

Elektrochemische und pulsradiolytische Reduktion von (Pentamethylcyclopentadienyl)(polypyridyl)rhodium-Komplexen

Ulrich Kölle*^a, Byung-Sun Kang^a, Pierre Infelta^b, Pascal Comte^b und Michael Grätzel^b

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen^a, Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Institut de Chimie Physique II, Ecole Polytechnique Fédérale^b, Ecublens, CH-1015 Lausanne, Schweiz

Eingegangen am 22. März 1989

Key Words: Reduction, electrochemical, of protons / Electrochemistry / Pulseradiolytic reduction / Rhodium bipyridine complexes

Rh^{III}-Komplexe [Cp*Rh(ppy)L]ⁿ⁺ (L = H₂O, n = 2, oder L = Cl⁻, OH⁻, n = 1; Cp* = η⁵-C₅Me₅, ppy = 2,2'-Bipyridin, **1**, 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin, **2**, 4,4'-Diacetyl-2,2'-bipyridin, **3**, 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin, **4**, 3,3'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin, **5**, o-Phenanthrolin, **6**) liefern bei der Reduktion mit Na/Hg oder Cp₂Co neutrale Rh^I-Komplexe Cp*Rh(ppy) **11**–**15**. Für **11** wurde die Bildung von Addukten mit Lewis-Säuren sowie die leicht erfolgende oxidierende Addition, wobei selbst CH₂Cl₂ reagiert, untersucht. — Die elektrochemische Reduktion R^{III}/R^I läuft als irreversibler Zweielektronenprozeß unter Verlust des Liganden L ab. Die Peakpotentiale für die Reduktion liegen bei -0.75 bis -0.95 V (gegen GKE) in Acetonitril, Dichlormethan oder Wasser, und der Abstand des kathodischen vom anodischen Peak [Rückoxidation von Cp*Rh(ppy)] beträgt 150–300 mV. Die Werte werden mit den für entsprechende Phosphankomplexe oder das 2,2'-Bipyrazinderivat **7** ermittelten verglichen. Die pulsradiolytische Reduktion Rh^{III}/Rh^{II} ermöglicht die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung für dessen Disproportionierung zu etwa 10⁹ s⁻¹·mol⁻¹·l. — In protischer Lösung schließt sich an die Reduktion eine Protonierung an, die im elektrochemischen Experiment demonstriert werden kann. Pulsradiolytisch wurden Geschwindigkeitskonstanten k₂ von etwa 10⁸ s⁻¹·mol⁻¹·l in neutraler bis alkalischer Lösung gemessen. Die protonierten Komplexe [Cp*Rh(ppy)H]⁺ reagieren langsamer mit Protonen zu H₂ unter Rückbildung des Ausgangskomplexes [Cp*Rh(ppy)H₂O]²⁺ weiter (k₂ = 50–250 s⁻¹·mol⁻¹·l). Die Bedeutung der Ergebnisse für die katalytische und die lichtgetriebene Protonenreduktion wird diskutiert.

Ein wichtiger Teilschritt aller katalytischen Zyklen, die versuchen, Sonnenlicht zur direkten Erzeugung von Wasserstoff einzusetzen, besteht in der Speicherung von zwei Elektronen, die zur simultanen Reduktion zweier Protonen zu einem H₂-Molekül benötigt werden. Die meist verwendete Methode ist die Elektronenübertragung durch ein Pt-Kolloid. Diese Kolloide sind jedoch nicht langzeitstabil und begrenzen daher die Zyklenzahl der Systeme.

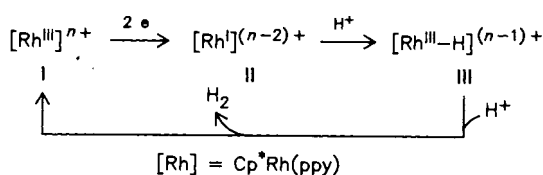
Kürzlich haben wir gezeigt¹⁾, daß Rh-Komplexe der allgemeinen Konstitution [Cp*Rh(ppy)L]ⁿ⁺, in denen ppy ein η²-2,2'-Bipyridin-, L ein neutraler (H₂O, n = 2) oder anionischer (Cl⁻, OH⁻, n = 1) Ligand ist, geeignet sind, die lichtgetriebene Reduktion von Protonen zu molekularem Wasserstoff an einer Halbleiteroberfläche ohne Mitwirkung

Electrochemical and Pulseradiolytic Reduction of (Pentamethylcyclopentadienyl)(polypyridyl)rhodium Complexes

Rh^{III} complexes [Cp*Rh(ppy)L]ⁿ⁺ (L = H₂O, n = 2, or L = Cl⁻, OH⁻, n = 1; Cp* = η⁵-C₅Me₅, ppy = 2,2'-bipyridine, **1**, 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine, **2**, 4,4'-diacetyl-2,2'-bipyridine, **3**, 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine, **4**, 3,3'-dicarboxy-2,2'-bipyridine, **5**, o-phenanthroline, **6**) on reduction with Na/Hg or Cp₂Co give the corresponding neutral Rh^I complexes Cp*Rh(ppy) **11**–**15**. Complex **11** (ppy = 2,2'-bipyridine) is shown to form adducts with Lewis acids and to undergo facile oxidative addition with electrophiles as weak as CH₂Cl₂. — The electrochemical reduction Rh^{III}/Rh^I proceeds as an irreversible two-electron process with concomitant loss of L. Peak potentials for the reduction are -0.75 to -0.95 (vs. SCE) in acetonitrile, CH₂Cl₂ or H₂O, and the separation of the cathodic and the anodic peak [reoxidation of Cp*Rh(ppy)] is 150–300 mV. Values are compared to those measured for similar phosphane complexes or the 2,2'-bipyrazine derivative **7**. Pulseradiolytic reduction of Rh^{III} to Rh^{II} allows the determination of the 2nd order disproportionation rate constants of the latter as 10⁹ s⁻¹·mol⁻¹·l. — In protic media reduction is followed by protonation. The interference of protons is demonstrated in electrochemical experiments and rate constants k₂ of about 10⁸ s⁻¹·mol⁻¹·l for the protonation at neutral to alkaline pH were determined pulseradiolytically. The protonated complexes [Cp*Rh(ppy)H]⁺ react with protons to give H₂ and reform [Cp*Rh(ppy)H₂O]²⁺ (k₂ = 50–250 s⁻¹·mol⁻¹·l). The relevance of these results for catalytic or light-driven proton reduction is discussed.

von kolloidalem Pt zu katalysieren. Der Mechanismus dieser Redoxkatalyse ist in Schema 1 wiedergegeben und stützt sich auf pulsradiolytische und Laserblitz-Experimente sowie auf die Untersuchung der polarographischen Reduktion der Komplexe **1** und **3** in Wasser und Methanol. Hierbei übernimmt das Rh zum einen durch einen Oxidationswechsel

Schema 1



Rh^{III}/Rh^I die Rolle des Zweielektronenrelais und vermittelt zum anderen als Brönstedbase die Übertragung der Elektronen auf die Protonen. Des weiteren wird hier durch die Protonierung der primäre Elektronenakzeptor dem Redoxprozeß entzogen und so die thermische Rückreaktion des lichtinduzierten Elektronentransfers, kritische Barriere vieler lichtgetriebener Redoxzyklen, verhindert.

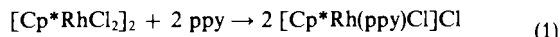
Bei der Pulsradiolyse einer wäßrigen Lösung eines Rh^{III}-Komplexes **I** wird im alkalischen Bereich über eine Rh^{II}-Zwischenstufe die Bildung des Rh^I-Komplexes **II** und in neutraler bis saurer Lösung dessen Protonierung zu **III** beobachtet. Die Rückreaktion von **III** zu **I** unter H₂-Entwicklung wurde aus der Bruttoreaktion, der Elektrolyse von **I** an einer Hg-Kathode in schwach saurer Lösung und aus der H₂-Entwicklung bei der Bestrahlung eines TiO₂-Kolloids oder Pulvers in Gegenwart von **I** in neutraler bis schwach saurer Lösung geschlossen.

Ähnlich wie die Pulsradiolyse zeigte auch die Laserblitzlicht-Spektroskopie von **I** an einem TiO₂-Kolloid in alkalischer Lösung die Bildung von **II** und in saurer Lösung dessen nachfolgende Protonierung an.

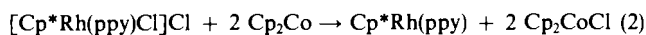
Zur genaueren Charakterisierung des Schemas 1 ist die Kenntnis der Redoxchemie der Komplexe **I**, der Säure-Base-Eigenschaften der reduzierten Formen **II** sowie der Ablauf der Proton-Hydridreaktion **III** → **I** notwendig. Experimente zur Klärung dieser Details werden nachfolgend beschrieben.

Allgemeine Eigenschaften der Rh^{III}- und Rh^I-Komplexe 1–15

Die Rh^{III}-Komplexe **1–10** (siehe Tab. 1) werden leicht nach Gl. (1) durch Brückenspaltung von [Cp*RhCl₂]₂ (**17**) mit dem betreffenden Bipyridin in Methanol erhalten. Eine Suspension von **17** in Methanol geht bei Zugabe des Bipyridins in Lösung, aus der die Komplexe mit Ether gefällt werden. Bei der Kristallisation aus MeOH/Et₂O fallen sie in der Form [Cp*Rh(ppy)Cl]Cl · xMeOH, x = 0, 1, an¹⁾. Sie sind in Methanol, Acetonitril und Wasser gut, in Aceton wenig, in THF und Ether nicht löslich. Im Unterschied zu den länger bekannten analogen Phosphankomplexen Cp*Rh(PR₃)₂L²⁺ (**9**, **10**) sind **1–8** nicht nur luft-, sondern auch über den gesamten pH-Bereich bezüglich des Cp*- und des bipy-Liganden hydrolysestabil. Chloroliganden am Rh hydrolysieren unter Bildung der Kationen [Cp*Rh(ppy)H₂O]²⁺ bzw. [Cp*Rh(ppy)OH]⁺ in alkalischer Lösung. Der pK_s-Wert des metallgebundenen Wassers wurde durch alkalimetrische Titration für **1** zu 5 ± 0.5 bestimmt.



17



Die Konzentration der gelben Lösungen der Rh^{III}-Komplexe läßt sich bequem mit Hilfe eines der beiden Absorp-

Tab. 1. ¹H-NMR-Absorption der Komplexe 1–15

Verb. Nr.	ppy	Solvens	Cp*	6-H	5-H	4-H	3-H
Komplexe [Cp*Rh ^{III} (ppy)Cl]Cl							
1	2,2'-Bipyridin (bipy)	CDCl ₃	1.68	8.93	7.81	8.18	8.85
2	4,4'-Dicarboxybipy	D ₂ O	1.60	9.02	8.08		8.87
3	4,4'-Diacetylbipy	CD ₃ COCD ₃	1.81	9.74	9.31		8.30
4	4,4'-Dimethylbipy	CD ₃ COCD ₃	1.78 2.61 (Me)	8.90	7.72		8.60
5	3,3'-Dicarboxybipy	D ₂ O	1.63	9.06 (J _{5,6} = 7.90, J _{4,5} = 5.31, J _{4,6} = 1.43 Hz)	7.96	8.60	
6	<i>o</i> -Phenanthrolin	CDCl ₃	1.82	8.06 (5-, 6-H),	9.04 (2-, 9-H),	8.9 (3-, 8-H)	
7	2,2'-Bipyrazin	CDCl ₃	2.16	9.52		8.72 (4-, 7-H)	10.21
8	(H ₂ NCH ₂) ₂ (en)	CD ₃ OD	1.75	2.70 (m, CH ₂)			
9 ²⁾	dppm ^{b)}	CDCl ₃	1.53	4.81, 4.27 (m, CH ₂ ^{a)}),	7.17 (m, Ph)		
10 ²⁾	dppe ^{c)}	CDCl ₃	1.53	2.5(CH ₂),	7.13, 7.6 (m, Ph)		
Komplexe Cp*Rh ^I (ppy)							
11	bipy	C ₄ D ₈ O	1.92	8.94	6.53	7.06	7.81
13	4,4'-Diacetylbipy	D ₂ O	1.97 2.53 (CH ₃ CO)	9.08	7.23		8.70
14	4,4'-Dimethylbipy	D ₂ O	1.68 2.62 (CH ₃)	8.60	8.69		7.70
15	<i>o</i> -Phenanthrolin	C ₄ D ₈ O	1.96	7.80 (5-,6-H),	9.24 (2-,9-H),	6.98 (3-,8-H),	7.55 (4-,7-H)
J _{3,4} = 6.1, J _{4,5} = 8.2 Hz							

^{a)} J_{H_a,H_b} = 14.5, J_{P, H_a} = 10.0, J_{P, H_b} = 13.2, J_{Rh, H_a} = 0, J_{Rh, H_b} = 1.62 Hz (stereospezifische Kopplung eines CH₂-Protons zu ¹⁰³Rh). –
^{b)} Bis(diphenylphosphino)methan. – ^{c)} 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan.

tionsmaxima bei 350–400 nm ($\epsilon = 2.7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$) bzw. 300 nm ($\epsilon = 1.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$) bestimmen.

Durch Reduktion mit Na/Hg oder Cp_2Co [Gl. (2)] werden die Rh^{I} -Komplexe **11** und **13–15** erhalten. Diese stellen tiefgefärbige (λ_{max} 500–700 nm, $\epsilon = 1–2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$), sehr luftempfindliche Verbindungen dar. Luftoxidation in protischen Lösungsmitteln führt, ähnlich wie die Oxidation durch Protonsäuren unter N_2 , zu den Rh^{III} -Komplexen zurück. Luftoxidation in aprotischer Lösung ergibt braune Niederschläge, aus denen sich jedoch mit einem geeigneten Reduktionsmittel der neutrale Rh^{I} -Komplex zurückbildet, d.h. die $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{ppy})$ -Einheit bleibt erhalten. Die 3,3'-Dicarboxyverbindung **5** läßt sich nicht durch Cp_2Co , allenfalls durch Na/Hg zum Neutralkomplex reduzieren. Eine Reduktion des Ethylendiaminderivates $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{en})\text{Cl}_2$ (**8**) gelang weder elektrochemisch noch präparativ.

Die chemischen Verschiebungen der Neutralkomplexe in Tab. 1 sind durch In-situ-Reduktion der Kationen mit Cp_2Co im NMR-Rohr erhalten. Der Bipyridinkomplex **1** wurde nach beiden Reduktionsmethoden präparativ hergestellt und sowohl durch das Massenspektrum, als auch durch chemische Reaktionen (s. u.) charakterisiert.

Die Absorptionsdaten der Tab. 2 wurden ebenfalls durch Reduktion von Lösungen der Rh^{III} -Komplexe bekannter Konzentration mit Cp_2Co im Überschuß in einer optischen Schlenkküvette ermittelt.

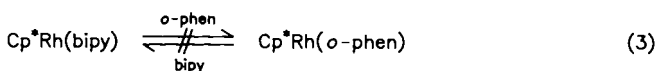
Tab. 2. Absorptionsmaxima der Rh^{I} -ppy-Komplexe

Nr.	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}/\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$
11	512	12.1
12	554	13.0
13	632	13.6
14	510	3.4
15	695	7.3
16^{a)}	544	20.4

^{a)} ppy = 2,2'-Bipyrazin.

Reaktionen

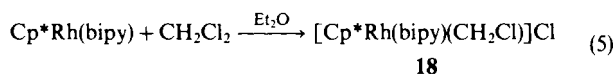
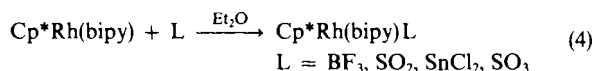
Mit den Verbindungen **11** und **15** in THF wurde die Substituierbarkeit des ppy-Liganden nach Gl. (3) geprüft. Reaktion (3) ist leicht am Farbwechsel von Violett nach Grün (von links nach rechts) zu verfolgen. Es zeigte sich, daß keiner der Neutralkomplexe das Polypyridin in Gegenwart eines Überschusses des jeweils anderen Liganden austauscht.



Die neutralen Rh^{I} -Komplexe wirken nicht nur gegenüber Protonen, s. u., sondern auch gegenüber Lewis-Säuren als Akzeptorbasen. Entsprechende Versuche wurden mit dem bipy-Derivat **11** durchgeführt. Spektroskopisch lassen sich Additionsprodukte mit BF_3 , SO_2 , SnCl_2 und SO_3 nachweisen, wobei in den beiden ersten Fällen nach Entfernen des Ligandenüberschusses teilweise Rückdissoziation eintritt,

während mit SnCl_2 und SO_3 stabile Addukte gebildet werden, die sich allerdings durch Umkristallisation nur schwer reinigen ließen.

Ein leicht zu isolierendes Derivat, $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bipy})(\text{CH}_2\text{Cl})]\text{Cl}$ (**18**), entsteht durch oxidierende Addition von Dichlormethan in verdünnter Etherlösung bei Raumtemperatur in 12 Stunden.



Reduktion und Protonierung

a) Elektrochemische Reduktion in aprotischer Lösung

Bei der präparativen Reduktion der Komplexe **1–8** wird als Produkt stets nur die Rh^{I} -Stufe erhalten oder beobachtet. Zur Ermittlung der zugehörigen Redoxpotentiale, und um über den Ablauf der Reduktion Aufschluß zu erhalten, wurde diese cyclovoltammetrisch untersucht. Als geeignete Lösungsmittel, in denen sowohl die ionischen Rh^{III} - als auch die unpolaren Rh^{I} -Komplexe löslich sind, erwiesen sich Acetonitril, Methanol, Propylencarbonat und, mit Einschränkungen, Dichlormethan. Die Potential-Eichung erfolgte durch Messung des Ferrocen/Ferricenium-Redoxpaares gegen die als Referenz verwendete gesättigte Kalomelektrode (GKE) in derselben Lösung. Die Potentiale der Tab. 4 basieren auf einem als lösungsmittelunabhängig angenommenen Ferrocen-Potential von +0.4 V gegen GKE.

Im folgenden wird das elektrochemische Verhalten von **1/11** genauer diskutiert. Für die übrigen Komplexe werden gegebenenfalls Abweichungen vermerkt.

Die Reduktion verläuft in allen Lösungsmitteln und sowohl an der Pt-, als auch an der Hg-Elektrode, elektrochemisch, teilweise auch chemisch, irreversibel, d.h. kathodisches und anodisches Peakpotential unterscheiden sich mehr als die für reversible Paare geforderten 60 mV. Ein charakteristisches Beispiel ist mit Abb. 1, dem Cyclovolt-

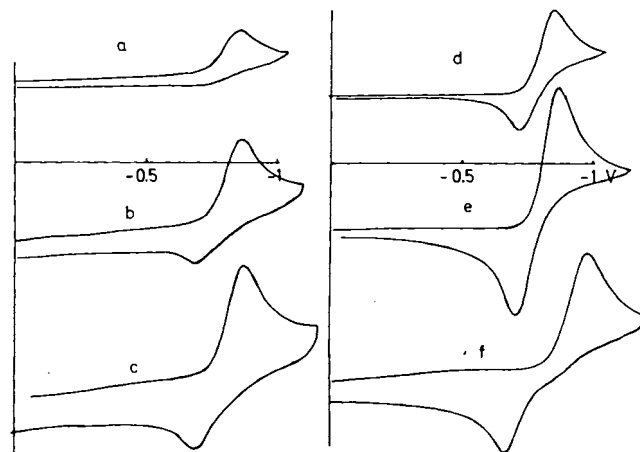


Abb. 1. Cyclische Voltammogramme von $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bipy})\text{Cl}]\text{Cl}$ (**1**) in Acetonitril/Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat. a–c: $c = 1.34 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, d–f: $c = 6.24 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Durchlaufgeschwindigkeit a: 20, b: 100, c: 200, d: 20, e: 100, c: 5000 mV/s

amogramm von **1** in Acetonitril bei zwei Konzentrationen und verschiedenen Durchlaufgeschwindigkeiten, gegeben. Die Peaktrennung nimmt mit steigender Durchlaufgeschwindigkeit von 121 mV ($v = 20$ mV/s) bis ca. 280 mV ($v = 5000$ mV/s) zu (Mittel aus Messungen bei 5 verschiedenen Konzentrationen).

Die Tab. 3. gibt das Peakstromverhältnis in Abhängigkeit von der Konzentration und der Durchlaufgeschwindigkeit wieder. Im Mittel nimmt i_a/i_k für jede Geschwindigkeit v mit der Konzentration und für jede Konzentration mit der Geschwindigkeit zu. Für Konzentrationen $< \text{ca. } 8 \cdot 10^{-4}$ M und $v < \text{ca. } 200$ mV/s erscheint die Reduktion auch chemisch irreversibel, d.h. das Peakstromverhältnis ist deutlich < 1 .

Tab. 3. Peakstromverhältnis i_a/i_k in Abhängigkeit von der Konzentration und der Durchlaufgeschwindigkeit für die Reduktion von **1** in Acetonitril

c [M]/ v [mV/s]	20	50	100	200	500	1000
$1.34 \cdot 10^{-4}$	0.5	0.4	0.45	0.5		
$2.08 \cdot 10^{-4}$	0.45	0.43	0.5	0.51		
$3.45 \cdot 10^{-4}$	0.58	0.65	0.67	0.69	0.65	
$6.20 \cdot 10^{-4}$	0.69	0.75	0.75	0.76	0.77	0.76
$1.24 \cdot 10^{-3}$	0.82	0.85	0.84	0.86	0.87	0.92

Für hohe Durchlaufgeschwindigkeiten ($v > 2000$ mV/s) beobachtet man vor dem Rückoxidiationspeak bei ca. -0.67 V ($v = 5000$ mV/s) einen schwächeren Oxidationspeak bei -0.86 V.

Ähnlich ist das elektroanalytische Verhalten von **1/11** in Propylencarbonat. Auch hier ist bei kleinen Konzentrationen die Reduktion chemisch irreversibel. Dafür erscheint, stärker bei höheren Durchlaufgeschwindigkeiten, weiter anodisch (ca. -0.16 V) ein zweiter Rückoxidiationspeak, der mit steigender Konzentration auf Kosten des kathodischen abnimmt und schließlich für $c \geq 1 \cdot 10^{-3}$ M verschwindet.

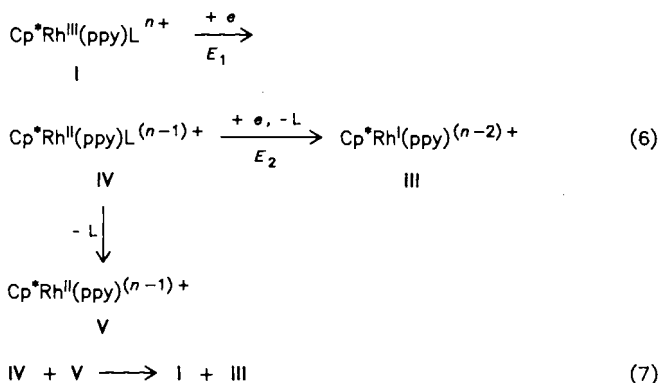
Durch Elektrolysen kathodisch des Reduktionspeaks sowie durch die Beobachtung der charakteristischen violetten Farbe des Neutralkomplexes an der Elektrodenoberfläche beim Durchlaufen desselben ist sichergestellt, daß die Reduktion in jedem Falle zum Rh^{I} -Komplex führt. Kathodische Weiterreduktion wurde gelegentlich, jedoch bei weit negativerem Potential, konstatiert und dürfte einer Reduktion des Bipyridinliganden zuzuschreiben sein.

Das Konzentrationsverhalten ist diagnostisch für eine Reaktion 2. Ordnung. Als solche kommt im vorliegenden Falle eine Disproportionierung der Rh^{II} -Zwischenstufe in Betracht. Die hierfür notwendige thermodynamische Bedingung $E_2 > E_1$ hätte allerdings im Zuge einer Elektrodenreaktion die direkte Zweielektronenreduktion zur Folge. Von einer solchen kann sie nur dann unterschieden werden, wenn sich durch eine Änderung der Koordination im Zuge des ersten Elektronentransfers die Potentiale umkehren, was im vorliegenden Falle durch die Dissoziation von L auf der Rh^{II} -Stufe erfolgen könnte.

Einen attraktiven Reaktionsweg stellt dann der Elektronenaustausch zwischen den beiden Rh^{II} -Spezies **IV** und **V**

unter Bildung von **I** und **III** dar, wobei jeweils die für das Endprodukt richtige Koordination vorgebildet ist und dadurch E_2 besonders positiv werden kann. Eine Konzentrationsabhängigkeit der beobachteten Art kann bei dem vorgeschlagenen Mechanismus allerdings nur dann auftreten, wenn nicht die Dissoziation von L, sondern der Redoxschritt zwischen **IV** und **V** geschwindigkeitsbestimmend ist.

Schema 2



Die rasche Bildung von Rh^{I} aus dem Rh^{II} -Komplex nach 2. Ordnung unter offensichtlicher Dissoziation von L wurde auch in den Pulsradiolyseexperimenten, s.u., beobachtet.

Der Zusatz eines Überschusses an Cl^- -Ionen zur Acetonitrillösung von **1** ändert das Cyclovoltammogramm nicht, während I^- -Ionen beide Peaks kathodisch um 40 (Reduktion) bzw. 80 (Oxidation) mV verschieben (Stabilisierung von Rh^{III}). In Acetonitril als Lösungsmittel dürfte demnach $\text{L} = \text{Acetonitril}$ sein, welches sich nicht durch Cl^- verdrängen läßt. I^- hingegen bildet, wie auch an einer Farbvertiefung zu erkennen, selbst in diesem Lösungsmittel die Rh^{III} -Spezies $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bipy})\text{I}]^+$.

Der oben erwähnte zusätzliche Rückoxidiationspeak bei schnellem Durchlauf anodisch des $\text{Rh}^{\text{I}}/\text{Rh}^{\text{III}}$ -Übergangs wird der Rückoxidation einer der Rh^{II} -Spezies **IV** oder **V** zugeschrieben, die zeigt, daß bei genügend kleiner Konzentration die Disproportionierung nicht mehr vollständig abläuft.

Das cyclische Voltammogramm von **1** in Dichlormethan zeigt mit Peakpotentialen von -0.93 und -0.62 V eine wesentlich größere Differenz zwischen Reduktions- und Oxidationspeak, entsprechend der geringen Solvatationstendenz des Lösungsmittels.

Die weiteren, in Tab. 4 aufgeführten Peakpotentiale der Derivate **2–7** sind im wesentlichen mit den erwarteten Substitutionsverschiebungen in Übereinstimmung: Methylsubstitution in 4-Stellung verschiebt das Redoxpotential kathodisch, Carbonylsubstitution anodisch.

Für die Carbonsäurederivate **2** und **5** werden bei mittleren Durchlaufgeschwindigkeiten zwei nahe beieinanderliegende Reduktionspeaks gefunden, wobei mit schnellerem Durchlauf der erste (positivere) auf Kosten des zweiten abnimmt. Da diese sowohl in alkalisch-wässriger Lösung, als auch in Acetonitril beobachtet werden, liegt die Annahme nahe, daß in diesem Falle die Disproportionierung langsam ist, so daß

Tab. 4. Reduktions- und Oxidationspeak der Cp^{*}Rh-bipy-Derivate

Nr.	ppy	Solvens	E_p^k [V]	E_p^o [V]	v [mV/s]
1	2,2'-Bipyridin	Acetonitril	-0.85	-0.735	20
2	4,4'-Dicarboxybipy	Acetonitril	-0.755 -1.45	ca. -0.55	100
	4,4'-Dicarboxybipy	H ₂ O, pH 11	-0.565	-0.50	100
3	4,4'-Diacetylbipy	Acetonitril	-0.715	-0.445	20
4	4,4'-Dimethylbipy	Acetonitril	-1.08	-0.775	20
5	3,3'-Dicarboxybipy	Acetonitril	-0.8 -0.88	-0.66	100
	3,3'-Dicarboxybipy	H ₂ O, pH 12	-0.91 -0.95	-0.81	20
6	<i>o</i> -Phenanthrolin	Acetonitril	-0.635	-0.16	20
7	2,2'-Bipyrazin	Propylencarbonat	-0.925	-0.71	50
9	dppm ^{a)}	Dichlormethan	-0.90	-0.34	20
10	dppe ^{b)}	Dichlormethan	-0.98 -1.08	-0.44	100
18	bipy, CH ₂ Cl	Dichlormethan	-1.38 -1.44	-1.31	100 20000

^{a)} Bis(diphenylphosphino)methan. — ^{b)} 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan.

die zweistufige Reduktion $Rh^{III} \rightarrow Rh^{II} \rightarrow Rh^I$ nachgewiesen werden kann. Die Beobachtung der Elektrodenoberfläche während des cyclovoltametrischen Durchlaufs von **2** in Acetonitril zeigt deutlich, daß die (hier blaue) Farbe des Rh^I -Komplexes erst im Zuge der zweiten Reduktion auftritt.

Bemerkenswert ist das stark kathodisch verschobene Redoxpotential der 3,3'-Dicarbonsäure **5**. Die Substitution in 3,3'-Stellung bedingt eine Verdrehung des Bipyridinsystems (am Modell um mindestens 40°C), was den Liganden stereoelektronisch ungünstig macht. Der Effekt zeigt sich weiter in einer auffallend blässeren Farbe des betreffenden Rh^I -Komplexes mit einem nach 480 nm kurzweilig verschobenen Absorptionsmaximum sowie in der einzig bei dieser Verbindung beobachteten Substitutionslabilität des Bipyridins.

Ferner soll auf das insgesamt positivere Redoxpotential der Bipyrazinverbindung hingewiesen werden, wo insbesondere die Rückoxidation des Rh^I -Komplexes erst bei -0.16 V erfolgt. Entsprechend war **7** das einzige Derivat, welches sich nach Reduktion nicht mit Protonsäuren unter H₂-Entwicklung in die Rh^{III} -Stufe zurückführen ließ.

Zum Vergleich wurden die Bisphosphanderivate $[Cp^*Rh(dppm)Cl]Cl^{2+}$ (**9**) und $[Cp^*Rh(dppe)Cl]Cl^{2+}$ (**10**) sowie $[Cp^*Rh(bipy)(CH_2Cl)]Cl$ (**18**) cyclovoltametrisch untersucht.

Die cyclischen Voltamogramme von **9** in Dichlormethan sind denen der Polypyridinderivate analog mit dem Unterschied, daß hier die Trennung von Reduktions- und Oxidationspeak nahezu 600 mV beträgt. In reinem Dichlormethan treten auch bei schnellen Durchläufen keine weiteren Peaks auf. Zusatz von etwas Acetonitril verschiebt den Oxidationspeak um 80 mV kathodisch und liefert ab Durchlaufgeschwindigkeiten ≥ 100 mV/s ein zunehmend reversibles Redoxpaar mit $E_{1/2} = -0.44$ und $\Delta E_p = 40-45$ mV ($v = 200$ mV/s), was einem Zweielektronenübergang nahe-

kommt. Unter diesen Umständen ist die Anlagerung und der Verlust eines Moleküls Acetonitril im Zuge der Oxidation/Reduktion schnell, und es entsteht ein quasireversibles Paar.

Ähnlich wie **9** ist das cyclische Voltamogramm von **10** in Dichlormethan, wobei hier die Reduktion in zwei Stufen erfolgt, d.h. die Abspaltung von Cl⁻ im Zuge der ersten Reduktion ist relativ langsamer.

Die Reduktion von **18** schließlich erfordert ein um etwa 400 mV negativeres Potential. Im Gegensatz zu den oben besprochenen Derivaten wird sie bei hohen Durchlaufgeschwindigkeiten (20 V/s) reversibel, d.h. die Abspaltung des σ -gebundenen CH₂Cl-Restes wird hier langsam gegen das elektrochemische Zeitfenster.

b) Elektrochemische Reduktion in protischer Lösung

Während alle Rh^{III} -Komplexe wasserlöslich und hydrolysestabil sind, ist die Wasserlöslichkeit bei den neutralen Rh^I -Stufen nur für die Carbonsäurederivate gegeben. Für die übrigen Derivate zeigt das Cyclovoltammogramm in wäßrigem Phosphatpuffer am hängenden Hg-Tropfen beim anodischen Rücklauf die desorptive Oxidation des an der Elektrodenoberfläche niedergeschlagenen Rh^I -Komplexes (Abb. 2). Den Rückoxidationspeak findet man jedoch nur in neutraler bis alkalischer Lösung. In saurer Lösung verlaufen die Reduktionen auch chemisch irreversibel.

Abb. 2 zeigt cyclische Voltamogramme einer $4 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-3} M Lösung von **1** in wäßrigem Phosphatpuffer bei unterschiedlichem pH. Oberhalb pH 8 erfolgt einfache Reduktion und desorptive Oxidation des Neutralkomplexes in mehreren Schritten, wobei die relative Peakhöhe pH-abhängig ist und mit der Anlagerung von H₂O bzw. OH⁻ im Zuge der Rückoxidation verbunden sein dürfte (Abb. 2A).

Kathodisch tritt bis zur Wasseroxidation (hier > -1.4 V) keine weitere Reduktion auf.

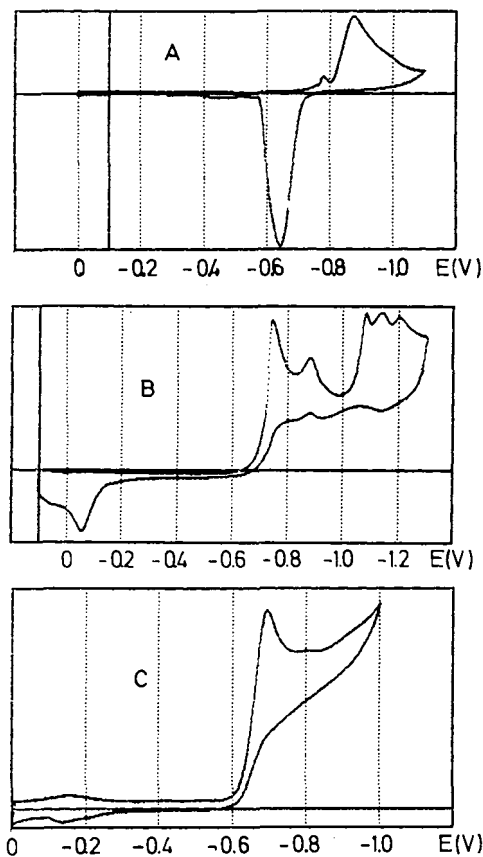


Abb. 2. Cyclische Voltammogramme von **1** in 0.1 M KH_2PO_4 am hängenden Hg-Tropfen. A: pH 11, 10^{-3} M, 50 mV/s, B: pH 7.06, 10^{-3} M, 50 mV/s, C: pH 3.05, $5 \cdot 10^{-4}$ M, 100 mV/s

Ein desorptiver Oxidationspeak wird bis pH 7.5 beobachtet (Abb. 2B) und ist bei pH 7 verschwunden. Der erste Reduktionspeak ist von ca. -0.87 nach -0.75 V verschoben, und es treten zwischen -1 und -1.25 V weitere Reduktionspeaks auf. Die weiter positiv erfolgende Reduktion entspricht der Protonierung des gebildeten Rh^{I} -Komplexes zu **19** nach Gl. (9), und die weiteren Reduktionspeaks werden der Elektrodenreduktion von **19** zu **20**, Gl. (10), zugeordnet. Das neutrale Hydrid muß unter den Bedingungen rasch weiterreagieren, und zwar je nach pH und Konzentrationsverhältnis nach Gl. (11) oder (12)/(13), wodurch mehrere Reduktionspeaks erscheinen, deren genaue Lage und relative Höhe außer von den Konzentrationen auch noch von der Durchlaufgeschwindigkeit abhängt.

Ferner wird in neutraler und saurer Lösung nach einem kathodischen Durchlauf ein Oxidationspeak bei ca. -0.05 V gefunden, den wir der Rückoxidation von **19** zuordnen.

Ein ähnliches Redoxverhalten wird für **1** auch in Acetonitril mit steigendem Zusatz von Säure beobachtet (Abb. 3). Bei Säurezusatz tauschen zwei zusätzliche Peaks, P_2 mit E_p -0.37 bis -0.44 V bzw. P_3 mit -1.34 bis -1.37 V auf, die mit steigender Säurekonzentration größer werden. In demselben Maße nimmt der ursprüngliche Reduktionspeak P_1

bei -0.9 V ab, und ebenso verschwindet der zugehörige Rückoxidationspeak P_4 bei -0.7 V. Bei Basenzusatz (KOH) verschwinden P_2 und P_3 , und man erhält das Ausgangscy-clovoltammogramm zurück.

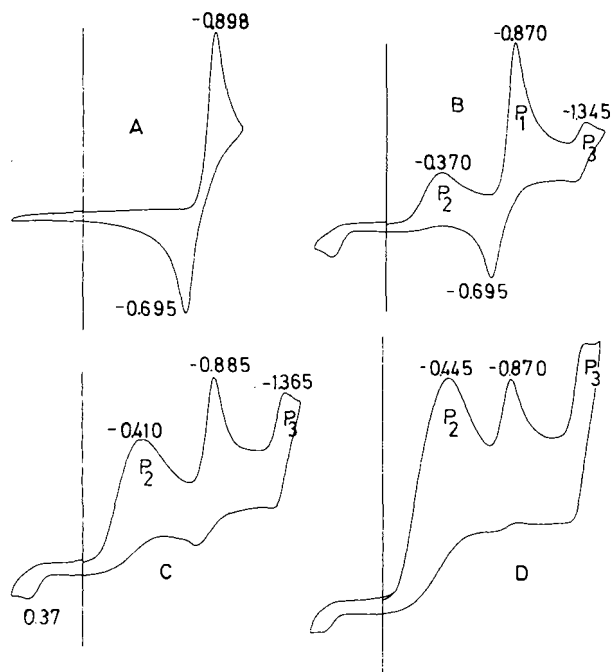


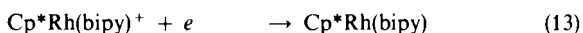
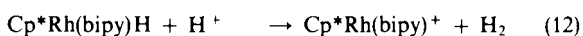
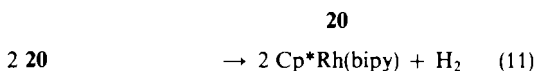
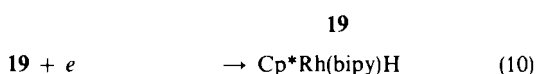
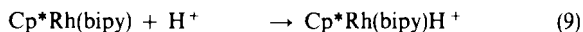
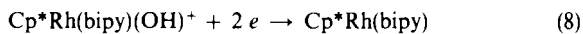
Abb. 3. Cyclische Voltammogramme von **1**, 10^{-3} M in Acetonitril/TBAH an der Pt-Elektrode, 100 mV/s. A: ohne Säure, B: 10^{-3} M H_2SO_4 , C: $3 \cdot 10^{-3}$ M H_2SO_4 , D: $6 \cdot 10^{-3}$ M H_2SO_4

P_2 ergibt sich durch Vergleich mit dem Untergrund als die direkte Protonenreduktion an Pt, P_1 entspricht nach wie vor der Reduktion von **1**. P_3 wird wieder der Reduktion des protonierten Neutralkomplexes **19**, Gl. (10), und der Oxidationspeak bei 0.37 V, der ebenfalls nur bei Säurezusatz auftritt und mit P_1 korreliert ist, der Oxidation von **19** zugeordnet.

Zur Abschätzung der Protonierungsgeschwindigkeit als Folgereaktion der Reduktion wurden Chronoampèrogramme von **1** in wäßrigem Phosphatpuffer am Hg-Tropfen zwischen pH 11 und 7.5 und zwischen den Potentialen $E_1 = -0.5$ und $E_2 = -1.1$ V aufgenommen. Auch hierbei beobachtet man beim Zurücksetzen des Potentials von -1.1 nach -0.5 V nur bei pH ≥ 7.5 einen Oxidationsstrom.

Für die hieraus durch numerische Integration erzeugten Chronocoulogramme sollte, da die reduzierte Spezies, wie oben erläutert, an der Elektrode adsorbiert wird, für eine chemisch reversible Elektrodenreaktion das Ladungsverhältnis $q_k/q_a = 1$ resultieren. Praktisch wurden bei pH 11 für Elektrolysezeiten zwischen 180 und 400 ms Werte zwischen 1.06 und 0.95 gefunden. Bei pH 7.9 ergab sich ein Ladungsverhältnis $q_k/q_a = 2.81$, woraus sich mit einem Reaktionsansatz 1. Ordnung und $[\text{Rh}]_o = q_k$, $[\text{Rh}]_t = q_k - q_a$ eine Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung $k = 2.9 \text{ s}^{-1}$ berechnet. Dieser Wert, von gleicher Größenordnung wie der durch Pulsradiolyse ermittelte, s.u.,

zeigt, daß mit den beiden Methoden dieselbe Reaktion erfaßt wird.

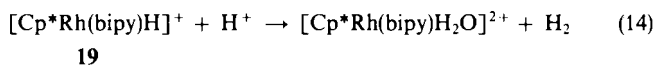


Ein qualitativ gleiches Bild wurde auch für andere Derivate, z. B. **6**, bei Säurezusatz gefunden.

Durch Elektrolyseversuche läßt sich neben der Protonierung der neutralen Rh^I-Komplexe auch die langsamere Proton-Hydrid-Reaktion, Gl. (14), nachweisen. Bei pH < 4 liefert die Elektrolyse an einer Hg-Kathode bei einem für die Reduktion ausreichenden Potential lediglich Wasserstoff (gaschromatographisch nachgewiesen), wobei die gelbe Farbe des Rh^{III}-Komplexes bestehen bleibt. Die Reaktion ist katalytisch, ein Abbau des Rh-Komplexes konnte nicht beobachtet werden, d. h. die Absorptionsspektren vor und nach Elektrolyse (ca. 10 Zyklen) stimmen überein.

Elektrolyse in wäßrigem Puffer zwischen pH 6.5 und 8 führt zu einer braunen Lösung, die unter Ar allmählich den Rh^{III}-Komplex zurückbildet. Oberhalb pH 8 entsteht der dann beständige neutrale Rh^I-Komplex. Die braune Lösung wird dem protonierten Rh^I-Komplex **19** zugeschrieben. Die Farbe ist in Übereinstimmung mit dem in der Pulsradiolyse bestimmten Absorptionsmaximum (s. u.).

Da die Rückbildung von **1** aus **19** ebenfalls pH-abhängig ist, wird Gl. (14) angenommen.



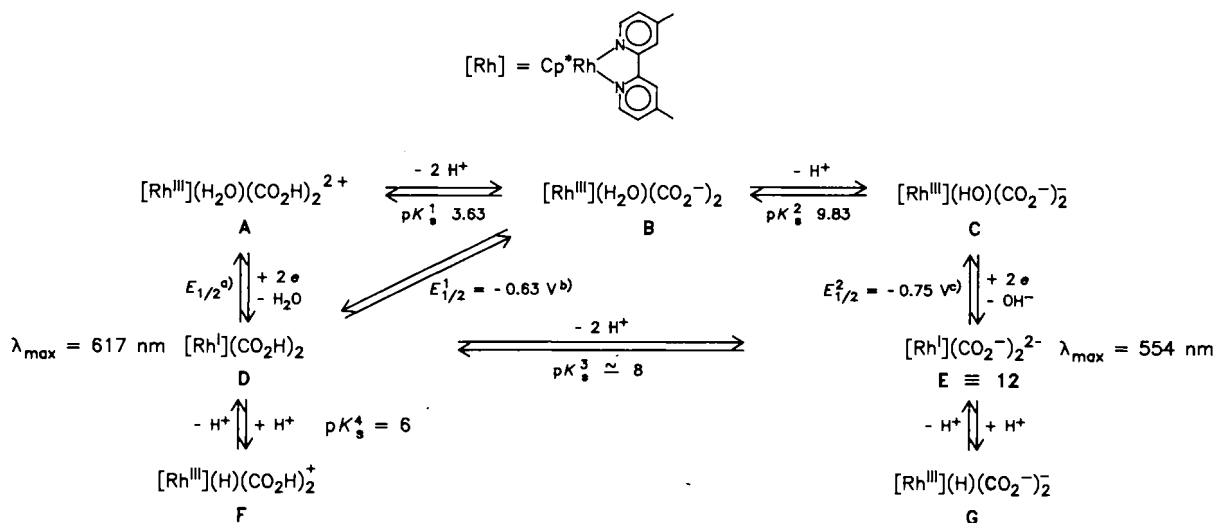
Spektrophotometrisch (Absorptionsdifferenz zwischen **1** und **19** bei 340 nm) wurde k_1 bei pH 5.6 zu $7.2 \pm 0.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, d. h. $k_2 = 28 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$, bestimmt. Die Proton-Hydrid-Reaktion (14) ist damit rund 10^5 mal langsamer als die Protonierung (s. u.).

Komplizierter liegen die Verhältnisse beim Dicarbonsäurederivat **2**, bzw. dessen reduzierter Form **12**, da hier das Redoxgleichgewicht nicht nur mit einem Protonierungsgleichgewicht am Metall, sondern auch mit der Protonierung/Deprotonierung der Carboxylatgruppen gekoppelt ist. Die möglichen Formen sind in Schema 3 dargestellt. Während sich die $\text{p}K_a$ -Werte der luftstabilen Rh^{III}-Stufe durch Titration ermitteln lassen (s. Schema 3), ist dies für die reduzierte Säure naturgemäß nicht direkt möglich.

Chemische oder elektrochemische Reduktion in alkalischer Lösung liefert die deprotonierte Rh^I-Dicarbonsäure **E**. Beim Ansäuern wird aber nur **A** bzw. **B** erhalten. Die Absorptionsspektren in alkalischer Methanol-, Wasser oder Aceton zeigen zwei Maxima bei 556 und 617 nm, von denen das längerwellige in der stärker alkalischen Lösung geringere Intensität besitzt und der Carboxylat-protonierten Rh^I-Form **D**, das kürzerwellige **E** zugeordnet wird. Das in der Pulsradiolyse erhaltene Transientenspektrum der reduzierten Form bei pH 8–9 weist ein breites Maximum, d. h. beide Absorptionen in etwa derselben Intensität, auf. Danach ist bei diesem pH das Verhältnis der beiden Formen **E** und **D** etwa 1 und damit $\text{p}K_a^3 \approx 8$.

Die Elektrolyse bei pH 6 führt zunächst zu einer rotbraunen, schließlich zu einer braunen Lösung, die den metallprotonierten Formen **F** oder **G** zuzuschreiben ist. Da dann $\text{p}K_a^4$ um zwei Einheiten kleiner ist als $\text{p}K_a^3$, ist **G** nicht möglich, und es bildet sich in neutraler Lösung **F**. Gegen-

Schema 3. Redox- und Protonierungsgleichgewichte von $[\text{Cp}^*\text{Rh}(4,4'\text{-dicarboxy-2,2'-bipyridin})\text{H}_2\text{O}]^{n+}$ (**2**, reduzierte Form \equiv **12**)



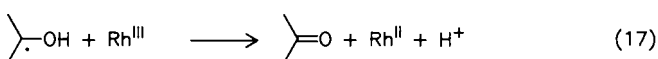
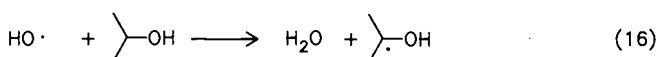
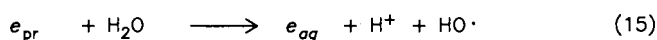
^{a)} Nicht meßbar, da die Reduktion in saurer Lösung katalytisch abläuft, s. Text. — ^{b)} Polarographisches Halbstufenpotential bei pH 4.26. — ^{c)} Polarographisches Halbstufenpotential bei pH 10.85.

über Protonen sind also auch im neutralen Rh^{I} -Komplex die Carboxylatgruppen stärker basisch als das Metall.

Pulsradiolyse

Aufschluß über die Kinetik der Einzelschritte des Redoxzyklus in Schema 1 kann die Pulsradiolyse liefern. Hierzu wurden $2.2 \cdot 10^{-4}$ M wäßrige Lösungen der Rh^{III} -Komplexe 1–6 in optischen Schlenk-Küvetten (1×1 cm) auf einen geeigneten pH-Wert gepuffert, mit 5proz. 2-Propanol versetzt, mit Ar sauerstofffrei gespült und in der früher beschriebenen Apparatur³⁾ am van-de-Graaff-Generator der Pulsradiolyse mit Elektronen der Energie 3 MeV unterworfen. Im Anschluß an einen Puls von 50 ns wurde die spektrale Änderung der Lösung im Bereich des Absorptionsmaximums der Rh^{I} -Komplexe, d.h. bei 520–700 nm, verfolgt. Da die Rh^{III} -Komplexe in diesem Bereich nicht, die Rh^{II} -Komplexe nur schwach absorbieren, gibt die Extinktion direkt die Konzentration an Rh^{I} wieder.

Die Reduktion erfolgt in diesem System nach Gl. (15)–(17), in alkalischer Lösung durch e_{aq} und das Radikal $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}\cdot(\text{OH})$, in saurer Lösung durch das letztere.



Wie Abb. 4A zeigt, ist die Absorptionsänderung unmittelbar nach dem Puls gering. Das Transientspektrum zu diesem Zeitpunkt im Bereich 400–700 nm¹⁾ ist relativ unstrukturiert mit einem flachen Anstieg zu längeren Wellenlängen. Es wird dem Einelektronenreduktionsprodukt Rh^{II} zugeordnet. In einer schnellen Reaktion 2. Ordnung, Abb. 4A, entsteht, wie aus dem Vergleich des Transientspektrums mit dem der isolierten Verbindung folgt, der Rh^{I} -Komplex.

In alkalischer Lösung ist dieser stabil; nach einer Anzahl Pulse nehmen die Küvetten die Farbe des Rh^{I} -Komplexes an. Aus der Extinktionsänderung zu Ende der Reaktion (18) ($2-3 \cdot 10^{-2}$), den Extinktionskoeffizienten der Tab. 2 sowie den Abmessungen des Systems (0.8 cm effektive Schichtdicke im Bereich des Elektronenstrahls) ergibt sich bei Dosen von ca. $9 \cdot 10^{-7}$ Gy (KSCN-Dosimetrie) eine maximale Konzentration an Rh^{I} von $8-12 \cdot 10^{-6}$ M. Unter diesen Bedingungen ist das Maximum der Rh^{I} -Konzentration nach 50–100 μs erreicht. Die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung für die Reaktion (18) sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Die beobachteten Geschwindigkeiten erscheinen selbst für eine diffusionskontrollierte Reaktion sehr groß. Vermutlich ist der Reaktionsverlauf nicht in jedem Fall rein von 2. Ordnung, d.h. die Geschwindigkeit der Ligandabspaltung im Zuge des Übergangs $\text{Rh}^{\text{II}}/\text{Rh}^{\text{I}}$ ist von gleicher Größenordnung wie der Elektronentransfer. Die scheinbaren Ge-

schwindigkeitskonstanten erscheinen dann, da sie auf die Konzentration bezogen sind, als zu groß.

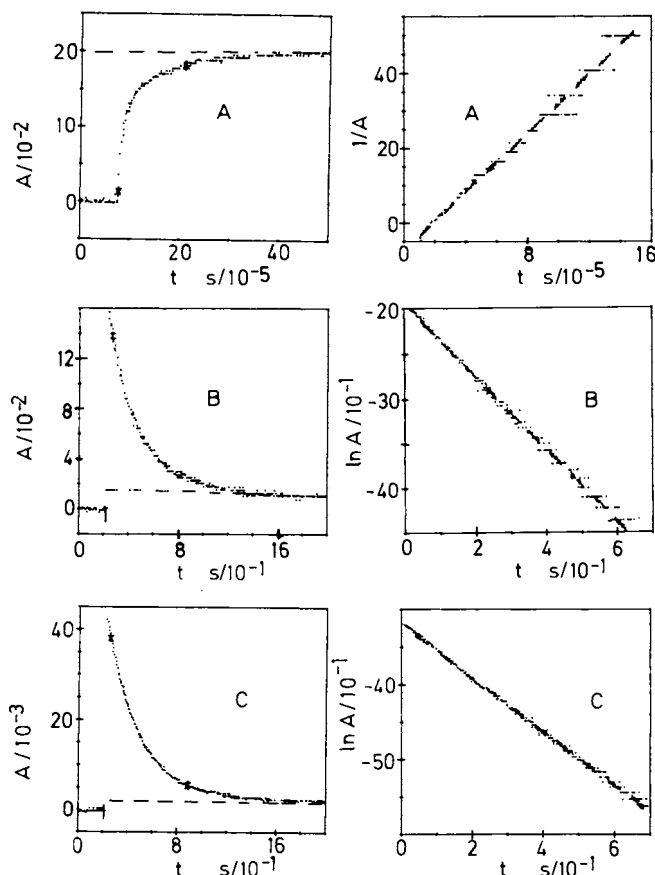


Abb. 4. Pulsradiolyse von $[\text{Cp}^*\text{Rh}(4,4'\text{-dicarboxybipy})\text{Cl}]\text{Cl}$ (2). A: alkalische Lösung, $\lambda = 600$ nm, Bildung von Rh^{I} ; B: neutrale Lösung, $\lambda = 600$ nm, Protonierung von Rh^{I} ; C: saure Lösung, $\lambda = 420$ nm (veränderte Absorptionsskala), Protono-Hydrid-Reaktion (s. Text). Links: $A(t)$, rechts: Analyse nach 2. bzw. 1. Ordnung

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung für die Disproportionierung $2 \text{Rh}^{\text{II}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{I}} + \text{Rh}^{\text{III}}$

Nr.	c_{max} [M]	k_2 [$\text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$]	λ [nm]	pH
2	$3.38 \cdot 10^{-5}$	$9.7 \cdot 10^8$	600	10.75
3 ^{a)}	$5.53 \cdot 10^{-5}$	$1.04 \cdot 10^{10}$	650	10.85
4 ^{a)}	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{11}$	520	10.4

^{a)} Geschwindigkeitskonstanten möglicherweise etwas zu groß, da die Reaktion nicht rein 2. Ordnung ist.

Trotz der Stabilität der alkalischen Lösungen nimmt auch bei hohem pH die Intensität des pulsradiolytisch erzeugten Rh^{I} -Komplexes in einer langsamen Reaktion mit k_1 ca. $3 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, unabhängig von der Beobachtungswellenlänge ab. Diese Abnahme wird auf konvektive Verbreiterung des Reaktionsvolumens zurückgeführt und stellt die obere Grenze für das Zeitfenster des Experiments dar.

Ab pH < 8.5, für die 4,4-Dimethylverbindung 4 bereits bei pH 10, wird der Abfall der Rh^{I} -Absorption, mit der Pro-

tonenkonzentration zunehmend, schneller, Abb. 4B; es wird die Protonierung des Rh^{I} -Komplexes, Gl. (9), beobachtet. Für eine Anzahl Messungen bei verschiedenem pH um und etwas unterhalb des Neutralpunktes sind die Geschwindigkeitskonstanten 1. und 2. Ordnung in Tab. 6 zusammengestellt. Für **2** ist k_1 als Funktion von c_{H^+} in Abb. 5 wiedergegeben. In diesem Falle besteht der lineare Zusammenhang zwischen k_1 und c_{H^+} bis pH 4.5, bei kleinerem pH ist die Zunahme von k_1 mit der Protonenkonzentration geringer. Einen entsprechenden Effekt beobachtet man bei den übrigen Derivaten z. T. bereits bei höherem pH.

Tab. 6. Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k_1 und 2. Ordnung k_2 für die Protonierung der Rh^{I} -Komplexe

Nr.	k_1 [s^{-1}]	k_2 [$\text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$]	pH
1	10.6	$3.67 \cdot 10^8$	7.54
	10.7	$1.86 \cdot 10^8$	7.24
	112	$1.94 \cdot 10^8$	6.24
	167	$1.96 \cdot 10^8$	6.07
	269	$4.16 \cdot 10^7$	5.19
2	0.814	$5.9 \cdot 10^7$	7.86
	4.05	$1.0 \cdot 10^8$	7.40
	102	$1.8 \cdot 10^9$	7.25
	226	$3.7 \cdot 10^8$	6.22
3	413	$5.2 \cdot 10^6$	4.10
4	45 ^{a)}	$1.2 \cdot 10^{12}$	10.42
5	2.12	$3.06 \cdot 10^7$	7.16
6	2.34	$9.0 \cdot 10^7$	7.50
	4.56	$6.7 \cdot 10^7$	7.17
	148	$2.15 \cdot 10^7$	5.16

^{a)} Für die alkalische Lösung ist der lokale pH-Wert nicht gut definiert, s. Text.

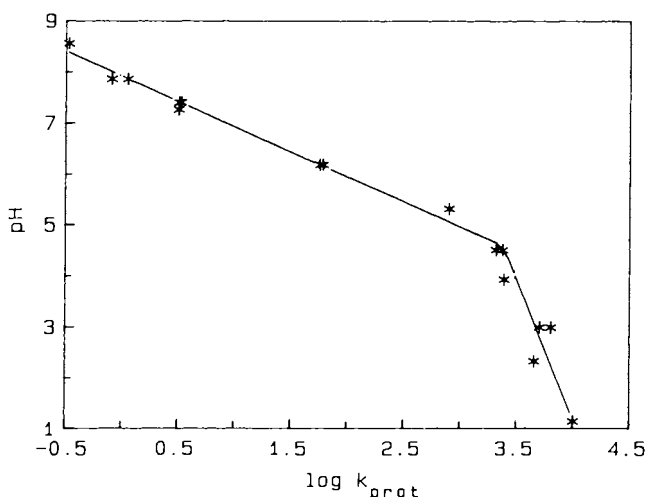


Abb. 5. Pulsradiolytisch bestimmte Protonierungskonstanten k_{prot} für **2** in Abhängigkeit vom pH-Wert

Die Abbaukinetik des Rh^{I} -Komplexes in stärker saurer Lösung ist mehrphasig. Eine schnellere Reaktion 1. Ordnung führt zu einem Abfall der Rh^{I} -Konzentration um ca. 30–60% und wird gefolgt von einer langsameren Reaktion,

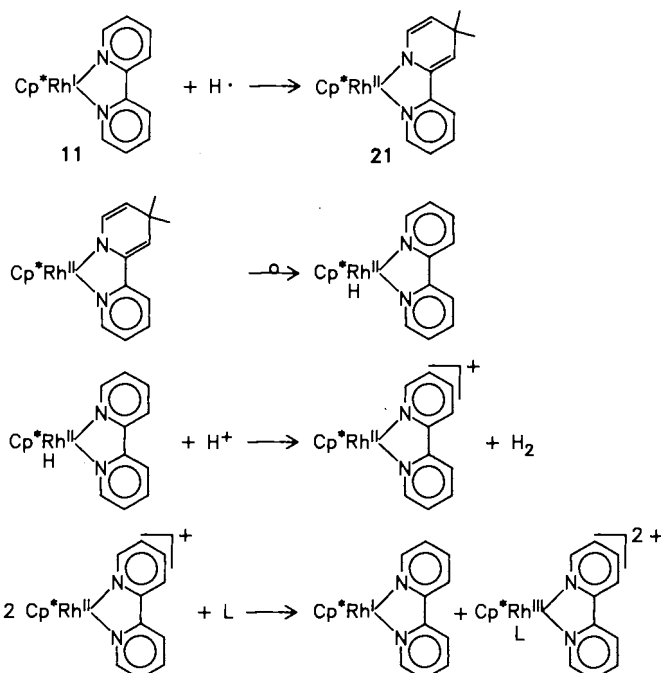
nach der die Absorption noch ca. 20% des Ausgangswertes beträgt. Beide Reaktionen sind protonenabhängig, doch nimmt das Verhältnis der ersten zur zweiten mit der Protonenkonzentration ab. Die experimentell beobachtete Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung hängt damit vom Zeitfenster des Experiments ab und kann nicht mehr einer einfachen Protonierung entsprechen.

Die Bruttoreaktion scheint auch in diesem Falle die Rückbildung des Rh^{III} -Komplexes nach Schema 1 zu sein; nach 20–50 Pulsen in eine saure Lösung hat sich deren Absorptionsspektrum kaum verändert.

Mit den Daten der Tabellen 5 und 6 wurde der Konzentrationsverlauf von Rh^{I} für die Reaktionssequenz (18)/(9) simuliert. Für **2** z. B. zeigte sich dabei, daß, in Übereinstimmung mit der Beobachtung, die Maximalkonzentration an Rh^{I} ab pH 6 abnimmt (5% bei pH 6, 18% bei pH 5, 38% bei pH 4), weil die Protonierungsgeschwindigkeit sich der Disproportionierung annähert. Für **1** wird mit einer angenommenen Disproportionierungskonstante k_2 von $10^9 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$ derselbe Effekt je eine pH-Einheit höher gefunden. Dessen ungeachtet ist der logarithmische Konzentrationsverlauf für Rh^{I} nach dem Maximum immer noch recht gut linear, und die scheinbare Abnahme der Protonierungsgeschwindigkeit bei kleinerem pH durch Intervention der Bildungsreaktion ist sehr viel kleiner als experimentell beobachtet (ca. 6% über 2 pH-Einheiten).

Eine Erklärung für dieses Verhalten bietet die mögliche Reaktion der Rh^{I} -Komplexe mit H-Radikalen. In stärker saurer Lösung gewinnt neben den Reaktionen (15) und (16) auch die Protonenreduktion von H^+ durch e_{aq} ($k_2 = 2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$) Bedeutung. Die erzeugten H-Radikale können in Konkurrenz zur Dimerisierung etwa mit **11** z. B. zu **21** reagieren. Dieser Rh^{II} -Komplex würde, wie in Schema 4 dar-

Schema 4



gestellt, durch eine Proton-Hydrid-Reaktion mit nachfolgender Disproportionierung wieder in den obigen Zyklus eingeschleust. Addition von H· in 4-Stellung des Bipyridins macht verständlich, warum speziell bei dem 4,4'-Dicarbonsäurederivat ein linearer Zusammenhang zwischen k_{prot} und der Protonenkonzentration bis zu niedrigerem pH gegeben ist.

Die Anwesenheit von H-Radikalen ist eine spezifische Schwierigkeit bei pulsradiolytischen Reduktionen in stärker saurer Lösung. Deshalb werden im vorliegenden Fall für den Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten am besten die Protonierungsgeschwindigkeiten in neutraler Lösung herangezogen.

Die Werte in Tab. 6 erscheinen auch hier z.T. sehr groß, insbesondere in alkalischer Lösung. Eine gewisse Unsicherheit besteht in der Kontrolle des lokalen pH. Wird die Substratprotonierung ähnlich schnell wie die Protonenübertragung in Wasser, ist die lokale pH-Erniedrigung im Reaktionsvolumen durch Gl. (15) bei kleiner H^+ -Konzentration nicht mehr zu vernachlässigen, und die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung erscheinen als zu hoch.

Zu Ende der schnellen Protonierungskinetik verbleibt eine Spezies mit einem Absorptionsmaximum bei 420–450 nm. Der Absorptionsabfall auf den Ausgangswert der Lösung bei dieser Wellenlänge ist nur in sehr saurer Lösung schneller als die oben erwähnte konvektive Kinetik. Tab. 7 enthält einige Konstanten 1. und 2. Ordnung. Sowohl durch das Absorptionsspektrum, als auch durch diese Werte, die in derselben Größenordnung wie der durch Elektrolyse gefundene Wert für **1** (s.o.) liegen, wird diese langsame Reaktion der Proton-Hydrid-Reaktion, Gl. (14), zugeschrieben.

Tab. 7. Geschwindigkeitskonstanten 1. und 2. Ordnung für die Proton-Hydrid-Reaktion Gl. (8)

Nr.	k_1 [s^{-1}]	k_2 [$\text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$]	pH
2	3.6	48	1.14
3	0.56	54	1.98
6	7.3	276	1.58

Damit liegen die Geschwindigkeiten der drei dem Elektronentransfer folgenden Phasen der Wasserstoffbildung, die Disproportionierung, die Protonierung und die Proton-Hydrid-Reaktion mit Konstanten 2. Ordnung von $\approx 10^8$ – 10^9 , $\approx 10^7$ – 10^8 und $\approx 10^0$ $\text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$ unter den gegebenen Konzentrationsverhältnissen um jeweils eine Größenordnung auseinander und können getrennt untersucht werden. Die Proton-Hydrid-Reaktion als der langsamste Schritt liegt auch in saurer Lösung an der Grenze des durch die Pulsradiolyse zugänglichen Bereiches und ist besser konventionell zu bestimmen.

Diskussion

Die Reduktion von Rh^{III} -Komplexen verläuft aufgrund des notwendigen Koordinationswechsels stets komplex. Den hier untersuchten Verbindungen am nächsten stehen die

Komplexe $\text{Rh}(\text{bipy})_3^{3+}$ (**23**), deren elektrochemische Reduktion zuerst von DeArmand⁴⁾ und später von Creutz und Sutin⁵⁾, im Rahmen ihrer Untersuchungen über die Rolle von **23** als Katalysator für die Protonenreduktion, untersucht worden ist.

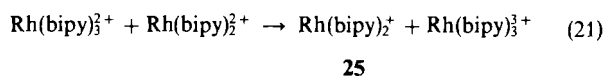
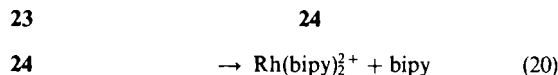
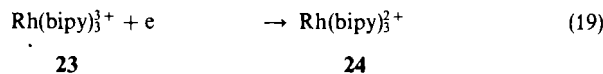
Während DeArmand je nach Durchlaufgeschwindigkeit und Bipyridinligand eine ein- oder zweistufige Reduktion ohne Rückoxidation fand, ist das Cyclovoltammogramm für $\text{Rh}(4,4'\text{-dimethylbipyridin})_3^{3+}$ in NaOH bei Creutz und Sutin mit einem Reduktionspeak bei ca. -0.9 V und einem Rückoxidationspeak für $\text{Rh}(4,4'\text{-dimethylbipyridin})_2^+$ bei ca. -0.2 V denen der Komplexe **1–9** ähnlich. Diese Autoren fanden zudem, daß in Acetonitril bei schnellen Durchläufen ($v > 1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$) ein quasireversibler Elektronenübergang mit einer Peakseparation von nur 70–100 mV resultiert, d.h. die Ligandenabsplattung auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala langsam wird.

Beide Autoren ziehen den Schluß, daß das Reduktionspotential für das $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{II}}$ -Paar wenig kathodisch des $\text{Rh}^{\text{II}}/\text{Rh}^{\text{I}}$ -Potentials liegen muß, da andernfalls zweistufige Reduktion unter keinen Umständen zu beobachten sein sollte.

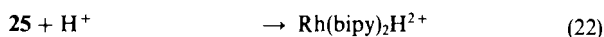
Weitere Literaturdaten lehren, daß für eine einstufige Reduktion $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{I}}$ ein kinetisch mehr oder weniger begünstigter Wechsel der Koordinationszahl von 6 nach 4 bzw. 5 Voraussetzung ist. Ist ein solcher, wie im Rh-Sepulchrat von Sargeson, nicht möglich, so tritt Reduktion nur bis zu Rh^{II} ein, und eine weitere erzwungene Elektronenaufnahme führt direkt zum Metall⁶⁾. Für andere polycyclische Chelatliganden wie z.B. 1,4,7-Trithiacyclononan erfolgt die Reduktion zweistufig mit größerer Peakseparation entsprechend einem vermuteten Koordinationswechsel im Zuge der zweiten Reduktion⁷⁾.

Beim Vergleich der Cyclovoltammetrie der Tris(bipyridin)-Komplexe vom Typ **23** und den hier untersuchten Verbindungen fällt die sehr viel größere Peakseparation von **23**, auch in koordinierenden Lösungsmitteln wie Acetonitril, auf. Dies steht zweifellos im Zusammenhang mit dem unterschiedlichen Koordinationswechsel im Zuge der Reduktion $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{I}}$; und zwar von 6 nach 4 für **23**, von 6 nach 5 für die $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{ppy})$ -Komplexe.

Die Reduktionskinetik von **23** ist von Mulazzani und Hoffman⁸⁾ mittels der Pulsradiolyse aufgeklärt worden. Das Grundreaktionsschema ähnelt dem der Komplexe **1–7** mit dem hauptsächlichsten Unterschied, daß die Rh^{I} -Stufe in wäßriger Lösung je nach pH eine vielfältige und verwickelte Folgechemie aufweist. Es treten in gleicher Weise die Reaktionsschritte Einelektronenreduktion, Disproportionierung und in neutraler und saurer Lösung auch Protonierung auf, wobei sogar der Typus des Absorptionsspektrums der jeweiligen Spezies ähnlich ist.



25

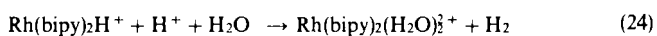
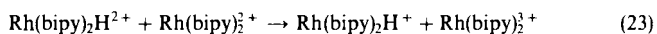


26

für (19) $k = 8 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$ für (20) $k = 0.4 \text{ s}^{-1}$ für (21) $k = 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$

Zum System $Cp^*Rh(ppy)$ bestehen zwei hauptsächliche Unterschiede. Der erste besteht in der um Größenordnungen langsameren Umwandlung des intermediären Rh^{II} zu Rh^I , die im obigen Falle 1. Ordnung und durch die Ligandendissoziation als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt determiniert ist. $Cp^*Rh(bipy)^+$ hingegen liefert, wie die Pulsradiolyse lehrt, $Cp^*Rh(bipy)$ nach 2. Ordnung und bei den gegebenen kleinen Konzentrationen noch immer um etwa den Faktor $10^5 - 10^6$ schneller.

Der zweite wesentliche Unterschied besteht darin, daß das Hydrid $Rh(bipy)_2H^{2+}$ unter Luftausschluß in saurer und neutraler Lösung stabil ist und nicht unter Wasserstoffbildung reagiert. Die im obigen System tatsächlich beobachtete H_2 -Bildung (ca. 25%) wird mit Hilfe der Reduktion Gl. (23) erklärt.



Erst die Reduktion des Rh^{III} -Hydrids zu Rh^{II} liefert hier eine Spezies, in der der Wasserstoff für eine Proton-Hydridreaktion oder Disproportionierung genügend hydridischen Charakter besitzt. Ähnliche Verhältnisse fanden wir für die protonierten Co-Basen $CpCo(PR_3)_2H^+$ ⁹⁾, und auch die Rh-Analoga bilden bekanntermaßen stabile Salze¹⁰⁾.

Der Ersatz von zwei Bipyridin- durch einen Pentamethylcyclopentadienylliganden in **23** ändert wenig an den Redoxverhältnissen, insbesondere an dem zur Reduktion zur Rh^I -Stufe erforderlichen Potential. Da jetzt im Zuge der Reduktion nur noch ein einzähniger Ligand, in wäßriger Lösung H_2O , abgespalten werden muß, wird die Disproportionierungskinetik rasch.

Bei etwa gleicher Basizität (die Bildung des unprotonierten Rh^I -Komplexes **25** in der Pulsradiolyse setzt ebenfalls bei pH 8 ein⁶⁾) sind die Protonierungsprodukte offenbar viel hydridischer als **26**, was eine direkte Proton-Hydrid-Reaktion und damit eine größere Effizienz in der Wasserstoffproduktion ermöglicht.

Die Potenz der Komplexe **1–7** als Photo- oder Elektrokatalysatoren für Wasserstoffübertragungsreaktionen ist mittlerweile für andere Systeme nutzbar gemacht worden und hat sich z.B. für die Regeneration von NADH aus NAD^+ bewährt¹¹⁾. Weitere Reduktionen organischer Substrate scheinen mit diesen Systemen ebenfalls möglich¹²⁾ und werden gegenwärtig in unserem Arbeitskreis untersucht.

Diese Arbeit wurde aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

Zur Darstellung der Rh^{III} -Komplexe **1–10** s. Lit.¹⁾

(Bipyridin)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium (**11**): Unter reinem Stickstoff wird eine Suspension von 147 mg (0.30 mmol)

$[Cp^*Rh(bipy)Cl]Cl$ (**1**) in 5 ml THF mit 120 mg (0.63 mmol) Cobaltocen versetzt und 20 min gerührt, wobei **1** unter Violettfärbung in Lösung geht. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand dreimal mit 10 ml Ether extrahiert und die Etherlösung durch eine Schutzgasfritte filtriert. Nach Entfernen des Ethers, i. Vak. verbleiben 95 mg (80%) **11** als violetter Feststoff. — 1H -NMR s. Tab. 1. — MS (m/z , $I_{rel.}$): 394 (81, M^+), 259 (22, $M - Cp^*$), 238 (36, $M - bipy = Cp^*Rh$), 156 (100, $bipy$).

Auf dieselbe Weise wird **15** erhalten. — 1H -NMR s. Tab. 1. — MS (m/z , $I_{rel.}$): 418 (100, M^+), 283 (30, $M - Cp^*$), 180 (35, o -phen).

Addition von Lewis-Säuren: Zu je 40 mg (0.10 mmol) **11** in 5 ml Ether werden 5 μ l SO_2 bzw. 17 mg SO_3 , Pyridin bzw. $BF_3 \cdot OEt_2$ im Überschuß bzw. 20 mg $SnCl_2$ gegeben. Die entstehenden gelben bis rotgelben Niederschläge werden abfiltriert und mit wenig Ether gewaschen. Das Addukt mit BF_3 geht dabei teilweise wieder unter Violettfärbung in Lösung.

	1H -NMR ($CDCl_3$)		IR (KBr) [cm^{-1}]	
	Cp^*	bipy		
$Cp^*Rh(bipy)SO_2$	1.67	8.49, 8.24, 7.78, 7.53	1120(ν_{as}), 1045(ν_s)	
$Cp^*Rh(bipy)SO_3$	1.76	8.80, 8.53, 8.00, 7.51	1210(ν_{as}), 1189(ν_s)	
$Cp^*Rh(bipy)BF_3$	1.80	9.06, 8.65, 8.42, 8.05		
$Cp^*Rh(bipy)SnCl_2$	1.68	9.09, 8.79, 8.40, 7.90		

(Bipyridin)(chlormethyl)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)-chlorid (**18**): 50 mg (0.127 mmol) **11** in 10 ml Ether werden mit ca. 0.1 ml CH_2Cl_2 versetzt. Beim Stehenlassen (ca. 12 h) fallen gelbe Kristalle aus, die abfiltriert und mit Ether gewaschen werden. Ausb. quantitativ. — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.63$ (s, 15 H, Cp^*), 3.30 (d, 2H, CH_2Cl , $^2J_{Rh,H}$ 2.9 Hz), 9.24, 8.44, 8.23, 7.72 (m, je 2H, bipy).

$C_{21}H_{25}Cl_2N_2Rh$ (479.2) Ber. C 52.63 H 5.26 N 5.84
Gef. C 50.48 H 5.20 N 5.50

Elektrochemie: Als Lösungsmittel dienen CH_2Cl_2 Merck, p.a., Propylencarbonat, Jackson, dist., und Acetonitril FSA, HPLC Grade, die ohne weitere Reinigung verwendet werden konnten. Wenn nicht anders angegeben, war die Konzentration des Leitsalzes, Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (TBAH) 0.1 M und die Konzentration der elektroaktiven Spezies 10^{-3} M. Als Referenzelektrode wurde eine ges. Kalomel-Elektrode mit einer Asbestkapillarfritte verwendet, die in den verschiedenen Lösungsmitteln gegen Ferrocen/Ferrocenium kalibriert wurde. Die angegebenen Kalomelpotentiale beziehen sich auf ein Ferrocenpotential von +0.4 V in jedem Lösungsmittel. Die elektrochemische Meßeinrichtung umfaßte die Geräte EG & G Potentiostat 173, Programmgeber 175, Polarograph 174 A, statische Hg-Elektrode 303 sowie zur Aufnahme schneller Durchläufe ein Digitaloszilloskop Nicolet 3091. Cyclovoltammetrische und chronoampèrometrische Kurven konnten über eine RS232-Schnittstelle in einen PC/AT eingelesen und mit Hilfe eines dazu verfaßten Programmpaketes¹³⁾ normalisiert, dargestellt, geglättet und mit theoretischen Kurven verglichen werden.

Pulsradiolyse: Apparatur und optisches Detektionssystem entsprachen den früher beschriebenen Geräten³⁾. Die Lösungen enthielten die Rh^{III} -Komplexe $2.2 \cdot 10^{-4}$ M in NaOH/Phosphat- oder Phthalatpuffer bzw. verd. HCl/KCl mit ca. 5% 2-Propanol in rechteckigen Quarzküvetten, die vor der Messung sorgfältig mit Ar gespült wurden. Die Elektronenenergie lag zwischen 2.9 und 3 MeV, die Dosis bei $8.3 - 10.3 \cdot 10^{-7}$ Gy. Die Dosisleistung wurde durch den über eine Metallplatte abfließenden Strom, der mit Hilfe des KSCN-Dosimeters kalibriert war, gemessen.

CAS-Registry-Nummern

1: 121596-51-8 / 2: 121596-52-9 / 3: 121596-53-0 / 4: 121596-54-1 /
 5: 121596-55-2 / 6: 121596-56-3 / 7: 121596-57-4 / 8: 121596-58-5 /
 9: 121596-59-6 / 10: 121596-60-9 / 11: 108120-99-6 / 12: 108121-
 00-2 / 13: 108121-01-3 / 14: 121596-61-0 / 15: 108121-02-4 / 18:
 121596-62-1 / Na/Hg: 11110-52-4 / Cp₂Co: 1277-43-6

- ¹⁾ U. Kölle, M. Grätzel, *Angew. Chem.* **99** (1987) 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 567.
²⁾ J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5970.
³⁾ U. Kölle, M. Grätzel, P. Infelta, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 879.
⁴⁾ G. Kew, K. DeArmond, K. Hank, *J. Phys. Chem.* **78** (1974) 727; **79** (1975) 1828.

- ⁵⁾ C. Creutz, A. D. Keller, N. Sutin, A. P. Zipp, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3618.
⁶⁾ J. MacB. Harrowfield, A. J. Herlt, P. A. Lay, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5503.
⁷⁾ A. J. Blake, R. O. Gould, A. J. Holder, T. I. Hyde, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1988**, 1861.
⁸⁾ Q. G. Mulazzani, S. Emmi, M. Z. Hoffman, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3362.
⁹⁾ U. Kölle und S. Ohst, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2689.
¹⁰⁾ H. Werner, W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3481; H. Werner, H. Neukomm, W. Kläui, *Helv. Chim. Acta* **60** (1977) 326; s. auch H. Werner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 873.
¹¹⁾ R. Ruppert, S. Herrmann, E. Steckhan, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 6583; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1150.
¹²⁾ R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 16.
¹³⁾ Die Programme, in TURBOBASIC verfaßt, sind auf Wunsch erhältlich.

[96/89]