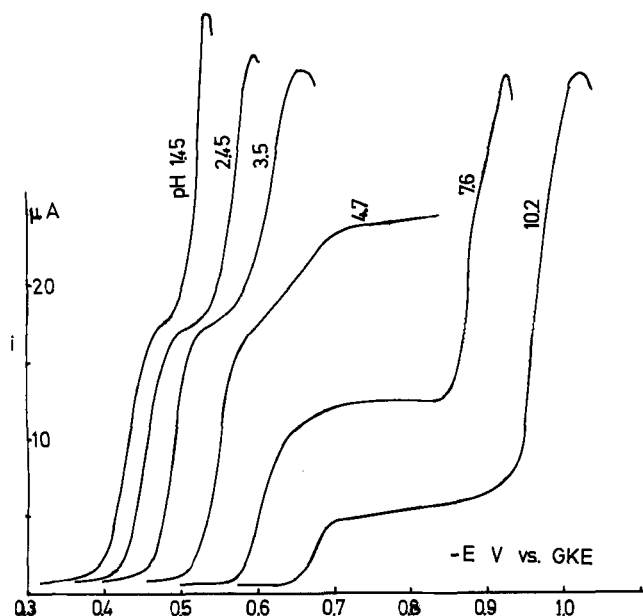


Abb. 4. pH-Abhängige Polarogramme von **2a**, $(\text{Cp}^*\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmgh}_2)^n)^+$, in Wasser, $0,1 \text{ M H}_3\text{PO}_4/\text{PO}_4^{3-}$ ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH}$), Ref. gesätt. Kalomelektrode

Die Spezies, die oberhalb pH 6–7 reduziert wird, ist nach den pK-Werten der Tab. 1 für beide Komplexe die deprotonierte Form M(III)^0 . Die pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale in alkalischer Lösung führen wir einerseits auf Rückprotonierung der jedenfalls schwächer sauren, reduzierten Form M(III)^- – im pH-Bereich kurz oberhalb des Neutralpunktes – andererseits auf die ab pH > 10 einsetzende Deprotonierung des metallgebundenen Wassers zurück. Die cyclovoltammetrische Reversibilität der ersten Reduktionsstufe in alkalischer Lösung sowie deren pH-Abhängigkeit von 47 mV/pH (für **2a**) bzw. 53 mV/pH (für **2b**) bis herunter zu pH 2,5 zeigen einen Einelektronen/Einprotonenschritt über den gesamten Bereich an.

Für die Co(III)-Komplexe $\text{CpCo}(\text{bipy})\text{X}^{+17)}$ und $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{bipy})\text{X}^+$ ($\text{bipy} = 2,2'$ -Bipyridin)²⁾ sowie für eine Reihe weiterer Co-Komplexe der Konstitution $\text{Cp}^*\text{CoL}_2\text{X}^{+2)}$ erfolgt die polarographische und cyclovoltammetrische Reduktion zu Co(I) stets in zwei Stufen. Bei $\text{Cp}^*\text{RhL}_2\text{X}$ -Komplexen mit stärker rückbindenden Liganden L beobachtet man hingegen die Reduktion Rh(III)/Rh(I) meist in einer Stufe¹⁸⁾. Die Rh(III)-Glyoxim-Komplexe werden nun, nach den vorliegenden Beobachtungen, in zwei Stufen reduziert, was in einer geringeren Destabilisierung der d^7 -Rh(II)-Form im schwächeren Ligandenfeld seine Erklärung findet.

Das Redoxverhalten der beiden Komplexe **2a** und **2b** in alkalischer Lösung spiegelt einerseits die geringere Neigung von Co(II) gegenüber Rh(II) zur Disproportionierung, andererseits die größere Stabilität von Rh(I) gegenüber Co(I), was die Reduktion von Wasser anbetrifft. $\text{Co}(\text{bipy})_2^{2+}$ reagiert mit Wasser/Acetonitril bei pH 7 rasch¹⁹⁾, während quadratisch-planare Rh(I)-Komplexe mit Protonen bzw. Wasser viel langsamer²⁰⁾ oder gar nicht²¹⁾ reagieren.

Unterhalb von pH 7 wird, wie in Abb. 4 dargestellt, für **2a** die erste der beiden polarographischen Stufen zunehmend höher, und die zweite Reduktion erfolgt nur noch um 60 mV negativer als die erste. Eine genaue Angabe des Reaktionsablaufes in saurer Lösung ist aufgrund der Komplexität des Systems schwierig. Die größere Stufenhöhe und die zunehmende Irreversibilität in stärker saurer Lösung zeigt in jedem Falle, daß auch die erste Reduktion hier „kinetischer“ Natur, d. h. durch Folgereaktionen bestimmt ist. Das Auftreten zweier polarographischer Stufen bis pH 1,5 (für **2a**) spricht gegen eine Interpretation als Reduktion zweier verschiedener Protonierungsgrade, da unterhalb pH 2 nur noch die Form $\text{M(III)}\text{H}_3^+$ vorliegt. Vielmehr dürfte die zweite Stufe der, ebenfalls kinetischen, Reduktion einer protonierten Co(I)- (bzw. Rh(I)-) Spezies, $\text{Co(III)}\text{H}^+$, zukommen. Eine Reihe von Maxima negativ zu den beiden Stufen deuten auf Elektrodenbelegung durch die Reduktionsprodukte. Insgesamt zeigt das polarographische Verhalten in saurer Lösung, daß die Reduktionsprodukte rasch ($k_1 \cdot \text{H}^+ > 1 \text{ s}$) mit Protonen reagieren.

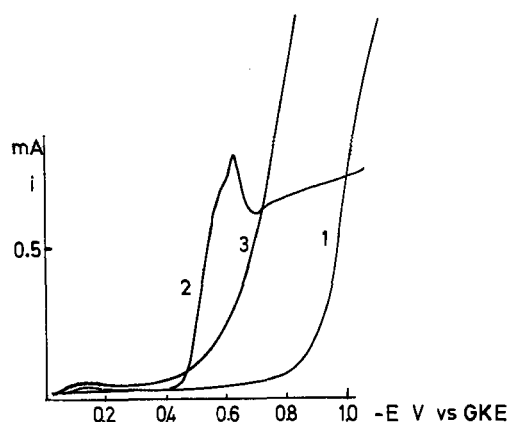


Abb. 5. Elektrolysekurven von $\text{Cp}^*\text{M}(\text{H}_2\text{O})(\text{dmgh}_2)_2^{2+}$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$, bei pH 2,5, Hg-Kathode, Ref. gesätt. Kalomelektrode; 1: Untergrund ohne Komplex, 2: Co, 3: Rh

Daß hierbei die Ausgangskomplexe zurückgebildet werden, läßt sich durch präparative Elektrolysen in saurer Lösung an einer Hg-Kathode zeigen. Negativ des jeweiligen polarographischen Redoxpotentials steigt die Elektrolysekurve – Abb. 5 – an, und bei fortgesetzter Elektrolyse lassen sich für **2a** bei $-0,6 \text{ V}$ und pH 2,5 (Citratpuffer) 5,5 F/mol, für **2b** unter analogen Bedingungen 4,5 F/mol unter Wasserstoffentwicklung umsetzen. Damit sollten beide Komplexe im Prinzip in der Lage sein, in molekularen oder dispersen Systemen durch optische Anregung getrennte Ladungen zu übernehmen und zur Protonenreduktion auszunutzen.

Diese Arbeit wurde aus Mitteln des *Ministers für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* (Proj. Nr. IVB4-10307185), von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

UV-VIS-Spektren: Hewlett Packard HP 8450A Diodenarray-Spektrophotometer. — NMR-Spektren: Bruker SY 80 FT-Spektrometer. — Massenspektren: Varian MAT CH 5 DF-Massenspektrometer.

[2,3-Butandiondioximato(−1)]chloro(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(III)-Methanol (**2a** · CH₃OH): 500 mg (1.89 mmol) frisch hergestelltes²²⁾ (Cp*CoCl₂)₂ (**1a**) werden in 10 ml absol. Methanol gelöst und mit 320 mg (2.00 mmol) Dimethylglyoxim versetzt. Nach kurzem Rühren hat sich die violette Verbindung gebildet. Es wird auf 5 ml eingeeengt, mit Ether gefällt, dann entweder zweimal aus MeOH/Ether umkristallisiert oder über Silicagel (Merck-60, Aktiv. III) in MeOH/Ether (20:80) chromatographiert. Ausb. 400 mg (60%) schwarzglänzende Kristalle. — IR (KBr): 1625 cm^{−1}b, 1570b (C=N−O), 1232s, 1188s, 965 (NO); [D₆]Aceton (kompensiert): 1245ss, 1190s, 958s. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.28 (15H, Cp*), 2.05 (6H, CH₃), 3.35 (3H, CH₃OH). — MS (*m/z*, *I*_{rel} %): 270 [30, Cp*CodmgHCl − C₃H₃Cl = Cp*Co(NO₂H)(NOCH₃)], 136 (100, Cp*H).

C₁₅H₂₆ClCoN₂O₃ (376.8) Ber. C 47.82 H 6.95 N 7.44

Gef. C 48.20 H 6.83 N 7.55

(2,3-Butandiondioxim)(chloro)(pentamethylcyclopentadienyl)-rhodium(III)-chlorid (**2b**): 400 mg (1.3 mmol) (Cp*RhCl₂)₂ (**1b**), suspendiert in 10 ml Methanol, werden mit 150 mg (1.3 mmol) Dimethylglyoxim 5 min gerührt. Die klare, gelborange Lösung wird auf 3 ml eingeeengt und einige Tropfen halbkonzentrierte wäßrige HCl-Lösung werden zugegeben. Dann wird mit Ether überschichtet, wonach die Verbindung in orangen Nadeln kristallisiert. Ausb. 490 mg (90%). — IR (KBr): 1628 cm^{−1}b, 1534b, 1288ss, 960s. — ¹H-NMR (D₂O): δ = 1.74 (15H, Cp*), 2.38 (6H, CH₃). — MS (*m/z*, *I*_{rel} %): 388 (9, M − HCl), 352 (62, M − 2 HCl = Cp*Rhdmg), 273 (76, Cp*RhCl), 237 (100, Cp*RhH).

C₁₄H₂₃Cl₂N₂O₂Rh (425.2) Ber. C 39.55 H 5.45 N 6.59

Gef. C 39.81 H 5.57 N 6.82

Titrationen: Es wurden 0.125 mmol Komplex in 10 ml Wasser gelöst und Cl[−] bis zum Äquivalenzpunkt (potentiometrisch, Ag-Elektrode, HgSO₄-Referenzelektrode) mit 0.5 M AgClO₄ gefällt. Die durch ein Millipore-Filter filtrierte Lösung wurde auf 25 ml aufgefüllt und durch Zugabe von NaClO₄ die Ionenstärke 1.0 M eingestellt. 10-ml-Proben der 5 · 10^{−3} M Lösung wurden mit einem Äquivalent HClO₄ angesäuert und bei 25 ± 0.01 °C unter N₂ mit 0.500 M NaOH unter Verwendung einer Glaselektrode (ORION 8102 RossTM) titriert. Die Auswertung wurde nach

$$pK_n = \text{pH} + \lg \frac{1 + \bar{p} - n}{n - \bar{p}} \quad \text{für } n - \bar{p} = 0.2 - 0.8$$

$$\text{mit } \bar{p} = \frac{H_{\text{tot},0} \cdot V_0 - c_{\text{OH}^-} \cdot V_{\text{OH}} - (H^+ - \text{OH}^-)(V_0 + V_{\text{OH}})}{L_{\text{tot},0} \cdot V_0}$$

vorgenommen. Hierin bedeuten \bar{p} den Protonierungsgrad, $H_{\text{tot},0}$ die totale H⁺-Ionenkonzentration, $L_{\text{tot},0}$ die stöchiometrische Komplexkonzentration, V_0 das Anfangsvolumen, V_{OH} das Laugenvolumen und K_n die Gleichgewichtskonstante.

Strukturbestimmung: **2a** (**2b**): Orthorhombisch, Raumgruppe *Pbcm*, Nr. 57 (*P*₂,₁,₂,₁, Nr. 19); *a* 830.1(1) [1104.5(2)], *b* 1438.1(2) [1203.8(2)], *c* 1501.3(1) [1338.9(1)] pm, *V* = 1792.3 (1780.3) · 10³ pm³; *Z* = 4, *d*_{ber.} = 1.40 (1.59) g/cm³, μMo-*K*_α = 11.17 (12.52) cm^{−1}. Bei Raumtemperatur wurden 2109 (2300) unabhängige Reflexe gemessen, von denen 1361 (2162) mit *I* > 2σ(*I*) bei der Lösung (Patterson-Methode) und Verfeinerung verwendet wurden. *R* = 0.049 (0.026), *R*_w = 0.059 (0.034). Atomkoordinaten enthält Tab. 3.

Tab. 3. Atomkoordinaten und thermische Parameter von **2a** (oben) und **2b** (unten). $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

ATOM	X	Y	Z	U _{eq}
CO	0.3602(1)	0.0785(1)	0.2500	0.035
CL	0.1927(2)	0.2014(1)	0.2500	0.052
O1	0.4905(4)	0.1335(3)	0.4218(2)	0.062
O20	0.2971(7)	0.2500	0.0000	0.077
N1	0.5053(4)	0.1372(3)	0.3321(2)	0.037
C1	0.6309(3)	0.1783(3)	0.2983(3)	0.035
C2	0.7576(6)	0.2217(3)	0.3542(4)	0.060
C3	0.1617(9)	-0.0141(5)	0.2500	0.069
C4	0.2590(6)	-0.0264(3)	0.1729(4)	0.053
C5	0.4171(5)	-0.0524(3)	0.2028(3)	0.041
C13	-0.016(1)	0.0041(6)	0.2500	0.105
C14	0.2028(8)	-0.0208(4)	0.0785(5)	0.088
C15	0.5558(6)	-0.0787(4)	0.1458(3)	0.054
C21	0.133(1)	0.2500	0.0000	0.092

2b				
RH	X	Y	Z	U _{eq}
CL1	0.1313(1)	0.1498(1)	0.1927(1)	0.026
CL2	0.1053(1)	-0.0367(1)	0.2497(1)	0.046
O1	-0.1199(2)	-0.0646(1)	-0.0096(1)	0.061
O2	-0.1276(3)	0.1486(3)	0.0988(2)	0.049
O3	0.1566(3)	0.2175(3)	0.4095(3)	0.043
N1	-0.0564(3)	0.1606(3)	0.1851(3)	0.032
N2	0.0738(3)	0.1999(3)	0.3332(3)	0.030
C1	0.2528(5)	0.2855(4)	0.1637(4)	0.041
C2	0.1793(4)	0.2675(4)	0.0774(4)	0.043
C3	0.2034(5)	0.1559(5)	0.0426(4)	0.053
C4	0.2924(5)	0.1090(5)	0.1049(5)	0.053
C5	0.3213(4)	0.1853(5)	0.1817(5)	0.048
C6	0.2579(8)	0.3902(5)	0.2232(5)	0.077
C7	0.0961(6)	0.3505(7)	0.0340(6)	0.080
C8	0.1509(8)	0.1035(8)	-0.0491(5)	0.103
C9	0.3459(6)	-0.0036(6)	0.0908(8)	0.106
C10	0.4105(6)	0.1726(8)	0.2655(6)	0.088
C11	-0.1164(4)	0.1869(3)	0.2637(3)	0.031
C12	-0.0387(4)	0.2068(4)	0.3522(3)	0.031
C13	-0.2520(4)	0.1987(4)	0.2670(4)	0.042
C14	-0.0924(5)	0.2288(5)	0.4529(4)	0.053
HO1	-0.0678	0.1276	0.0449	0.050
HO2	0.1330	0.2991	0.4359	0.050

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Chemie Physik Mathematik, D-7541 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe des Zeitschriftentitels, der Autoren und der CSD-Nr. 52272 erhalten werden.

Elektrochemische Messungen

Polarographische Kurven wurden als Tast- oder differentielle Puls polarogramme mit einer Apparatur, bestehend aus einem EG & G/PAR-Polarographen (174 A) und der statischen Hg-Elektrode SMDE 304 aufgenommen. Als Leitelektrolyt und Puffer diente eine 0.1 M Lösung von KH₂PO₄, der zur Justierung von pH 2 M H₂SO₄ oder 1 M KOH zugesetzt wurde. Die Komplexkonzentration war 5 · 10^{−4} M. Cyclovoltammogramme wurden in derselben Lösung am hängenden Hg-Tropfen unter Verwendung des Programmgebers EG & G/PAR 175 und eines Oszilloskops registriert.

Elektrolysen wurden in einer schnell gerührten, durch eine Ionenaustauschermembran (Permion 5010-M) geteilten Elektrolysezelle an einer Hg-Kathode von ca. 10 cm² Oberfläche und einer Ti-Anode mit einer 10^{−3} M Komplexlösung in 0.1 M Citratpuffer bei pH 2.5 und −0.6 V gegen die gesätt. Kalomelektrode durchgeführt. Als Potentiostat und Coulometer wurde die Kombination EG & G/PAR 173/179 verwendet.

CAS-Registry-Nummern

1a: 82595-77-5 / **1b:** 12354-85-7 / **2a:** 107354-39-2 / **2a** · CH₃OH: 107354-40-5 / **2b:** 107354-41-6 / dmgh₂: 95-45-4

- ¹¹⁾ X. Mitteilung: U. Kölle, B. Fuss, *Chem. Ber.* **119** (1986) 116.
- ¹²⁾ ^{2a)} U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami, *Chem. Ber.* **117** (1984) 743. — ^{2b)} U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami, *Chem. Ber.* **117** (1984) 753.
- ¹³⁾ ^{3a)} G. N. Schrauzer, R. J. Windgassen, J. Kohnle, *Chem. Ber.* **98** (1965) 3324. — ^{3b)} G. N. Schrauzer, E. Deutsch, R. J. Windgassen, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 2441.
- ¹⁴⁾ J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.* **7** (1983) 271.
- ¹⁵⁾ P. Connolly, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2648.
- ¹⁶⁾ Eine Reihe von Beobachtungen aus den letzten Jahren deuten darauf hin, daß Protonierungsreaktionen an Übergangsmetallzentren sehr viel langsamer ablaufen können als die — meist diffusionskontrollierten — Protonierungen an O- und N-Basen: k_2 ($M^{-1} \cdot s^{-1}$) für die Protonierung von a) $CoCp(PPh_3)_2$ (elektroanalytisch) 30–40, U. Kölle, S. Ohst, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2689; b) $[CoCp(\mu-PPh_2)]_2$ (stopped flow) 270, U. Kölle, unpubliziert; c) $CoCp_2$ (pulsradiolytisch) 40; U. Kölle, P. Infelta, M. Grätzel, Manuskript in Vorbereitung; d) $Rh(dmgh)_2PPh_3^-$ (stopped flow) 36²⁰⁾; e) $IrCl_2CO(PPh_3)_2^-$ (stopped flow) 533; R. G. Pearson, C. T. Kresge, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1878.
- ¹⁷⁾ P. M. Maitlis, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, 1.
- ¹⁸⁾ C. White, A. J. Oliver, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1901.
- ¹⁹⁾ W. Rigby, P. M. Bailey, J. A. McCleverty, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 371.
- ²⁰⁾ M. J. H. Russell, C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 849.
- ²¹⁾ H. Brunner, S. Loskot, *Angew. Chem.* **83** (1971) 546; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 516.
- ²²⁾ T. D. Tilley, R. H. Grubbs, J. E. Bercaw, *Organometallics* **3** (1984) 274.
- ²³⁾ Eine blaue Form der Co-Verbindung mit einem um 0.08 ppm tieffeldverschobenen Cp^* -Signal läßt sich aus HCl-saurer Lösung in Methylenchlorid extrahieren und dürfte die zu **2b** analoge, doppelt protonierte Form darstellen.
- ²⁴⁾ Bei der Titration von **2b** tritt die erste Stufe, entsprechend der Zusammensetzung der Kristalle, ohne zugesetzte Säure, bei **2a** nur nach Zusatz von einem Äquivalent Säure ($HClO_4$) auf.
- ²⁵⁾ S. Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Bd. 5, Cobaltorganische Verbindungen I, S. 255–262, 1973.
- ²⁶⁾ P. Espinet, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1542.
- ²⁷⁾ U. Kölle, *J. Organomet. Chem.* **184** (1980) 379.
- ²⁸⁾ ^{18a)} U. Kölle, unveröffentlichte Messungen an einer Reihe von Rh-Komplexen der Konstitution $Cp^*RhL_2X^+$, L_2 = Diphosphane und Bipyridine. — ^{18b)} G. Kew, K. DeArmond, K. Hank, *J. Phys. Chem.* **78** (1974) 727. — ^{18c)} S. F. Chan, Mei Chou, C. Creutz, T. Matsubara, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 369.
- ²⁹⁾ C. V. Krishnan, B. S. Brunshwig, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2005.
- ³⁰⁾ T. Ramasami, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1846.
- ³¹⁾ Q. G. Mulazzani, M. Venturi, M. Z. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 242.
- ³²⁾ Durch Oxidation von Cp^*CoCl_2 mit C_2Cl_6 in Pentan bei 0 °C in quantitativer Ausbeute.

[3/87]