

30. Synthèse électrochimique de complexes Ni(O)-diazabutadiène

par José Coulombeix et Franz-Peter Emmenegger*

Institut de chimie inorganique, Université, Pérolles, CH-1700 Fribourg

(25.VII.84)

Electrochemical Synthesis of the Ni(O)-Diazabutadiene Complexes

The electrochemical reduction of Ni salts in the presence of diazabutadiene ligands (DAB = $R-N=CH-CH=N-R$, $R = t\text{-Bu}$, $o\text{-xylyl}$, $p\text{-anisoyl}$, $p\text{-tolyl}$) has been studied in DMF by cyclic voltammetry and rotating disc polarography. In solutions containing DAB and halide X^- , Ni(II) can be reduced to $Ni(DAB)_2$, and the features of this reduction agree with a mechanism where the second DAB replaces X^- in the coordination sphere of Ni only after its reduction to Ni(O). Rather concentrated ($\approx 0.1M$) solutions of $NiBr_2 \cdot DME$ and DAB in DMF have been electrolyzed without a supporting electrolyte, making the isolation of the product $Ni(DAB)_2$ particularly easy. Thus, gram quantities of $Ni(DAB)_2$ can be conveniently prepared within a few hours.

Introduction. – L'électrochimie fournit une excellente alternative aux méthodes purement chimiques de réduction pour la synthèse de complexes métalliques de basses valences. En effet, par le contrôle du potentiel et de la quantité de courant elle permet d'ajuster facilement la force du réducteur et de moduler l'avancement de la réaction. On évite ainsi l'emploi de réducteurs chimiques parfois délicats à manipuler et qu'il faut séparer des produits après la réaction. De plus, par des études voltampérométriques, on peut analyser les mécanismes de réaction en visualisant en quelque sorte les phénomènes rédox. De fait un grand nombre de publications a été consacré aux propriétés électrochimiques des complexes de métaux de transition, mais si les auteurs mentionnent bien en général les possibilités d'accès aux états de basses valences, ils utilisent peu l'électrochimie dans un but de synthèse malgré les potentialités reconnues de cette méthode [1].

Nous présentons ici une étude sur la synthèse électrochimique de complexes de Ni(O) avec des ligands du type diazabutadiène (DAB = $R-N=CH-CH=N-R$) avec une étude électrochimique préalable d'un modèle où $R = t\text{-Bu}$ ($t\text{-BuDAB}$), et son extension aux cas où R est un substituant aromatique.

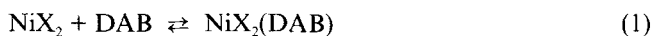
Caractères généraux de la réduction des sels de Ni(II) en présence de DAB dans le DMF. L'étude électrochimique permet de distinguer: 1. la réduction de NiX_2 solvaté par le DMF, par son potentiel, son caractère irréversible et biélectronique. Elle conduit au dépôt de nickel métallique sur la surface de l'électrode. On en observe la redissolution lors d'un balayage anodique effectué sur électrode tournante; 2. la réduction de Ni(II) complexé par le DAB et l'halogénure selon un processus plus complexe, variable selon la nature du DAB, impliquant la génération de complexes réduits du nickel et non plus de métal. L'addition progressive d'un excès de DAB au milieu fait disparaître le processus 1 au profit du processus 2.

Tableau 1. Potentiels (volts) de pics de réduction de NiX_2 ($\approx 10^{-3}$ M) en présence de *t*-BuDAB en excès dans le DMF

	Cl^-	Br^-	I^-
$(E_p)_{c1}$	-0,45	-0,37	-0,48
$(E_p)_{c2}$	-0,66	-0,56	-0,62
$(E_p)_{a2}$	-0,54	-0,47	-0,46
$(E_p)_{a1}$	-0,34	-0,27	-0,27
$(E_p)_{c3}$	-1,56	-1,26	-1,35

Les phénomènes de réduction de NiX_2 en présence de DAB avec les différents halogénures: $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I présentent une unité de forme qui nous autorise à les traiter en bloc. Les valeurs effectives des potentiels diffèrent cependant et sont regroupées dans le Tableau 1.

Nature des espèces présentes en solution dans la diméthylformamide (DMF): Le spectre UV/VIS de NiBr_2 avec *t*-BuDAB dans la DMF est conforme à celui rapporté dans la littérature pour NiBr_2 (*t*-BuDAB) dans le CH_2Cl_2 [2]. Avec les autres halogénures et les autres DAB on obtient des spectres comparables. Les complexes $\text{NiX}_2(\text{DAB})$ ont été isolés et caractérisés par leur analyse élémentaire. La complexation intervient donc *via* l'équilibre (1).



Nos observations effectuées tant par spectrophotométrie UV/VIS que par voltampérométrie montrent que la complexation du Ni(II) dépend à la fois de la nature de l'halogénure et de celle du DAB. Le déplacement de l'équilibre (1) vers la droite augmente selon la séquence $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$. Par contre, si les halogénures sont remplacés par des anions peu complexants tels que ClO_4^- , BF_4^- ou PF_6^- , aucune complexation avec DAB n'a pu être détectée ni par spectrophotométrie UV-VIS ni par électrochimie.

Quant aux DAB, la complexation augmente selon la séquence $\text{R} = p\text{-tolyl} < p\text{-anisoyl} < o\text{-xylyl} < t\text{-Bu}$, ce qui correspond à l'évolution du potentiel de réduction ($(E_p)_c$) des DAB libres vers les valeurs négatives (-1,40, -1,47, -1,61 et -2,13 V respectivement).

Etude du processus de réduction des halogénures de Ni en présence de glyoxal-bis(*tert*-butylimine), *t*-BuDAB, dans le DMF. – En voltampérométrie à balayage linéaire on observe, d'une manière générale, deux pics cathodiques P_{c1} et P_{c2} et, après renversement du balayage de potentiel, deux pics anodiques P_{a1} et P_{a2} (Fig. 1). Le cycle correspond au processus 2.

Etude de la première réduction. La formation du premier pic, P_{c1} , est totalement irréversible. Sa hauteur évolue avec les concentrations de X^- et de *t*-BuDAB selon:

$$(i_p)_{c1} = a \log[t\text{-BuDAB}] + \log[\text{X}^-].$$

Elle atteint une valeur limite correspondant à l'échange de $1e^-$ par Ni(II) , valeur qui a été contrôlée par comparaison avec la réduction de $[\text{Ni}(\text{dppe})_2](\text{ClO}_4)_2$ [8]. Le potentiel de pic se déplace vers les valeurs négatives selon:

$$\frac{\Delta(E_p)_{c1}}{\Delta \log[\text{X}^-]} = -58 \text{ mV}$$

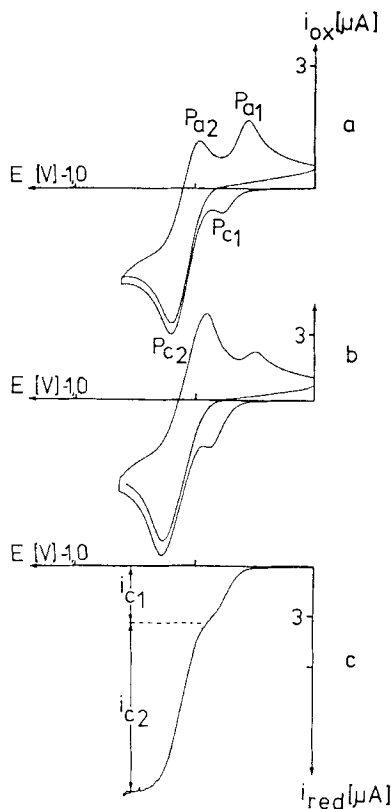


Fig. 1. Voltampérométrie à une électrode de carbone vitreux d'une solution de $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ $3,3 \cdot 10^{-3}$ M, $t\text{-BuDAB}$ 0.1 M, $(\text{NEt}_4)\text{Cl}$ 0.1 M dans le DMF. a) Vitesse de balayage $v = 100$ mV/s. b) Vitesse de balayage $v = 400$ mV/s. c) Sur électrode tournante.

mais ne varie pas avec $[t\text{-BuDAB}]$. Ce comportement est caractéristique d'une réduction monoélectronique avec libération d'un équivalent de X^- complexé, par exemple



Etude de la seconde réduction. La réduction correspondant P_{c2} provient d'une transition $\text{Ni(I)}\text{--Ni(O)}$. Le couple $\text{P}_{c2}/\text{P}_{a2}$ apparaît quasi-réversible. Cependant la transition $\text{Ni(I)}\text{--Ni(O)}$ est très sensible à la concentration et à la nature de l'halogénure: les rapports $(i_p)_{a2}/(i_p)_{a1}$ et $(i_p)_{c2}/(i_p)_{c1}$ augmentent avec la concentration de X^- et selon $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$. De plus l'augmentation de la vitesse de balayage provoque la disparition du pic P_{a1} au profit du pic P_{a2} (Fig. 1a, b).

On interprète ces observations de la manière suivante: la réduction correspondant à P_{c2} produit un Ni(O) transitoire oxydable (pic P_{a2}), qui évolue par libération d'un halogénure vers un Ni(O) stable et oxydable (pic P_{a1}). A l'appui de cette interprétation on observe qu'une forte concentration de $t\text{-BuDAB}$ fait croître le pic P_{a1} au détriment du pic P_{a2} en favorisant la substitution de l'halogénure.

Evolution des voltampérogrammes lors de balayages cycliques. Dès le second balayage, on observe la disparition complète du pic P_{c1} (Fig. 1a et 1b). La réoxydation à $(E_p)_{a1}$ fournit donc une espèce différente de celle présente en solution et qui masque la surface de

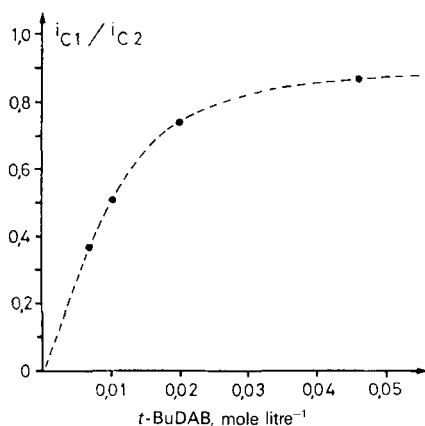


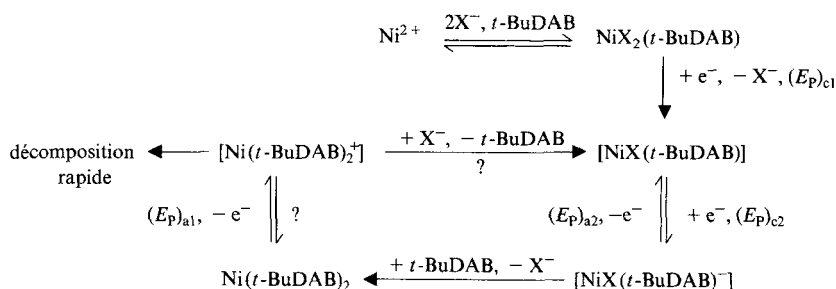
Fig. 2. i_{c1}/i_{c2} (v. Fig. 1) en fonction de la concentration de *t*-BuDAB dans le DMF. $[\text{NiCl}_2] = 3,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[(\text{NBu}_4)\text{BF}_4] = 0.1 \text{ M}$.

l'électrode au cours des cycles ultérieurs. Si la vitesse de balayage est suffisamment élevée ($v \geq 500 \text{ mV/s}$), on observe la réversibilité de l'oxydation à $(E_p)_{a1}$ pour donner une espèce transitoire très instable.

Voltampérométrie sur électrode tournante. On observe deux vagues de réduction (Fig. 1c) correspondant à P_{c1} et P_{c2} et qui évoluent de la même manière que ceux-ci en fonction de $[t\text{-BuDAB}]$ et de $[X^-]$. Dans le cas du chlorure on a vérifié qu'à grande concentration de *t*-BuDAB on s'approche bien du cas limite de deux vagues monoélectroniques de hauteurs égales (Fig. 2).

Etude par électrolyse à potentiel contrôlé. Si la réduction à $(E_p)_{c1}$ n'est pas possible, vu les faibles valeurs de courant enregistrées, une électrolyse exhaustive conduite à $(E_p)_{c2}$ fournit un bilan coulométrique de $2F/\text{Ni}$. Le produit de la réduction a été identifié par spectrophotométrie UV/VIS [3] comme étant le complexe $\text{Ni}(t\text{-BuDAB})_2$. Il présente une vague d'oxydation à $1e^-$ sur électrode tournante qui correspond bien à P_{a1} . Par voltampérométrie cyclique, on observe d'ailleurs bien ce pic, et son produit d'oxydation est réductible partiellement à $(E_p)_{c2}$ à condition qu'un halogénure soit présent en excès dans le milieu. Un échantillon authentique de $\text{Ni}(t\text{-BuDAB})_2$ cristallisé et remis en solution dans le DMF, sans halogénure mais avec NBu_4BF_4 comme électrolyte support, ne montre que le pic P_{a1} .

Tableau 2. Mécanisme proposé pour la formation de $\text{Ni}(t\text{-BuDAB})_2$ par réduction électrochimique

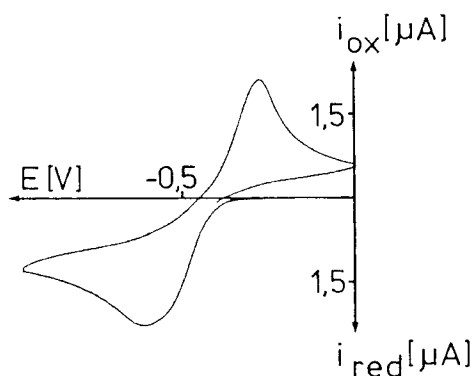


[.....] espèce transitoire non identifiée.

$(E_p)_{a1}$, $(E_p)_{a2}$, $(E_p)_{c1}$, $(E_p)_{c2}$ potentiels de pic selon Fig. 1a.

Mécanisme proposé. Si l'on fait abstraction des interactions des espèces avec le solvant l'ensemble des résultats est en accord avec le mécanisme représenté dans le *Tableau 2*.

Comparaison entre les phénomènes observés avec différents DAB et différents halogénures. L'équilibre (1) est déplacé vers la droite avec *t*-BuDAB mais plutôt vers la gauche avec les DAB aromatiques. De ce fait les phénomènes observés en voltampérométrie sont moins tranchés qu'avec *t*-BuDAB. On n'observe plus que le pic de réduction correspondant à $(E_p)_{c2}$ et la réoxydation correspondant à $(E_p)_{a1}$ (*Fig. 3* et *Tableau 3*) identifiés grâce à différents échantillons cristallins de $Ni(DAB)_2$. Dans tous les cas la réduction au potentiel $(E_p)_{c2}$ produit $Ni(DAB)_2$ en solution que l'on identifie par spectrophotométrie UV/VIS [3].



*Fig. 3. Voltampérométrie cyclique à une électrode de carbone vitreux d'une solution de $NiBr_2(DME)$ $3,5 \cdot 10^{-3} M$, *p*-anisoyl (DAB) $0,1 M$ (NBu_4) Br $0,1 M$ dans le DMF (vitesse de balayage $v = 100$ mV/s).*

Tableau 3. Potentiels (volts) de pic de réduction de $NiBr_2(DME)$ en présence de R (DAB)

R (DAB)	<i>t</i> -Bu (DAB)	<i>o</i> -Xylyl (DAB)	<i>p</i> -Anisoyl (DAB)	<i>p</i> -Tolyl (DAB)
$(E_p)_{c1}$	- 0,37	—	—	—
$(E_p)_{c2}$	- 0,56	- 0,87	- 0,44	0,50
$(E_p)_{a2}$	- 0,47	—	—	—
$(E_p)_{a1}$	- 0,27	- 0,03	- 0,15	- 0,16

Vu les potentiels des transitions $Ni(O)-Ni(I)$ et $Ni(I)-Ni(II)$ une réaction $Ni(O) + Ni(II) \rightarrow 2Ni(I)$ est possible et a déjà été décrite dans un cas analogue à celui de *t*-BuDAB [2]. L'existence d'une telle réaction favorise un effet catalytique au niveau de la réduction $Ni(I)-Ni(O)$ responsable de la différence de hauteur entre P_{c1} et P_{c2} . Le complexe de $Ni(I)$ ne semble avoir une stabilité raisonnable que pour $R = t$ -Bu et pour $X = Cl$ et Br. Une explication possible est la formation d'une espèce dimère $[NiX(t-BuDAB)]_2$ avec atomes d'halogènes pontants, la tendance à former des ponts étant plus grande pour $X = Cl$ ou Br que pour I. A l'appui de cette remarque notons que le seul complexe de $Ni(I)$ rapporté avec des ligands de cette série possède bien une telle structure dimère [2].

Synthèses électrochimiques. – D'après l'étude électrochimique on choisit la valeur du potentiel appliqué, en l'occurrence $(E_p)_{c2}$ (*Tableau 3*). On utilise comme source de nickel un complexe anhydre et très soluble dans les solvants organiques, $NiBr_2(DME)$ [5]. On

Tableau 4. Synthèse des différents complexes $Ni(DAB)_2$

R	aspect	Spectre UV/VIS		E_{red} (volts)	i_{max} (mA)	Rendement à 2 F/Ni
		$\lambda = nm,$	$\epsilon = M^{-1} cm^{-1}$			
<i>t</i> -Bu	Cristaux verts	$\lambda_1 = 685$	$\lambda_2 = 476$	– 0,7	70	20 %
	brillants	$\epsilon_1 = 250$	$\epsilon_2 = 5050$			
<i>o</i> -Xylyl	Cristaux verts	$\lambda_1 = 735$	$\lambda_2 = 483$	– 0,9	50	20 %
	brillants	$\epsilon_1 = 4050$	$\epsilon_2 = 5200$			
<i>p</i> -Tolyl	Cristaux brillants	$\lambda_1 = 738$	$\lambda_2 = 535$	– 1,0	50	15 %
	brun-rouge	$\epsilon_1 = 350$	$\epsilon_2 = 4000$			
<i>p</i> -Anisoyl	Cristaux bruns	$\lambda_1 = 746$	$\lambda_2 = 568$	– 1,0	50	80 %
		$\epsilon_1 = 236000$	$\epsilon_2 = 1000$			

travaille à forte concentration de nickel ($\approx 10^{-1}M$) pour éviter l'emploi d'un sel de fond difficile à séparer du produit. L'électrolyse est conduite en compartiments séparés, dans le DMF, avec comme électrode de travail une toile de carbone ou de métal inattaquable (Au ou Pt) et comme électrode auxiliaire une plaque de nickel. Après réduction le solvant est évaporé sous vide et le résidu est cristallisé dans l'hexane. La composition du produit est alors vérifiée par l'analyse de son contenu en nickel, soit par titrage à l'EDTA, soit par absorption atomique.

Toutes les opérations doivent être effectuées sous atmosphère inerte vu la sensibilité des espèces manipulées vis-à-vis de l'oxygène ou de l'humidité de l'air. Les résultats sont regroupés dans le *Tableau 4*.

Conclusion. – Les résultats montrent que l'électrochimie est une méthode intéressante de synthèse de composés pourtant assez délicats à manipuler. Les rendements obtenus suggèrent cependant une utilisation assez médiocre de l'électricité engagée dans la synthèse. Des études préliminaires montrent que l'extension de cette méthode à des complexes de DAB avec d'autres métaux (avec par exemple CoX_2 , FeX_2 , CrX_2 ...) semble riche de promesses pour l'électrosynthèse.

Partie expérimentale. – Tous les réactifs chimiques utilisés sont de provenance *Fluka AG* et de qualité *puriss.p.a.* Les DAB sont préparés par condensation entre le glyoxal 40 % aqueux et l'amine appropriée comme spécifié dans la littérature [2] [3] [6]. La DMF est purifiée selon le procédé recommandé dans [7]. L'hexane est distillé sous Ar et sur $LiAlH_4$ juste avant utilisation. Le sel de fond utilisé pour l'étude électrochimique, NBu_4BF_4 , est préparé par addition de HBf_4 à une solution aqueuse de NBu_4OH à 40 % et recristallisé plusieurs fois dans le *t*-BuOH.

Les complexes $NiX_2(DME)$ sont préparés selon [5]. Les complexes $NiX_2(DAB)$ (*t*-BuDAB: $X = Cl, Br, I$; *o*-xylyl(DAB): $X = Cl, Br$; *p*-tolyl(DAB), *p*-anisoyl(DAB): $X = Br$) sont préparés par addition sous atmosphère inerte, d'une solution de DAB dans le toluène à une solution méthanolique du sel de nickel approprié. Après réaction au reflux, le MeOH et l'eau éventuellement présente dans la solution sont évacués par distillation. La solution est alors concentrée par évaporation de manière à obtenir un précipité qui est lavé au toluène puis séché.

Les études électrochimiques sont effectuées à l'aide d'un montage classique à trois électrodes. Tous les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturé aqueux séparée du milieu par un pont contenant une solution identique à celle du compartiment de travail. L'électrode de travail est une EDI *Tacussel* munie d'un disque de carbone vitreux de 3 mm de diamètre.

L'appareillage électronique comprend: un polarecord *Metrohm E506*, un générateur de signaux *Metrohm E612*, un enregistreur *Hewlett-Packard XY 7044A*, un potentiostat *Amel 550* et un intégrateur *Amel 721*.

Ce travail a été soutenu par le *Fonds national suisse de la recherche scientifique* (projet No.2.427-0.82).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Lehmkuhl, *Synthesis* **1973**, 377.
- [2] H. tom Dieck, M. Svoboda, J. Kopf, *Z. Naturforsch., B* **1978**, 33, 1381.
- [3] M. Svoboda, H. tom Dieck, C. Krüger, Y.H. Tsay, *Z. Naturforsch., B* **1981**, 36, 814; H. tom Dieck, M. Svoboda, T. Greiser, *ibid.* **1981**, 36, 823.
- [4] G. Bontempelli, F. Magno, G. Schiavon, B. Corain, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2579.
- [5] L.G.L. Ward, *Inorg. Synth.*, Vol. XIII, 154 (1972).
- [6] J.M. Kliegman, R.K. Barnes, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3140.
- [7] L.R. Faulkner, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6284.
- [8] M. Martelli, G. Pilloni, G. Zotti, S. Daolio, *Inorg. Chem. Acta* **1974**, 11, 155.