

## Preliminary communication

---

### ELEKTROCHEMIE VON ÜBERGANGSMETALL- $\pi$ -KOMPLEXEN

#### VI\*. ELEKTROCHEMISCHE OXIDATION VON DECAMETHYLRUTHENOCEN

U. KOELLE\* und A. SALZER

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Strasse 1, D-5100 Aachen (B.R.D.) und Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)*

(Eingegangen den 25. Oktober 1982)

Redoxuntersuchungen an den neutralen  $d^6$ -Metallocenen  $M Cp_2$ ,  $Cp = \eta^5-C_5H_5$ ,  $M = Fe, Ru, Os$  [2] hatten zu einem ungewöhnlichen Ergebnis geführt: neben dem Ferrocen konnte nur das Osmocen, nicht aber das Ruthenocen in einer Einelektronenoxidation in das betreffende Monokation  $[M Cp_2]^+$  überführt werden. Stattdessen verlief die Oxidation des Ruthenocens chemisch irreversibel mit der Abgabe von zwei Elektronen. An der Hg-Elektrode oder bei der chemischen Oxidation mit  $HgCl_2$  wurde das Kation  $[(Ru Cp_2)_2 Hg]^{2+}$ , mit  $FeX_3$  die Kationen  $[Ru Cp_2 X]^+$  erhalten.

Da sich in jüngster Zeit an verschiedenen Beispielen aus der Metallocenreihe [3,4] gezeigt hatte, dass eine vollständige Methylierung der Cyclopentadienyl-Liganden sonst wenig beständige Oxidationsstufen und Elektronenkonfigurationen beträchtlich stabilisiert, erschien es uns reizvoll, die elektrochemische Oxidation des Decamethylruthenocens, I, zu untersuchen.

Die Verbindung ist in mässigen Ausbeuten durch Reaktion von  $RuCl_3$  mit  $C_5Me_5H$  in Gegenwart von Zn-Staub nach der allgemeinen Methode von Vitulli et al. [5] zugänglich. Sie bildet farblose luftstabile Kristalle, die in unpolaren Lösungsmitteln sehr gut löslich sind.

#### *Darstellung*

8 ml  $C_5Me_5H$  und 20 ml abs. Ethanol werden mit 5 g Zn-Staub in einem 250 ml Rundkolben vermischt. Unter Rühren wird langsam eine konzentrierte Lösung von 2 g  $RuCl_3 \cdot x H_2O$  (41.4% Ru) in Ethanol zugetropft und noch eine Stunde gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 100 ml Hexan extrahiert. Abziehen des Hexans und zweimalige Umkristal-

---

\*Mitteilung V siehe Ref. 1.

lisation aus siedendem Ethanol liefert 550 mg I (18%, bezogen auf Ru) als farblose Nadeln. Ber.: C 64.65, H 8.14.  $C_{20}H_{30}Ru$  (371.5): gef.: C 64.43, H 8.22%. Molmasse (massenspektrom. bezogen auf  $^{102}Ru$ ) 372.

### Elektrochemische Ergebnisse

Das cyclische Voltammogramm von I in  $CH_2Cl_2$  ( $10^{-3} M$ , Leitelektrolyt 0.1 M Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat, TBAH) (Fig. 1b) weist einen nach allen elektrochemischen Kriterien reversiblen ( $E_p^a - E_p^c = 60 mV$ ,  $i_p^c/i_p^a = 1$  bei allen Durchlaufgeschwindigkeiten  $v$  zwischen 20 mV/s und 200 mV/s) Elektronenübergang mit einem Mittelpotential  $\bar{E}$  ( $= 1/2(E_p^a + E_p^c) = +0.55 V$  (Referenz ges. Kalomelektrode) auf. Elektrochemisch aktive Folgeprodukte sind im Cyclovoltammogramm auch bei  $v$  20 mV/s nicht zu erkennen. Anodisch folgt eine zweite, irreversible Oxidation mit einem Peakpotential bei +1.25 V.

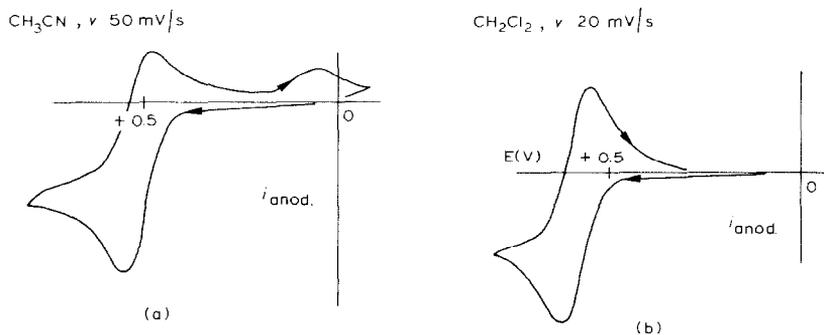


Fig. 1 (a). Cyclisches Voltammogramm von  $Ru(C_5Me_5)_2$  in Acetonitril (Pt-Elektrode,  $v$  50 mV/s). (b) Cyclisches Voltammogramm von  $Ru(C_5Me_5)_2$  in Methylenchlorid ( $v$  20 mV/s).

Das differentielle Pulspolarogramm (statische Hg-Elektrode, EG & G, SMDC 404,  $v$  2 mV/s) besitzt einen anodischen Peak bei demselben Potential, gefolgt von einer weniger ausgeprägten Oxidation ( $E_{1/2} + 0.7 V$ ), die möglicherweise der Bildung des Ruthenium(IV)-Komplexes zuzuschreiben ist. Kalibrierung der Peakhöhe der ersten Oxidation mit Decamethylferrocen als internem Standard lieferte für den Übergang  $I^{0/n+}$  eine scheinbare Elektronenzahl  $n = 1.2$ , d.h. es liegt Einelektronenoxidation zum Monokation  $[Ru(C_5Me_5)_2]^+$  vor.

In Acetonitril erfolgt die Oxidation von I an der Pt-Elektrode bei fast gleichem Potential ( $\bar{E} = +0.52 V$  gegen ges. Kalomelekt., +0.54 V gegen int. Decamethylferrocen mit  $\bar{E} = -0.08 V$  [4a]), jedoch nur bei höheren Durchlaufgeschwindigkeiten chemisch reversibel (Fig. 1a). Der kathodische Durchlauf weist das Folgeprodukt eines EC-Schrittes auf und dementsprechend variiert das Peakstromverhältnis zwischen 0.50 bei  $v$  20 mV/s und 1.0 bei  $v$  1000 mV/s. Offensichtlich wird das elektrophile Monokation im stärker koordinierenden Lösungsmittel abgebaut.

Die Elektrolyse von I ( $10^{-3} M$  in  $CH_2Cl_2$ /TBAH) auf dem Plateau der ersten Oxidation lieferte eine rote Lösung, die etwa im Verlaufe einer Stunde

ihre Farbe nach braun und schliesslich grün änderte. Rückelektrolyse innerhalb von 1/2 Stunde erforderte noch ca. 70% der anodisch verbrauchten Ladungsmenge.

Die chemische Oxidation gelingt z.B. mit  $\text{AgBF}_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und lieferte eine bräunlichrote Kationenlösung ( $\lambda_{\text{max}} 500 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{max}} 730 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), die unterhalb Raumtemperatur über einige Stunden beständig ist. Das Kation  $[\text{I}]^+$  wurde durch sein ESR-Spektrum in gefrorenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 77 K charakterisiert. Wie Fig. 2 zeigt, findet man ein axiales System mit  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  ohne Anzeichen einer rhombischen Verzerrung. Anders als beim Ferricenium-Kation,  $[\text{II}]^+$ , mit ausgeprägter  $g$ -Anisotropie ( $g_{\parallel} = 4.35$ ,  $g_{\perp} = 1.26$  [6]) liegen in  $[\text{I}]^+$ , bedingt durch die grössere  $e_2$ -Aufspaltung, beide  $g$ -Faktoren nahe beim Wert  $g_e$  (2.002). Aus der Tatsache, dass beide  $g$ -Faktore  $> 2$  gefunden werden, muss auch in  $[\text{I}]^+$  auf eine  ${}^2E$  ( $e_{2g} {}^3a_{1g} {}^2$ )-Konfiguration wie in  $[\text{II}]^+$  geschlossen werden.



Fig. 2. ESR-Spektrum von  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{BF}_4$  in Methylenchlorid bei 77 K ( $\nu 9.267 \text{ GHz}$ , Feldmodulation 1.25 G<sub>pp</sub>).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir Herrn Dipl.-Chem. H.J. Högger für seine experimentelle Mitarbeit und Herrn Prof. J. Ammeter und Herrn Dr. B.L. Ramakrishna für hilfreiche Diskussionen.

**Literatur**

- 1 V. Mitteilung, U. Koelle und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 221 (1981) 367.
- 2 L.I. Denisovich, N.V. Zakurin, A.A. Bezrukova und S.P. Gubin, *J. Organometal. Chem.*, 81 (1974) 207 und dort angegeb. Lit.
- 3 J.C. Smart und J.L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3936.
- 4 (a) U. Koelle und F. Khouzami, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 658, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 640; (b) U. Koelle, F. Khouzami und H. Lueken, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1178.
- 5 P. Peticci, G. Vitulli und L. Porri, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 846.
- 6 Für eine Diskussion s. K.D. Warren in *Structure and Bonding* 1976, Vol. 27, S. 110 ff.