

230. Reaktivität und Elektronenstruktur porphinoider Nickelkomplexe¹⁾

von Kurt Meier²⁾ und Rolf Scheffold³⁾

Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

und Gion Calzaferri

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(13.V.81)

Reactivity and Electronic Structure of Porphine-type Nickel Complexes

Summary

The electronic structure of the porphine-type hexaaza[16]annulene-nickel dikation **1'** as well as its mono- and diaddition products **2'** and **3'** (*Scheme 2*) has been considered by an extended *Hückel* treatment (SCCC-MO including charge iteration on the central metal atom). Correlations between calculated data and reactivity of the porphinoid compounds **1**, **2** and **3** (*Scheme 1*) are discussed.

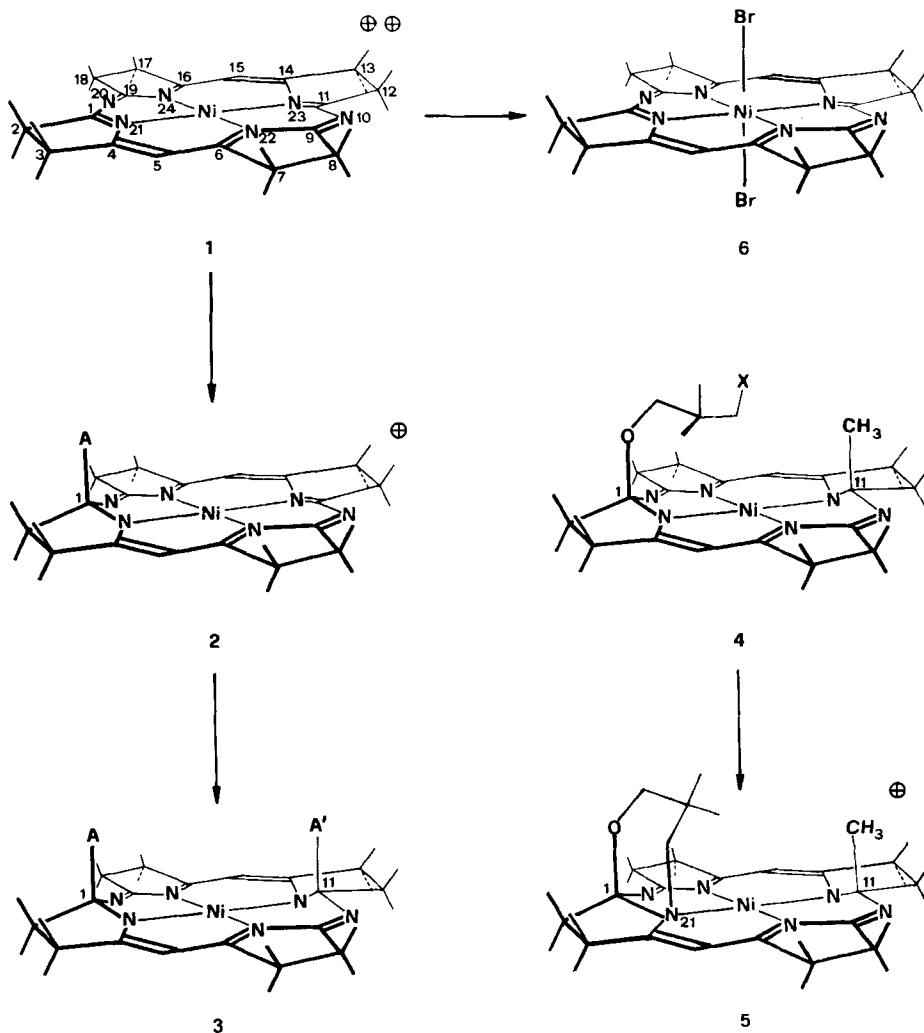
Im Lauf unserer Arbeiten über Reaktionen des porphinoiden Hexaaza[16]annulenenickel-dikations **1** und dessen Derivate zeigte es sich, dass Regeln über die Grundmuster organischer und anorganischer Reaktionen nur sehr bedingt zur Interpretation experimenteller Ergebnisse oder zur Planung neuer Untersuchungen herangezogen werden können. Dieser Umstand liegt darin begründet, dass sich die Chemie dieser Systeme nicht in einfacher Weise als Zusammenspiel isolierbarer Faktoren, wie beispielsweise der Reaktivität einzelner funktioneller Gruppen, beschreiben lässt.

Eine tragfähige und gleichzeitig praktikable Grundlage zur Beschreibung der Reaktivität dieser Komplexe können möglicherweise semiempirische quantenmechanische Verfahren liefern. Wir verwendeten das erweiterte *Hückel*-Modell mit Ladungsiteration am Zentralatom [3] (SCCC-MO-Modell), welches u. a. von *Hoffmann* zur Interpretation der chemischen Reaktivität von Metallkomplexen erfolgreich herangezogen wurde [4]. In dieser Arbeit legen wir das Schwergewicht auf die qualitative Interpretation von MO-Daten, soweit sie Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität der in *Schema 1* aufgeführten Komplexe zu erhellen vermögen.

¹⁾ 14. Mitt. über Synthese und Reaktivität porphinoider Metallkomplexe, 13. Mitt. siehe [1].

²⁾ Auszug aus der Dissertation von K. Meier [2].

³⁾ Korrespondenzautor.

Schema 1. Reaktionen porphinoider Nickelkomplexe^{a)}

^{a)} Die vollständigen Namen lauten:

(2,2,3,3,7,7,8,8,12,12,13,13,17,17,18,18-Hexadecamethyl-10,20-diaza-hexahydroporphin)nickel-dikation (1);

1-(A-substituiertes) (2,2,3,3,7,7,8,8,12,12,13,13,17,17,18,18-hexadecamethyl-10,20-diaza-octahydroporphinato)nickel-kation (2);

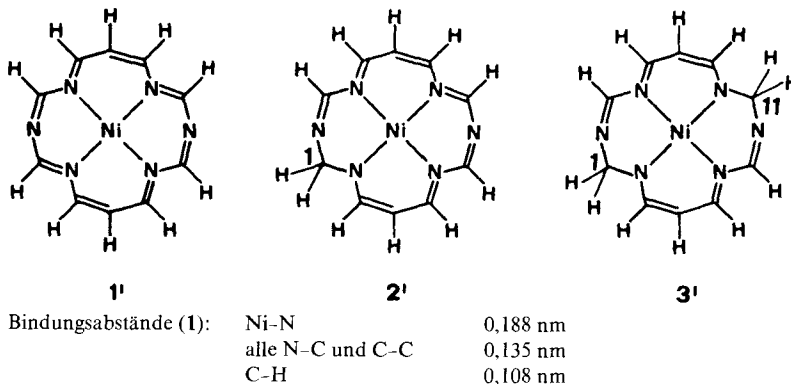
1,11-(A,A'-disubstituiertes) [2,2,3,3,7,7,8,8,12,12,13,13,17,17,18,18-hexadecamethyl-10,20-diaza-decahydroporphinato(2-)]nickel (3);

3⁻-(X-substituiertes) [11-Methyl-2,2,3,3,7,7,8,8,12,12,13,13,17,17,18,18-hexadecamethyl-1-(2',2'-dimethyl-1'-trimethylen-1'-oxy)-10,20-diaza-decahydroporphinato(2-)]nickel (4);

21,1-(2',2'-Dimethyl-1'-trimethylen-1'-oxy)-11-methyl-2,2,3,3,7,7,8,8,12,12,13,13,17,17,18,18-hexadeca-methyl-10,20-diaza-decahydroporphinato]nickel-kation (5);

Dibromo(2,2,3,3,7,7,8,8,12,12,13,13,17,17,18,18-hexadecamethyl-10,20-diaza-hexahydroporphin)nickel (6).

Schema 2. Modellsysteme mit vereinfachtem Ligandensystem für SCCC-MO-Rechnungen



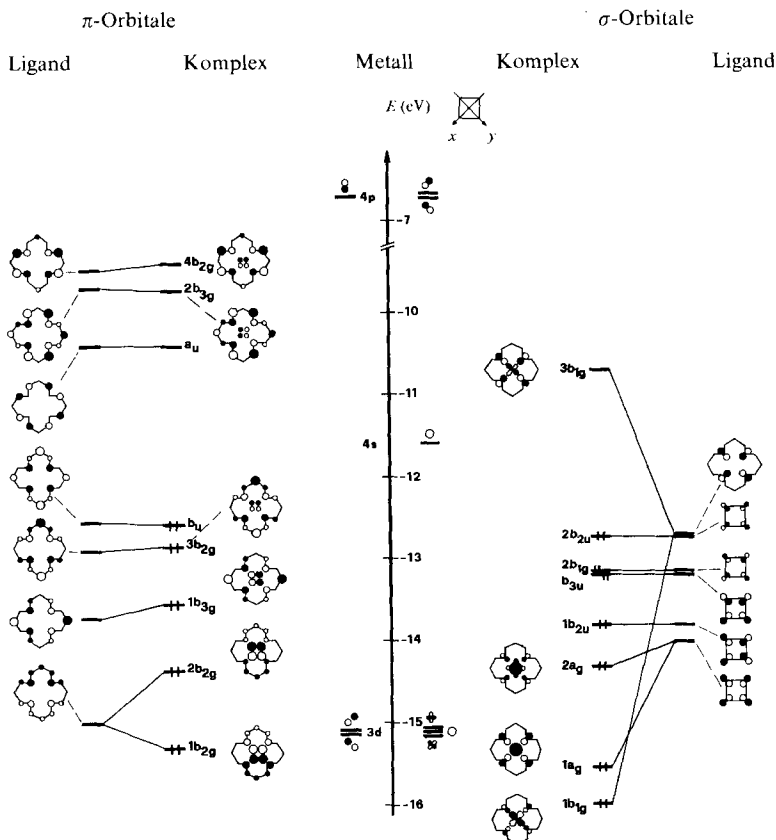
Aus experimentellen Untersuchungen ist bekannt, dass das quadratisch planare Ni(II)-Komplexdikation **1** sehr elektrophil ist und mit Nucleophilen verschiedenartige Umsetzungen eingehen kann. So reagiert **1** mit basischen Reagentien (Alkoholaten, primären Aminen, Carbanionen) unter Addition an das Ligandengerüst, wobei sich je nach Reaktionsbedingungen diamagnetische Mono- bzw. Diaddukte bilden. Obwohl Monoaddition an das 16-Zentren- π -System formal an fünf nicht äquivalenten Stellen möglich wäre, wurden einheitliche Produkte vom Strukturtyp **2** erhalten [5] [6]. Unter der Vielzahl möglicher Diaddukte stellten die Isomeren mit *cis*-1,11-Konfiguration **3** die Hauptprodukte dar [1] [7] [8]. Ein ebenfalls beobachtetes Nebenprodukt enthielt die zwei Addenden in *cis*-1,9-Stellung [6]. Eine weitere Addition eines dritten Nucleophils zu anionischen Komplexen wurde nie beobachtet. Hingegen konnten Triaddukte bei der Umsetzung von Diaddukten mit Elektrophilen nachgewiesen werden. So reagierte der Komplex **4**, welcher ein intramolekular gebundenes potentielles Elektrophil im einen Addenden enthielt, spezifisch zum überbrückten kationischen Nickelkomplex **5** [1]. Bei der Umsetzung des Ni(II)-Dikations **1** mit erfahrungsgemäss guten Liganden wie beispielsweise Bromid oder Pyridinderivaten wurde Addition an den freien Koordinationsstellen des Zentralatoms beobachtet [7]. In *Schema 1* ist als Beispiel der oktaedrische Dibromokomplex **6** dargestellt.

Berechnung der Elektronenstruktur nach dem SCCC-MO-Verfahren. – Anstelle des Annulen-Ni-Komplexes **2**, dessen 1-Monoadditionsproduktes **2** sowie des 1,11-Diadditionsproduktes **3** wurden die durch geringfügige Vereinfachung des Ligandensystems erhaltenen fiktiven Strukturen **1'**, **2'** und **3'** (*Schema 2*) berechnet. Die Bindungsabstände und Winkel sind Mittelwerte aus Röntgenstrukturanalysen [7–9].

Die *Coulomb*-Integrale des Ni(II) wurden über Valenzorbital Ionisierungspotentialkurven (VOIP) von *Basch* [10] mittels quadratischer Ladungsiteration an das betreffende Ligandensystem angepasst. Die *Coulomb*- und Orbitalparameter der Hauptgruppenelemente sind Standardwerte [4b]. Die Nickel-d-Funktionen wurden als doppelt zeta STO, die restlichen als einfach zeta STO approximiert [11].

Resultate der erweiterten *Hückel*-Rechnung von **1'** sind in *Schema 3* graphisch dargestellt. Es zeigt formal den Aufbau des vereinfachten Komplexes als Kombina-

Schema 3. Ausschnitt aus dem Korrelationsdiagramm zum Aufbau von System-1'-Komplexorbitalen aus Ligand- und Nickel(II)-orbitalen ($H_{ij} = 0,5 \cdot K \cdot (H_{ii} + H_{jj}) \cdot S_{ij}$, $K = 1,75$; gezeichnet ist die Aufsicht auf die xy -Ebene, beachte die Vorzeichenumkehr der d_{z^2} -Orbitale in der xy -Ebene bei den $1a_g$ - und $2a_g$ -MO)

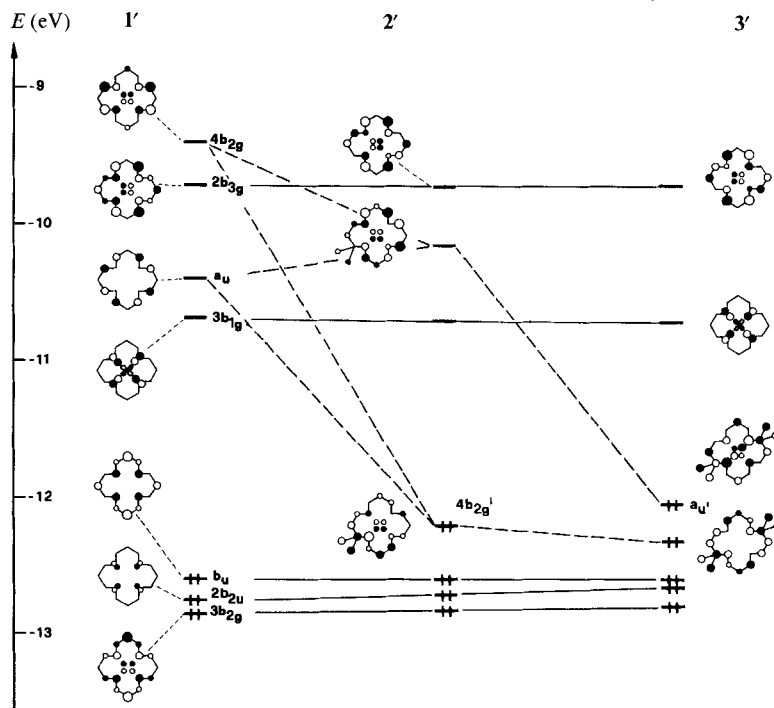


tion der Ligand-MO und Nickel-SCCC-AO. Es sind nur die energetisch hochliegenden gefüllten sowie die tiefliegenden leeren MO aufgeführt. Um die Interpretation zu erleichtern, sind σ - und π -MO getrennt gezeichnet. Die d-Orbitale sind, wo nicht anders vermerkt, konsequent in dem in *Schema 3* angegebenen Koordinatensystem und nicht als Linearkombination dargestellt.

Aufgrund der energetischen Lage der Nickel-AO, die wesentlich mit dem Ligand- π -System wechselwirken können (Ni-4p_z, Ni-3d_{xz,yz}), haben die π -Grenzorbitale 1b_{3g} bis 4b_{2g} nur kleinen Metallcharakter und somit ähnliche Energien wie die reinen Ligand-MO. Nur das tiefliegende π -Ligand-MO b_{2g} spaltet sich wesentlich mit Ni-3d_{xz,yz} in ein bindendes 1b_{2g}- und ein antibindendes 2b_{2g}-Orbital auf. Da jedoch beide Orbitale mit je zwei Elektronen gefüllt sind, resultiert keine Netto-Stabilisierungsenergie. Dieser Befund stimmt qualitativ mit dem Resultat einer Populationsanalyse überein, die alle Orbitale berücksichtigt (vgl. dazu [2]).

Da das Überlappungsintegral des σ -Ligand-MO b_{1g} mit Ni-3d_{x₂-y₂} aus geometrischen Gründen gross ist, resultiert hier die stärkste Aufspaltung, obwohl die

Schema 4. Ausschnitt aus dem Korrelationsdiagramm zwischen Orbitalen der Systeme 1', 2' und 3'



kombinierenden Orbitale in ihrer Energie bedeutend differieren. Weil nur die bindende Kombination $1b_{1g}$ gefüllt ist, erfährt das System dadurch eine deutliche Stabilisierung. Die aus der geringeren Überlappung des σ -Ligand-MO a_g mit Ni- $3d_{z^2}$ resultierenden, weniger stark aufgespaltenen und jeweils gefüllten $1a_g$ - und $2a_g$ -Kombinationen sind durch Zumischung von wenig Ni-4s-Charakter zusätzlich stabilisiert (die Überlappung des d_{xy} -Anteils im $2a_g$ -Orbital wirkt sich aufgrund der Totalsymmetrie des Ligandorbitals nicht aus). Gemäss einer alle Orbitale berücksichtigenden Mulliken-Populationsanalyse [12] sind nicht die π -, sondern die σ -Wechselwirkungen zu $1b_{1g}$, $1a_g$ und $2a_g$ zur Hauptsache für die Bindung Metall-Ligand verantwortlich (vgl. dazu [2])⁴.

Bei den Additionsreaktionen an das Annulen-Dikation **1** erfolgt der Angriff des Nucleophils obligat senkrecht zum Annulensystem, d.h. aus der z -Richtung. Dementsprechend sind für die Diskussion der Reaktivität des Komplexes vor allem die π - sowie die σ -Orbitale mit Ni- $3d_{z^2}$ -, Ni-4s- und Ni- $4p_z$ -Charakter zu berücksichtigen. Das System **1'** weist als Akzeptor-Grenzorbitale mehrere energetisch relativ tief- und naheliegende unbesetzte π -Orbitale auf, die ausschliesslich (a_u) oder vorwiegend ($2b_{3g}$, $4b_{2g}$) Ligandcharakter haben.

⁴) Die in Schema 3 gezeigte energetische Aufspaltung der Orbitale lässt vermuten, dass kleine Änderungen der Coulomb-Parameter H_{ii} qualitativ keinen wesentlichen Einfluss auf die Ergebnisse haben. Diese Hypothese wurde durch Testrechnungen von H_{dd} zwischen 13,3 und 14,65 eV belegt.

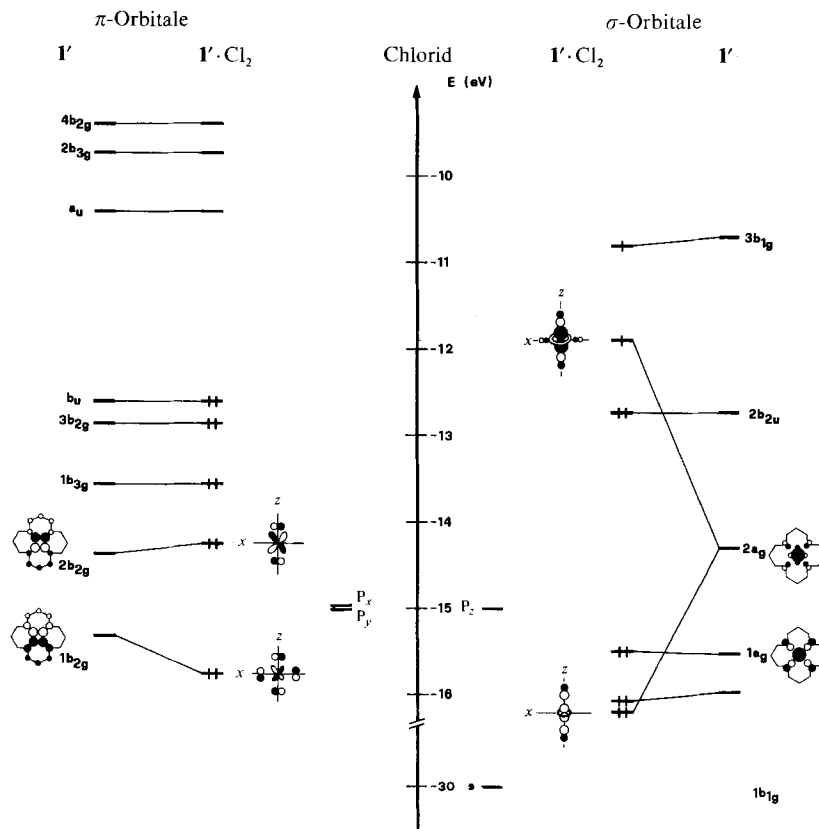
Für irreversible Additionsreaktionen mit reaktant-ähnlichem Übergangszustand kann die Wechselwirkung des nucleophilen Addenden mit dem System **1'** aus den Koeffizienten der Akzeptor-Orbitale abgeleitet werden. Die entsprechenden Koeffizienten in den relevanten π -MO a_u , $2b_{3g}$ und $4b_{2g}$ begünstigen dementsprechend einen Angriff an den Zentren 1 oder 4 von **1**.

Zur Diskussion von reversiblen oder irreversiblen Additionsreaktionen mit produkt-ähnlichen Übergangszuständen wurde eine Produkt-MO-Analyse gewählt, welche auf der Differenz der Gesamtelektronenenergie vergleichbarer Konstitutionsisomeren beruht. Die Berechnungen erfolgten an fiktiven Modellen, in welchen der Addend durch ein H-Atom an einem tetraedrischen C-Atom simuliert war. Von den möglichen Monoadduktmodellen erwies sich dabei das 1-Addukt (System **2'**) um *ca.* 1 eV stabiler als das 4-Addukt. Von den sieben konstitutionsisomeren Diadduktmodellen war das 1,11-Diaddukt (System **3'**) das stabilste. Diese Resultate stehen im Einklang mit experimentellen Befunden, wonach bei der reversibel verlaufenden Addition von Methanolat an den Annulen-Ni-Komplex **1** ausschliesslich das 1-Methoxyderivat **2** und bei weiterer Addition nur das 1,11-Dimethoxyderivat **3** erhalten wurde [5]. *Schema 4* zeigt die Korrelation der wichtigsten Orbitale der vereinfachten Strukturen **1'**–**3'**, welche den Komplexen **1**–**3** entsprechen.

In der Reihenfolge **1'**→**2'**→**3'** steigt die Energie der entsprechenden HOMO b_u → $4b_{2g}'$ → a_u' an. Dementsprechend verhalten sich die experimentell bestimmten Oxidationshalbstufenpotentiale: für **1**: $E_{1/2}$ positiver als +2 V, für **2** $E_{1/2} = +1,8$ V und für **3** $E_{1/2} = +0,52$ V (vs. Ag/0,01 N Ag⁺ in CH₃CN) [13]. Das Diaddukt **3'** besitzt die stärksten Donator-Eigenschaften und zeigt die grösste π -Elektronendichte an den beiden an das Ni-Atom gebundenen N(21) und N(23). In diesem Zusammenhang ist der experimentelle Befund von Interesse, wonach bei Umsetzung eines 1,11-Diadduktes **4** mit einem (intramolekularen) starken Elektrophil die Alkylierung an einem dieser N-Atome stattfindet und das Triaddukt **5** gebildet wird [1]. Dies steht ganz im Gegensatz zur Chemie der entsprechenden isoelektronischen Co(I)-Komplexe, bei welchen Alkylierung ausschliesslich zu Co-Alkyl-Derivaten führt [14]. Ebenfalls in der Sequenz **1'**→**2'**→**3'** steigt die Energie sowohl der tiefstliegenden vakanten π (wie auch σ)-MO an. Dementsprechend verhalten sich die Reduktionshalbstufenpotentiale: für **1** $E_{1/2} \approx +0,1$ V, für **2** $E_{1/2} = -1,10$ V und für **3** $E_{1/2} = -2,44$ V (vs. Ag/0,01 N Ag⁺ in CH₃CN) [13].

Abschliessend sei die Elektronenstruktur oktaedrischer Komplexe behandelt, welche durch Addition zweier axialer Liganden an das Zentralatom der Struktur **1'** resultieren. Aus *Schema 3* geht hervor, dass die Bindung zu axialen Liganden wenig begünstigt ist, da die MO mit erheblichem Metallcharakter in *z*-Richtung entweder gefüllt sind (z. B. $2a_g$, $1a_g$, $2b_{2g}$, $1b_{2g}$) oder, wenn leer, energetisch hoch liegen (z. B. in *Schema 3* nicht mehr aufgeführte MO mit Ni- $4p_z$ -Anteil). Die Berechnung des Dichlorokomplexes von **1'** (Bindungslänge Ni-Cl angenommen mit 2,25 Å) zeigt, dass im Bereich der Valenzorbitale die Wechselwirkung zwischen den Cl- $3p_z$ -AO und dem Komplex- σ -MO $2a_g$ dominant ist (vgl. *Schema 5*). Das der antibindenden Kombination entsprechende MO wird dabei so stark angehoben, dass es in die Nähe des vakanten $3b_{1g}$ -MO rückt. Die geringe Energiedifferenz dieser beiden Orbitale kann dazu führen, dass sie als Folge der Spinpaarungsenergie durch die zwei verbleibenden Elektronen nur je einfach besetzt werden. Allein aus den in

Schema 5. Ausschnitt aus dem Korrelationsdiagramm zum Aufbau von Komplexorbitalen des axialen Dichlorokomplexes $\mathbf{I}' \cdot \text{Cl}_2$ aus Komplexorbitalen von \mathbf{I}' und Orbitalen zweier Chlorid-Ionen



Schema 5 dargestellten MO ist keine wesentlich bindende Interaktion zwischen Ni und Cl abzulesen. In der Mulliken-Populationsanalyse [12] (vgl. dazu [2]) wird jedoch eine deutliche Stabilisierung des Systems durch Kombination energetisch tiefliegender MO von \mathbf{I}' mit Ni-4s- bzw. Ni-4p-Charakter und Cl-3s-AO sowie eine Schwächung der Ni-N-Bindungen angezeigt. Die experimentell festgestellte, relativ geringe Stabilität oktaedrischer Komplexe, wie beispielsweise von **6**, sowie deren paramagnetische Eigenschaften werden durch diese Deutung begrifflich fassbar.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *K. Meier & R. Scheffold*, *Helv. Chim. Acta*, **64**, 1505 (1981).
- [2] *K. Meier*, Dissertation, Universität Bern 1978.
- [3] *C.J. Ballhausen & H.B. Gray*, *Molecular Orbital Theory*, W.A. Benjamin Inc., New York/Amsterdam 1965; *S.P. Mc Glynn, L.G. Vanquickenborne, M. Kinoshita & D.G. Carroll*, *Introduction to Applied Quantum Chemistry*, Holt, Rinehart and Winston Inc., New York 1972.
- [4] a) *R. Hoffmann*, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963); b) *R. Hoffmann & W.N. Lipscomb*, *ibid.* **36**, 2179, 3489 (1962); c) *N. Rösch & R. Hoffmann*, *Inorg. Chem.* **13**, 2656 (1974); c) *R. Hoffmann, M.M.L. Chen, M. Elian, A.R. Rossi & D.M.P. Mingos*, *ibid.* **13**, 2666 (1974); e) *A. Dedieu & R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2074 (1978).
- [5] *J. Löliger & R. Scheffold*, *Helv. Chim. Acta* **60**, 2644 (1977).
- [6] *U. Vogel, K. Meier, J. Löliger & R. Scheffold*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 1113 (1981).
- [7] *H.-C. Mez, J. Löliger, U. Vogel, K. Meier & R. Scheffold*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 1098 (1981).
- [8] *K. Meier, R. Scheffold & P. Engel*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 1496 (1981).
- [9] *U. Vogel*, Dissertation, Universität Bern 1975, lit. cit.
- [10] *H. Basch, A. Viste & H.B. Gray*, *J. Chem. Phys.* **44**, 10 (1966).
- [11] *J.W. Richardson, W.C. Nieuwport, R. Powell & W.F. Edgell*, *J. Chem. Phys.* **36**, 1057 (1962).
- [12] *R.S. Mulliken*, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- [13] *L. Walder*, Dissertation, Universität Bern 1979.
- [14] *L. Walder, G. Rytz, K. Meier & R. Scheffold*, *Helv. Chim. Acta* **61**, 3013 (1978).