

Preliminary communication

ELEKTROCHEMIE VON ÜBERGANGSMETALL- π -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.

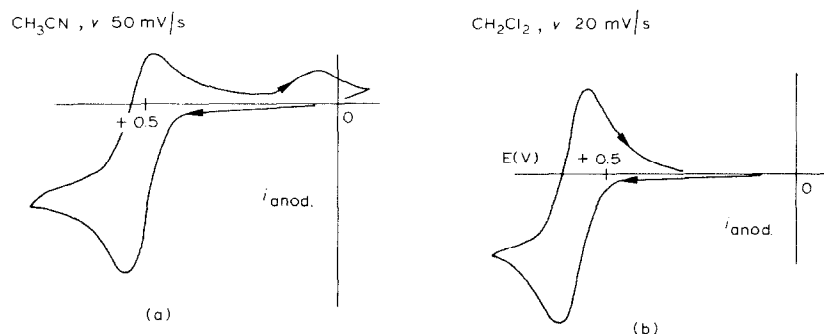


Fig. 1 (a). Cyclisches Voltammogramm von $Ru(C_5Me_5)_2$ in Acetonitril (Pt-Elektrode, v 50 mV/s). (b) Cyclisches Voltammogramm von $Ru(C_5Me_5)_2$ in Methylenchlorid (v 20 mV/s).

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. Kalomelelekt., $+0.54 V$ 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 AgBF_4 in CH_2Cl_2 und lieferte eine bräunlichrote Kationenlösung (λ_{max} 500 nm, ϵ_{max} 730 l mol⁻¹ cm⁻¹), die unterhalb Raumtemperatur über einige Stunden beständig ist. Das Kation $[\text{I}]^+$ wurde durch sein ESR-Spektrum in gefrorenem CH_2Cl_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 -Faktoren > 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 (ν 9.267 GHz, Feldmodulation 1.25 G_{pp}).

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. Perticci, 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.