

Journal of Organometallic Chemistry, 221 (1981) 367–374
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ELEKTROCHEMIE VON ÜBERGANGSMETALL- π -KOMPLEXEN

V *. ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION VON $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{L}_2]^+$ -KATIONEN

ULRICH KOELLE *

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Strasse 1, D-5100 Aachen (B.R.D.)

und HELMUT WERNER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 15. Juni 1981)

Summary

Redox potentials for the one electron reduction of cations $[\text{NiCpL}_2]^+$ ($\text{Cp} = \eta^5$ -cyclopentadienyl, $\text{L} = \text{PR}_3$, $\text{P}(\text{OR})_3$ or $\text{L}_2 = 1,5$ -cyclooctadiene, norbornadiene, bis(diphenylphosphino)ethane in acetonitrile and dichloromethane (-0.4 to -1.2 V vs. SCE) were determined by cyclic voltammetry (Pt electrode) and polarography at the DME. For complexes with triphenylphosphine and phosphite ligands the reduction is accompanied by chemical follow-up reactions. Cyclovoltammetry gives evidence for a rapid dissociation of electrochemically generated $\text{NiCp}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ into triphenylphosphine and a 17-electron fragment $\text{NiCpP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Zusammenfassung

Die cyclovoltammetrische (Pt-Elektrode) und polarographische Reduktion von Kationen des Typs $[\text{NiCpL}_2]^+$ ($\text{Cp} = \eta^5$ -Cyclopentadienyl, $\text{L} = \text{PR}_3$, $\text{P}(\text{OR})_3$ oder $\text{L}_2 = 1,5$ -Cyclooctadien, Norbornadien, Bis(diphenylphosphino)ethan) in Acetonitril oder Dichlormethan liefert die Potentialwerte für die Einelektronenreduktion zu den neutralen NiCpL_2 -Komplexen (-0.4 bis ca. -1.2 V gegen GKE) mit einer 19-Elektronen-Valenzschale. Für die Triphenylphosphan- und Phosphit-Komplexe ist die Reduktion, abhängig vom Lösungsmittel, von chemischen Folgereaktionen begleitet. Die Cyclovoltammetrie liefert Anhaltspunkte für eine schnelle Dissoziation von elektrochemisch gebildetem $\text{NiCp}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ in Triphenylphosphan und ein 17-Elektronen-Fragment $\text{NiCpP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

* Mitt. IV siehe Ref. 1.

Neben dem Nickelocen, dem elektronenreichsten Metallocen und dem ältesten Beispiel eines Sandwich-Komplexes mit 20 Valenzelektronen, sind nur wenige Nickel- π -Komplexe bekannt geworden, in denen die Edelgaskonfiguration überschritten wird. Es sind dies die Phosphankomplexe $\text{NiCp}[\text{P}(\text{Ar})(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2]_2$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) [2] und $\text{NiCp}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2$ [3], sowie ein entsprechender 1,4-Diaryltetraazadien-Komplex $\text{NiCp}[(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}_4]$ [4]. Alle diese Verbindungen entstehen durch Abbau von Nickelocen mit den betreffenden Phosphanen bzw. durch Umsetzung von NiCp_2 mit dem Arylazid. Die Reaktion von Nickelocen mit Triphenylphosphan hingegen führt einzig zu Tetrakis(triphenylphosphan)nickel(0) [5] ohne isolierbare Zwischenstufen.

Anhand der wenigen bekannten Beispiele ist nicht zu erkennen, ob die beschränkte Anzahl paramagnetischer Cyclopentadienylnickel-Komplexe auf deren Unbeständigkeit im Falle anderer Liganden L als der oben eingesetzten oder auf die bislang allgemein angewandte Darstellungsweise zurückzuführen ist.

Als prinzipiell anderer Zugang zu den neutralen NiCpL_2 -Komplexen ist die Reduktion der Kationen $[\text{NiCpL}_2]^+$ denkbar, von denen eine grosse Anzahl mit verschiedenen ein- und zweizähligen Liganden L bzw. L_2 beschrieben wurde [6]. Präparative Versuche in dieser Richtung sind jedoch nicht bekannt geworden. Mit elektroanalytischen Methoden lässt sich abklären, in welchem Potentialbereich die Reduktion dieser Kationen stattfindet, ob dabei Neutralkomplexe gebildet werden und unter welchen Bedingungen diese stabil sind oder ggf. Folgereaktionen eingehen. Wir beschreiben im folgenden erstmals Ergebnisse elektrochemischer Versuche zur Reduktion der Komplexkationen $[\text{NiCpL}_2]^+$ mit einer Anzahl verschiedener Phosphan-, Phosphit- und Diolefin-Liganden, die es gestatten, allgemeinere Rückschlüsse auf die Existenz der entsprechenden Neutralkörper zu ziehen.

Experimentelles

Die früher beschriebene [7] Apparatur wurde durch einen Signalspeicher (EG & G 4102) zur Registrierung schneller Spannungsdurchläufe sowie eine statische Hg-Elektrode (EG & G SMDE 303) zur Aufnahme von Polarogrammen ergänzt. Der Grundelektrolyt war in allen Fällen eine 0.1 M Lösung von Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat in Acetonitril oder Dichlormethan. Die Konzentration an elektroaktiver Substanz betrug 10^{-4} – 10^{-3} M. Als Referenzelektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode (Metrohm EA 404), die über eine Asbestfritte direkt mit der Messlösung verbunden war. Mit dieser Kette werden in Acetonitril die Potentiale für die reversible Einelektronenoxidation des Ferrocens zu +0.397 V und des Cobaltocens zu –0.935 V und in Dichlormethan die des Ferrocens zu +0.480 V und die des Cobaltocens zu –0.850 V gefunden. Ähnliche Potentialdifferenzen zwischen den beiden Lösungsmitteln treten auch bei den untersuchten Nickel-Komplexen auf (Tabelle 1, 2) und sind auf ein unterschiedliches Phasengrenzflächenpotential zwischen dem organischen Lösungsmittel und der Salzlösung der Referenzelektrode zurückzuführen. Zu den Potentialwerten der Tabelle 2 sind ca. 80 mV zu addieren, wenn sie mit den Werten der Tabelle 1 verglichen werden sollen. Die untersuchten Salze wurden nach Literaturvorschrift [8] hergestellt und anhand ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf Reinheit überprüft.

Ergebnisse

Von allen komplexen Salzen wurden Cyclovoltammogramme in Acetonitril und in Dichlormethan bei verschiedenen Durchlaufgeschwindigkeiten und von einigen Verbindungen auch Polarogramme in Acetonitril aufgenommen. Die logarithmische Analyse der polarographischen Kurven ergibt in allen Fällen eine nahe bei 1 liegende effektive Elektronenzahl. Ebenso sprechen die Peakseparationen im Cyclovoltammogramm für Einelektronenreduktionen. Die Tabellen 1 und 2 geben die elektrochemischen Parameter der Komplexe in Dichlormethan und Acetonitril wieder.

In Dichlormethan verlaufen die Reduktionen der Diolefin-Komplexe I und II chemisch und elektrochemisch reversibel, das Peakstromverhältnis ist nahe 1 und der Abstand zwischen anodischem und kathodischem Peakpotential liegt ebenfalls dicht bei dem für einen Einelektronenübergang geforderten theoretischen Wert von 59 mV. Zusatz eines geringen Überschusses an Cobaltocen zur Lösung von I oder II, dessen Reduktionspotential (-0.85 V s.o) ausreicht, um diese Kationen zu den Neutralkomplexen zu reduzieren, lässt die Peaks bei -0.41 V in cyclovoltammogramm von I bzw. bei -0.48 V in dem von II zunächst unverändert, wobei die Zelle jetzt kathodisch des Redoxpeakpaares stromlos ist. Nach etwa 1/2 h bei Raumtemperatur nimmt die Intensität dieser Peaks ab und es treten Folgeprodukte im Cyclovoltammogramm auf. Diese Beobachtung gibt einen Anhalt für die Zersetzungsgeschwindigkeit verdünnter Lösungen der Neutralkomplexe NiCp(1,5-Cyclooctadien) bzw. NiCp(Norbornadien) bei Raumtemperatur.

Bei den Phosphit-Kationen III und IV ist die Rückreduktion des Neutralkörpers im Cyclovoltammogramm weniger ausgeprägt. Abhängig von der Durchlaufgeschwindigkeit v werden Peakstromverhältnisse bis 0.2 und kleiner gefunden. Der Trimethylphosphit-Komplex IV erfüllt dabei noch am ehesten die Kriterien eines reversiblen Elektronenübergangs. Für die Phosphan-Komplexe V, VI und VII schliesslich werden die Reduktionen für Geschwindigkeiten bis über 1 V/s irreversibel und erst bei sehr schnellen Durchläufen tritt ein Peak

TABELLE 1

CYCLOVOLTAMMETRISCHE PARAMETER VON $[\text{NiCpL}_2]^+$ -SALZEN IN DICHLORMETHAN

Verbindung	E_p^k (V) ^a	E_p^a (V) ^a	ΔE_p (mV)	E (V) ^b	i_p^a/i_p^k ^c	bei v (mV/s) ^d
$[\text{NiCpC}_8\text{H}_{12}]\text{BF}_4^e$ (I)	-0.44	-0.37 ₅	65	-0.41	0.95	20
$[\text{NiCpC}_7\text{H}_8]\text{BF}_4^f$ (II)	-0.51 ₅	-0.45 ₅	60	-0.48 ₅	0.91	20
$[\text{NiCp}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{BPh}_4$ (IIIa)	-0.68	-0.61 ₅	65	-0.65 ₅	0.78	20
$[\text{NiMeCp}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]\text{BPh}_4$ (IIIb)	-0.77 ₅	-0.66 ₅	110	-0.72	0.23	20
					0.8	500
$[\text{NiCp}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2]\text{BF}_4$ (IV)	-0.98	-0.90	80	-0.94	0.88	20
					0.91	100
$[\text{NiCp}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2]\text{BF}_4$ (V)	-1.27	-1.15	120	-1.21	0.72	10000
$[\text{NiCp}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (VI)	-0.91			irreversibel, s. Text		
$[\text{NiCp}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2]\text{PF}_6$ (VII)	-1.22			irreversibel, s. Text		

^a Kathodisches bzw. anodisches Peakpotential. ^b Mittel aus anodischem und kathodischem Peakpotential. ^c Peakstromverhältnis. ^d Durchlaufgeschwindigkeit. ^e C_8H_{12} = 1.5-Cyclooctadien. ^f C_7H_8 -Norbornadien.

TABELLE 2

CYCLOVOLTAMMETRISCHE UND POLAROGRAPHISCHE PARAMETER VON $[\text{NiCpL}_2]^+$ -SALZEN IN ACETONITRIL

Verbindung	E_D^k (V)	E_D^a (V)	ΔE_D	E (V)	i_p^a/i_p^k	bei ν (mV/s)	$E_{1/2}^a$	n^b
I	-0.53		irreversibel, s. Text					
II	-0.60	-0.52 ₅	75	-0.56	0.94	100	-0.56	1.1
IIIa	-0.66	-0.59	70	-0.63	0.98	50	-0.61	0.96
IV	-1.04	-0.96 ₅	75	-1.00	1.0	50	-0.99 ₅	0.97
V	-1.33	-1.25	80	-1.29	1.0	20	-1.28	1.01
VI	-0.93	-0.85 ₅	75	-0.89	0.60	100	-0.81	
	-1.15 ^c						-1.0 ^d	
VI ($5 \times 10^{-4} M$ und PPh ₃ $1.6 \times 10^{-2} M$)	-0.93 ₅	-0.86 ₅	70	-0.90	0.85	100	-0.87	1.16
VII	-1.16	-1.09	70	-1.13	1.0	20		

^a Polarographisches Halbstufenpotential, andere Symbole s. Tabelle 1. ^b Effektive Elektronenzahl aus der logarithmischen Analyse der polarographischen Kurve. ^c Peakpotential des zweiten, irreversiblen Reduktionspeaks, s. Text. ^d Maximum des zweiten Reduktionspeaks im differentiellen Puls polarogramm.

für die Rückreaktion auf. Als Beispiel sind die Werte für V bei $\nu = 10$ V/s in Tabelle 1 angegeben.

In Acetonitril werden die Phosphan- und Phosphit-Komplexe eher reversible reduziert, die Diolefin-Komplexe sind hingegen in diesem Lösungsmittel nicht beständig. I zersetzt sich in Acetonitril innerhalb weniger Minuten. Kathodische Durchläufe direkt nach Auflösen zeigen einen Peak ähnlich dem der Reduktion in Dichlormethan jedoch ohne Rückreaktion. Als neues Produkt tritt ein reversibles Paar mit $E = -0.03$ V auf, das durch Zugabe einer authentischen Probe als Nickelocen identifiziert werden kann. Es bildet sich offenbar momentan aus dem Neutralkörper und etwas langsamer aus dem Kation. Der Abbau des Norbornadien-Komplexes II in Acetonitril erfolgt wesentlich langsamer doch merklich am Rückgang der Stufenhöhe für die Reduktion im Polarogramm, die im Verlaufe etwa einer halben Stunde deutlich abnimmt. Die Reduktion selbst ist bei schnelleren Durchläufen noch nahezu reversibel, bei langsamen Durchläufen ist die Rückoxidation, im Gegensatz zum Verhalten in Dichlormethan, weniger ausgeprägt.

Das Komplexsalz IIIa (IIIb wurde in Acetonitril nicht untersucht) wird nach den Kriterien der cyclischen Voltammetrie in Acetonitril nahezu, IV, V und VII werden chemisch vollständig reversibel reduziert, auch wenn die Peakseparation etwas grösser ist, als dem theoretischen Wert entspricht. Der Versuch einer in-situ-Reduktion mit Cobaltocen, die bei IIIa aufgrund seines Reduktionspotentials möglich ist, zeigt in diesem Falle die schnelle Zersetzung des Neutralkörpers auf einer "präparativen Zeitskala" an. Ein irreversibler anodischer Peak um 0 V, der bereits nach langsamem kathodischem Durchlauf des reinen Salzer erkennbar war, ist jetzt der einzige beobachtete Elektronenübergang.

Chemisch nur teilweise reversibel in Acetonitril ist auch die Reduktion des Triphenylphosphan-Komplexes VI. Das Peakstromverhältnis variiert mit der Durchlaufgeschwindigkeit: bei $\nu = 20$ mV/s findet praktisch keine Rückoxidation mehr statt (Fig. 1a) und bei $\nu = 100$ mV/s ist das Verhältnis erst 0.6 (Tabelle 2). Nach kathodischem Durchlauf ist auch hier wiederum das dem

Nickelocen zuzuordnende reversible Paar um 0 V zu beobachten. 200 mV kathodisch vom ersten tritt ein zweiter Reduktionspeak ohne Rückoxidation auf. Wie in Fig. 2 dargestellt nimmt dieser bei höheren Geschwindigkeiten

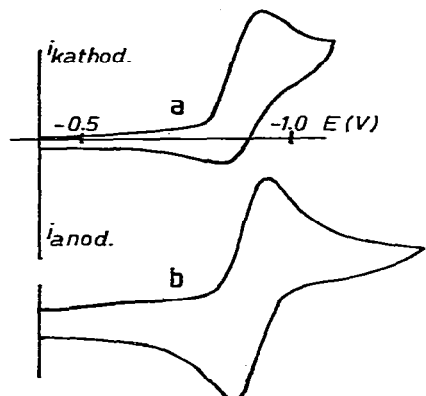


Fig. 1. (a) Cyclovoltammogramm von $[\text{NiCp}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (VI), $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ in Acetonitril, $\nu = 50 \text{ mV/s}$; (b) mit Zusatz von PPh_3 ($1.6 \times 10^{-2} \text{ M}$).

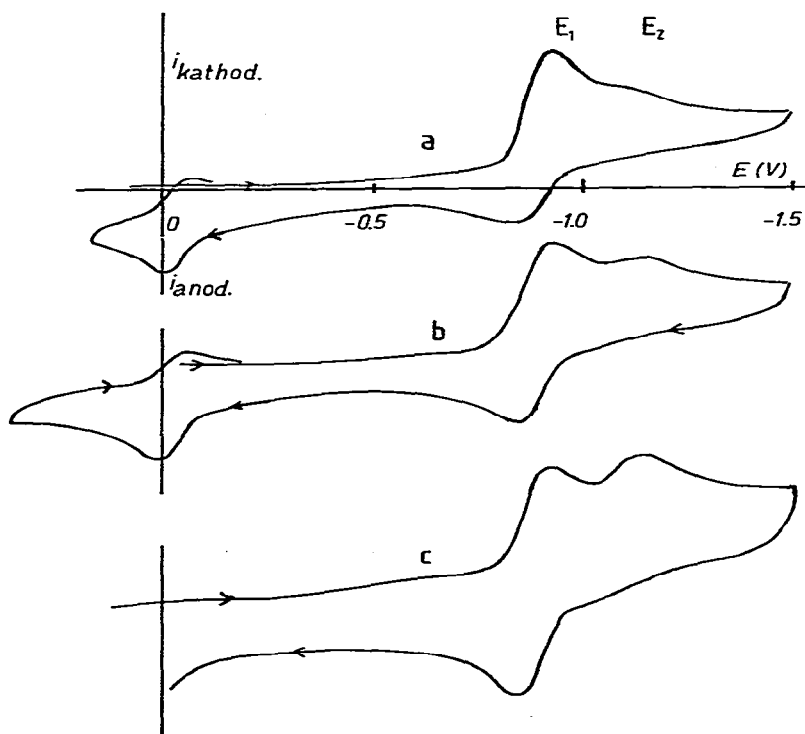


Fig. 2. Cyclovoltammogramm von $[\text{NiCp}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (VI), in Acetonitril (a) $\nu = 50 \text{ mV/s}$, (b) $\nu = 200 \text{ mV/s}$, (c) $\nu = 1000 \text{ mV/s}$.

gegenüber dem ersten an Intensität zu. Zwei Stufen unterschiedlicher Intensität finden sich bei entsprechenden Potentialen im Polarogramm.

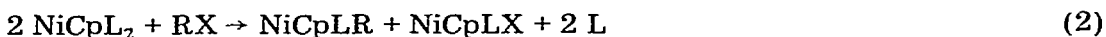
Wird der Lösung Triphenylphosphan im Überschuss zugesetzt, so verschwindet der zweite Peak, die Rückoxidation des primären Reduktionsproduktes tritt stärker hervor (Fig. 1b) und das Peakstromverhältnis nähert sich dem Wert 1.

Das zu VI analoge Kation VII mit einem Bis(diphenylphosphino)ethan-Liganden zeigt hingegen in Acetonitril vollständig reversibles Verhalten auch bei langsamen Durchlaufgeschwindigkeiten.

Diskussion

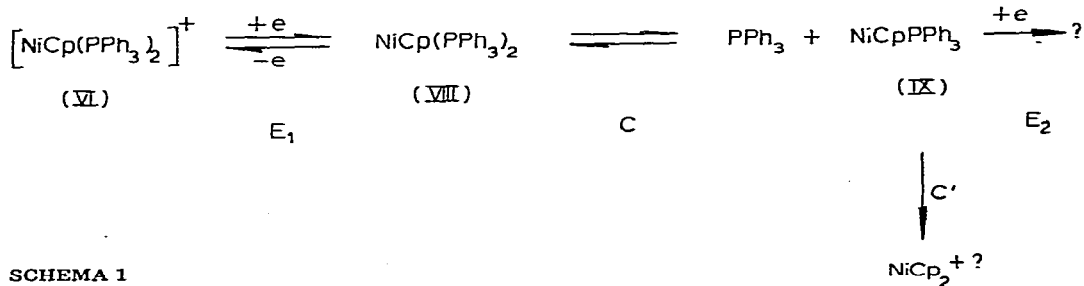
Die elektrochemischen Messungen zeigen, dass unter geeigneten Bedingungen alle kationischen Nickel-Komplexe des im Frage stehenden Typs in einer Ein-Elektronenreduktion zu Neutralkörpern reduziert werden. Die hierfür notwendigen Potentiale werden in der Reihenfolge Olefin, Phosphit, Phosphan und Phenyl, Methyl kathodischer und spiegeln wesentlich die Donorkapazität des Liganden L wieder. Das unterschiedliche Redoxverhalten der Phosphan-Komplekationen in Dichlormethan und in Acetonitril deutet hingegen auf unterschiedliche Folgereaktionen im Anschluss an die Reduktion.

Als chemische Folgereaktionen, welche den Neutralkörper dem Redoxgleichgewicht an der Elektrodenoberfläche entziehen und damit die Reduktion chemisch irreversibel machen, kann zum einen eine Dissoziation des Neutralkomplexes nach Gl. 1, zum anderen eine Reaktion mit Elektrophilen, z.B. nach Gl. 2, in Betracht gezogen werden, wobei hier das Lösungsmittel Dichlormethan als Elektrophil fungiert.



Beide Reaktionen sollten umso mehr begünstigt sein, je kathodischer das Reduktionspotential des Kations liegt. Reaktion 1 sollte darüberhinaus mit zunehmender Raumbeanspruchung der Liganden L an Gewicht erhalten.

Anzeichen für eine Dissoziation nach Gl. 1 zeigt das elektrochemische Verhalten des Komplexes VI. Da eine Weiterreduktion des Neutralkörpers bei keinem der reversibel reduzierbaren Kationen beobachtet wurde, muss der zweite Peak im Cyclovoltammogramm von VI einem Folgeprodukt des Neutralkörpers zugeschrieben werden. Die Beobachtung, dass sich die Bildung dieses Folgeproduktes durch Zugabe überschüssigen Triphenylphosphans unterdrücken lässt, spricht für eine Dissoziation des Neutralkörpers VIII in Triphenylphosphan und ein "17-Elektronen"-Fragment IX gemäss Schema 1.



SCHEMA 1

Ein dem Elektronentransfer vorgelagertes, durch Triphenylphosphan verschiebbares Gleichgewicht ist weder mit den elektroanalytischen, noch mit spektrophotometrischen Befunden vereinbar. In diesem Falle sollte der erste Reduktionspeak im Cyclovoltammogramm bei kleinen Durchlaufgeschwindigkeiten stärker reversibel ausfallen als bei schnellen Durchläufen, was nach Fig. 2 nicht der Fall ist. Auch wird das Absorptionsspektrum von VI in Acetonitril zwischen 350 und 600 nm bei einer Konzentration vergleichbar der der elektrochemischen Lösungen ($4 \times 10^{-4} M$) durch Zusatz von Triphenylphosphan nicht geändert, was eine Dissoziation des Kations ausschliesst. Andererseits gehört das Verhalten von VI in Acetonitril auch keinem der von Nicholson und Shain [9] angegebenen ECE-Schemata für nachgelagerte Reaktionen an, da dort in jedem Falle bei schnelleren Durchläufen die Intensität des zweiten Peaks abnehmen sollte.

Die Strom-Spannungs-Kurven der Fig. 2 können jedoch durch das Schema 1 ("ECC'E") gedeutet werden. Dieser Vorschlag besagt, dass das primär gebildete Reduktionsprodukt nicht nur chemisch weiterreagiert, sondern in einem zweiten chemischen Schritt in einer auf der angewandten elektrochemischen Zeitskala mittelschnellen Folgereaktion irreversibel abgebaut wird. Eines der Reaktionsprodukte des Schrittes C' ist nach Aussagen des Cyclovoltammogramms Nickelocen.

In Acetonitril ist nicht nur der aus V entstehende Neutralkomplex wesentlich beständiger als VIII, die Verhältnisse wiederholen sich auch, weniger ausgeprägt, bei IV und IIIa, wo die Reduktion des Trimethylphosphit-Kations kaum und die des Triphenylphosphit-Kations bereits merklich von Folgereaktionen begleitet ist. In diesem Lösungsmittel scheint die Raumbeanspruchung des Liganden ausschlaggebend für die Stabilität der gebildeten Neutralkomplexe zu sein.

In Dichlormethan verlaufen hingegen die Reduktionen um so irreversibler, je kathodischer das Reduktionspotential liegt. Vermutlich ist die Reaktion mit einem elektrophilen Lösungsmittel die Ursache des raschen Abbaus der neutralen Verbindungen. Eine Reaktion analog der Gl. 2 fanden wir in der Umsetzung von $\text{NiCp}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2$ mit Methyljodid [3] und entsprechend beobachteten wir, dass die in reinem Dichlormethan gut reversible Reduktion von IV bei Zusatz steigender Mengen Methyljodid zunehmend irreversibler wird.

Die dargestellten elektroanalytischen Ergebnisse lassen erwarten, dass durch Reduktion der entsprechenden Kationen in präparativem Massstab die wenigen bislang bekannten Neutralkomplexe vom Typ NiCpL_2 bei geeigneter Wahl der Liganden durch neue Beispiele vermehrt werden können. Geringer Raumbedarf von L oder zweizählige Chelatliganden L_2 werden dabei am ehesten zu stabilen Elektronenüberschuss-Komplexen führen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die durch eine Sachbeihilfe zur elektrochemischen Ausrüstung diese Untersuchungen ermöglicht hat.

Literatur

- 1 IV. Mitteilung: U. Koelle, *Inorg. Chim. Acta*, **47** (1981) 13.
- 2 E. Uhlig und H. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **409** (1974) 89.
- 3 B. Juthani, Dissertation, Universität Würzburg (1980).
- 4 P. Overbosch, G. van Koten und O. Oberbeck, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 2091.
- 5 H. Behrens und K. Meyer, *Z. Naturforsch. B*, **21** (1966) 489.
- 6 vgl. die Übersicht in Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Bd. 17, S. 135 ff.
- 7 U. Koelle, *J. Organometal. Chem.*, **152** (1978) 225; **157** (1978) 327.
- 8 A. Salzer und H. Werner, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, **2** (1972) 249.
- 9 R.S. Nicholson und I. Shain, *Anal. Chem.*, **37** (1965) 178.