Elektrochemische Synthesen, II [1]

Theoretische Aspekte der elektrochemischen Synthese von Komplexen

Electrochemical Syntheses, II [1]

Theoretical Aspects of the Electrochemical Synthesis of Complexes

Joseph Grobe*, Michael Keil, Bernd Schneider und Heinz Zimmermann

Eduard Zintl-Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. H. Behrens zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **35b**, 428–432 (1980); eingegangen am 17. Dezember 1979

Electrochemical Synthesis, Metal Complexes, Low Oxidation States

A theoretical model for the electrochemical synthesis of transition metal complexes in low oxidation states has been developed on the basis of Pearson's HSAB concept. A MO description is used to discuss the important practical implications of the model.

Wegen der geringen Reaktivität der Übergangsmetalle gelingen unter den üblichen Laborbedingungen nur ganz wenige Synthesen metallorganischer Verbindungen auf direktem Weg, z.B. die Bildung von Tetracarbonylnickel oder Pentacarbonylisen aus den feinverteilten Metallen und Kohlenmonoxid. In der Regel sind Umwege über reaktive Verbindungen der Übergangsmetalle einzuschlagen.

Im Verlauf der letzten 10 Jahre ist neben die Routinesynthese ein neues präparatives Verfahren getreten: die Reaktion von Metallatomen mit geeigneten Substraten [2]. Die Metalle werden durch Energiezufuhr (thermisch, durch Elektronenbeschuss oder durch Laserstrahlen) im Hochvakuum in eine inerte Matrix (Kohlenwasserstoffe oder Edelgase) hinein verdampft und reagieren beim Aufschmelzen mit dem in der Matrix gelösten oder nachträglich eingebrachten Partner. Das Verfahren ist schematisch in Abb. 1 wiedergegeben. Ausge-

nutzt wird die hohe Reaktivität der elektronisch ungesättigten Metallatome. Die Kombination der Atome mit geeigneten Liganden oder Reaktionspartnern erfolgt schon bei sehr tiefen Temperaturen, so daß u.a. Verbindungen gebildet und spektroskopisch untersucht werden können, die bei Raumtemperatur nicht existieren, allerdings für die Klärung von Bindungsfragen von großer Bedeutung sind, z.B. $\text{Ni}(\text{N}_2)_4$ oder $\text{Cu}_2(\text{CO})_6$ [3, 4].

Da die Metallatom-Synthese in der Regel nur mäßige Ausbeuten liefert, haben wir uns seit einigen Jahren mit der Entwicklung eines alternativen elektrochemischen Darstellungsverfahrens beschäftigt. Analoge Untersuchungen mit anderer Zielsetzung sind vor kurzem bekannt geworden [5–7]. Als Grundlage für eine Serie experimenteller Arbeiten werden hier die theoretischen Aspekte vorgestellt und diskutiert.

1. Komplexe als matrixisolierte Metallzentren

Seit langem ist bekannt, daß sich Metallionen in Komplexen chemisch oder elektrochemisch reduzieren oder oxidieren lassen, ohne daß sich Art und Zahl der Liganden ändern [8]. Allerdings können elektronisch bedingte Strukturänderungen auftreten, z.B. bei der Reduktion von $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ zu $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [9]. Auf der Metallabscheidung aus der Koordinationssphäre geeigneter Liganden beruhen praktisch alle Verfahren der elektrochemischen Oberflächenbeschichtung [10].

Die Anwendbarkeit der elektrochemischen Oxidation oder Reduktion zur Synthese von Komplexverbindungen basiert auf der Tatsache, daß Elek-

Abb. 1. Schematische Darstellung des Verfahrens der Metallatom-Synthese.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Grobe.
0340-5087/80/0400-0428/\$ 01.00/0

tronen durch die Ligandenhülle hindurchtunneln können [11], die Ligandensphäre also im ersten Schritt der Umsetzung nicht tangiert ist. Wenn es gelingt, im Anschluß an den Redox-Prozeß eine Ligandensubstitution durchzuführen oder gar durch den Wechsel der Oxidationsstufe zu provozieren, so ist damit ein Syntheseverfahren großer Variationsbreite erschlossen. Als Alternative zu der in Abb. 1 schematisch skizzierten Metallatom-Synthese bietet sich daher der in Gl. (1) beschriebene Syntheseweg an:

Als Voraussetzungen für dieses Verfahren sind zu nennen:

1. Die Reduktion oder Oxidation des Metallzentrums erfolgt kontrolliert und möglichst quantitativ,
2. die Anpassung der „Liganden-Matrix“ an das reduzierte oder oxidierte Zentralatom, d.h. der Austausch von $\text{L}^{(m)}$ gegen $\text{L}^{(n)}$ erfolgt genügend rasch,
3. die Rückreaktion ist weitgehend ausgeschlossen.

Die erstgenannte Voraussetzung läßt sich ohne Zweifel am besten auf elektrochemischem Wege erfüllen.

Für die von uns untersuchte Verbindungsklasse der Metallocarbonyle und Carbonylderivate stellt dieses Verfahren eine Variante der „Reduktiven Carbonylierung“ dar. Die prinzipiellen Vorteile der elektrochemischen Synthese gegenüber den chemischen Reduktionsverfahren liegen auf der Hand:

a) Die unter milden Bedingungen ablaufende Reduktion bzw. Oxidation kann durch Einstellung der elektrischen Parameter stufenweise erfolgen, so daß für den Ligandenaustausch bestimmte Oxidationsstufen vorgegeben werden können.

b) Den einzelnen Reduktions- oder Oxidations-schritten, deren Geschwindigkeit zur Strommenge ($I \cdot t$) proportional ist, folgt bei entsprechendem Ligandenangebot der Austausch. Dadurch kann die Koordinationssphäre sukzessive den neuen elektronischen Möglichkeiten des Zentralatoms angepaßt werden; M^{n+} wird in einer Umhüllung von Liganden erreicht und stabilisiert.

c) Das Angebot an Liganden und die Reaktionsbedingungen (T, P, Stromdichte, Leitsalz, Lösungsmittel) lassen sich in weiten Grenzen variieren; dadurch ist grundsätzlich eine Optimierung der Synthesen möglich.

2. Das Prinzip:

„Hard and hard and soft and soft flock together“ [12]

Die besonderen Möglichkeiten des elektrochemischen Verfahrens werden auf der Basis des Säure-Base-Konzepts von Pearson verständlich, nach dem die Kombinationen harte Säure mit harter Base und weiche Säure mit weicher Base besonders begünstigt sind. Bei der stufenweisen Reduktion eines Metallkations M^{m+} wird, wie in Abb. 2 schematisch gezeigt, das Metallzentrum zunehmend größer und weicher. Damit steigt die Tendenz zum Austausch harter Liganden oder Lösungsmittelmoleküle gegen weichere Partner an. Thermodynamisch betrachtet, sollte sich bei einem Angebot verschiedener Liganden für jede Oxidationsstufe des Zentralatoms die Ligandensphäre größter Stabilität einstellen. In

Abb. 2. Radius von Metallionen M^{m+} als Funktion der Ladung m und Zuordnung geeigneter Liganden nach dem HSAB-Prinzip von Pearson [12].

Abb. 2 sind nach diesem Prinzip den verschiedenen Oxidationsstufen des Metalls zur Stabilisierung geeignete Liganden zugeordnet. Substitutionsinerte Komplexe werden durch Redox-Prozesse kinetisch labilisiert, so daß die thermodynamisch günstigste Kombination elektrochemisch leichter realisiert werden kann als bei reinen Substitutionsreaktionen.

Noch detaillierter lassen sich die Möglichkeiten der elektrochemischen Synthese auf der Grundlage der heutigen Vorstellungen über die Metall-Ligand-Bindung abschätzen.

3. MO-Betrachtung:

Die M–L-Bindung als Funktion der Säure/Base-Qualität der Bindungspartner (Abb. 3)

Abb. 3. Die M–L-Bindung als Funktion der Säure/Base-Qualität der Bindungspartner: MO-Modell.

a) L als σ -Donorligand; a + b) L als σ - und π -Donor.
c) L als σ -Donor und π -Akzeptor; d) L als $(\sigma + \pi)$ -Donor und π -Akzeptor; e) L als σ - und π -Akzeptor.

Die nachfolgend beschriebenen Vorstellungen gehen von der Annahme aus, daß sich das Bindungsmodell für die Metall-Kohlenstoff-Bindung in Metallcarbonylen unter bestimmten Voraussetzungen generell auf M–L-Verbindungen übertragen läßt.

Um die Konsequenzen dieses Modells zu verdeutlichen, sei hier die M–L-Bindung für den allgemeinen Fall diskutiert, daß L σ - und π -Wechselwirkungen mit dem Zentralatom eingehen kann. Der Einfachheit halber wird die Diskussion für den Fall oktaedrischer Komplexe geführt; die möglichen Einzeleffekte und ihre Voraussetzungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

a) L als reiner σ -Donorligand, z.B. NH_3 , NR_3

Die Bildung der M–L-Bindungen setzt auf der Seite des Metalls unbesetzte σ -Hybridorbitale voraus (d^2sp^3 oder sp^3d^2). Bedingung für die Realisierung

stabiler Kombinationen ist eine mittlere bis hohe Oxidationsstufe des Metallzentrums; dadurch wird ein Ausgleich der Ladungsdichte zwischen M^{n+} und L erreicht. L fungiert als harte σ -Base, M^{n+} als harte σ -Säure.

b) L als σ - und π -Donorligand, z.B. OH_2 , OR^- , OH^- , NR_2^- , O^{2-}

Beide bindenden Wechselwirkungen übertragen Elektronendichte von L auf das Metallzentrum M. Dieses sollte deshalb über freie σ - und π -Orbitale verfügen. Für die σ -Bindung kommen wie unter a) Hybridorbitale vom Typ d^2sp^3 bzw. sp^3d^2 in Frage; die π -Donorbindung setzt bei oktaedrischer Symmetrie freie t_{2g} -Orbitale voraus. Günstige Bedingungen bieten daher hochgeladene Zentralatome. L wirkt als harte $(\sigma + \pi)$ -Base, M^{n+} als hartes $(\sigma + \pi)$ -Säurezentrum.

c) L als σ -Donor- und π -Akzeptorligand, z.B. CO , NO^+ , CN^- , ER_3 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$)

Dieser Bindungstyp fordert für L ein freies Elektronenpaar für die σ -Donor- und unbesetzte d- oder π^* -Orbitale für die π -Rückbindung. Bedingungen auf der Seite des Partners M sind freie σ -Hybridorbitale (z.B. d^2sp^3) und besetzte t_{2g} -Orbitale für die π -Wechselwirkung. L ist eine weiche σ -Base und π -Säure; M sollte daher eine weiche σ -Säure und π -Base, d.h. ein Metallzentrum mit niedriger Oxidationsstufe sein.

d) L als $(\sigma + \pi)$ -Donor- und π -Akzeptorligand, z.B. Hal^- , $\text{E}'\text{R}^-$ ($\text{E}' = \text{S}, \text{Se}$), ER_2^- ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$)

Das Ausmaß der beiden einander entgegengerichteten π -Wechselwirkungen ist eng verknüpft mit der Zahl der d-Elektronen des Metallzentrums. Voraussetzung auf der Seite des Liganden ist das Vorhandensein von zwei freien Elektronenpaaren für die σ -Donor- und die π -Donorbindung und freier d- oder π^* -Orbitale für die π -Rückbindung. Das Metallatom muß über unbesetzte σ -Hybridorbitale und partiell besetzte t_{2g} -Orbitale für die beiden möglichen π -Wechselwirkungen verfügen.

Für die Besetzung t_{2g}^0 erlangt die π -Donorbindung $\text{L} \rightarrow \text{M}$ Bedeutung; bei einer t_{2g}^6 -Konfiguration scheidet die π -Donor-Wechselwirkung aus, dafür herrschen günstige Bedingungen für die π -Rückbindung $\text{M} \rightarrow \text{L}$. L ist eine $(\sigma + \pi)$ -Base mittlerer Härte und eine π -Säure mittlerer Härte; M sollte

dann eine $(\sigma+\pi)$ -Säure und eine π -Base mittlerer Härte sein.

e) *L* als σ - und π -Akzeptorligand

Zur Realisierung dieser Verknüpfung muß das Metall über eine große Zahl von d-Elektronen (d^8 oder d^{10}) verfügen. *L* benötigt für die σ -Bindung entweder ein Elektronensextett (z. B. BX_3 , AlX_3) oder unbesetzte symmetriegerechte σ -Hybridorbitale; für die π -Rückbindung sind auf der Seite des Metalls t_{2g} -Elektronen, auf der Seite des Liganden $d\pi$ - oder π^* -Orbitale erforderlich. Die Ladungsübertragung häuft Elektronen am Ligandenatom an, von denen es durch Positivierung (echte L^+ -Ladung oder negative Substituenten) weitgehend befreit werden muß. *L* ist nach Möglichkeit eine weiche $(\sigma+\pi)$ -Säure, *M* eine weiche $(\sigma+\pi)$ -Base.

Bei der vorstehenden Diskussion der Bindungsmöglichkeiten bleiben Einflüsse von Substituenten *R* am Ligandenatom und von anderen Liganden *L'* zunächst unberücksichtigt. Sie können im konkreten Einzelfall in ganz analoger Weise behandelt werden, so daß sich ein zwar qualitatives, für die Syntheseplanung auf elektrochemischem Wege jedoch ausreichend detailliertes Bild für die Auswahl der experimentellen Parameter ableiten läßt.

4. Syntheseprinzipien

An dieser Stelle seien ohne weitere Detailbeschreibung und Diskussion die von uns verwendeten Syntheseprinzipien wiedergegeben:

a) Reduktion des Metallzentrums eines Komplexes in Gegenwart von Liganden, die nach den oben diskutierten Aspekten ausgewählt werden. Schematisch ist dieses Prinzip für den Fall der elektrochemischen „Reduktiven Carbonylierung“ in Gl. (2) beschrieben; hier liegen inzwischen auch praktische Erfahrungen vor [1, 13–15].

b) Elektrochemische Auflösung einer Metallanode in einem solvatisierenden Lösungsmittel und kathodische Reduktion in Gegenwart geeigneter Liganden gemäß Gl. (3)

c) Elektrochemische Reduktion oder Oxidation von Komplexen der Oxidationsstufe *O*, gefolgt von raschem Ligandenaustausch und Rückbildung der Oxidationsstufe *O*, gemäß Gl. (4).

Auf diesem Weg wird unter milden Bedingungen und mit hoher Selektivität die Substitution von CO durch *L* ermöglicht, die thermisch bei extremen Bedingungen weniger selektiv verläuft.

5. Anwendungsbereiche der elektrochemischen Synthese

Als Orientierungsschema für die in weiteren Arbeiten zu beschreibende präparative Nutzung der oben angegebenen Syntheseprinzipien wird in Abb. 4 ein Überblick über die von uns untersuchten Synthesen gegeben. Als Ordnungsprinzip wird der d-Block des Periodensystems zugrundegelegt. In den Kästchen mit den Elementsymbolen ist durch verschieden markierte Segmente kenntlich gemacht, welche Synthesevariante erprobt wurde.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Ausgangsmaterial	Produkt
□ lösl. Komplex	○ Metallcarbonyl
■ Metallanode	⊗ Carbonylmetallat
■ Metallcarbonyl	● Carbonylderivat

Abb. 4. Überblick über die von uns durchgeführten elektrochemischen Synthesen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

- [1] Mitteilung I: J. Grobe, J. Kaufmann u. F. Kober, *Z. Naturforsch.* **28b**, 691 (1973).
- [2] P. L. Timms, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **14**, 121 (1972).
- [3] H. Huber, E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 332 (1973).
- [4] H. Huber, E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2097 (1975).
- [5] H. Lehmkuhl u. W. Eisenbach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 672.
- [6] J. J. Habeeb, D. G. Tuck u. F. H. Walters, *J. Coord. Chem.* **8**, 27 (1978).
- [7] H. Lehmkuhl u. W. Leuchte, *J. Organomet. Chem.* **23**, C 30 (1970); H. Lehmkuhl u. K. Mehler, *J. Organomet. Chem.* **25**, C 44 (1970).
- [8] J. W. Eastes u. W. M. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1187 (1942); D. de Montauzon, R. Poilblanc, P. Lemoine u. M. Gross, *Electrochim. Acta* **23**, 1247 (1978).
- [9] E. A. Heintz, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **21**, 262 (1961).
- [10] Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 3. Auflage, 7. Band, S. 790ff., Verlag Urban Schwarzenberg, München–Berlin 1956.
- [11] K. Wieghardt, *Chemie in unserer Zeit* **13**, 118 (1979).
- [12] R. G. Pearson, *Science* **151**, 172 (1966); *J. Chem. Educ.* **45**, 581, 643 (1968).
- [13] R. Ercoli, M. Guainazzi u. G. Silvestri, *Chem. Commun.* **1967**, 927.
- [14] M. Guainazzi, G. Silvestri, S. Gambino u. G. Filardo, *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 927.
- [15] G. Silvestri, S. Gambino, M. Guainazzi u. R. Ercoli, *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 2558.