

ELEKTROCHEMIE DER σ -PHENYLCHROM(III)-BIS(1,3-DIKETONAT)-KOMPLEXE

A. RUSINA, A.A. VLČEK *

J. Heyrovský-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, 118 40 Prag 1, Vlašská 9 (ČSSR)

und K. SCHMIEDEKNECHT

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, 69 Jena, August-Bebel-Str. 6-8 (DDR)

(Eingegangen den 29. November 1979)

Summary

Bis(1,3-diketonato) σ -phenylchromium(III) tetrahydrofuranates have been investigated polarographically in anhydrous THF. The redox properties of the complexes and the influence of the exospheric substituents of the 1,3-diketonato ligands upon the electron density of the central atom are discussed.

Zusammenfassung

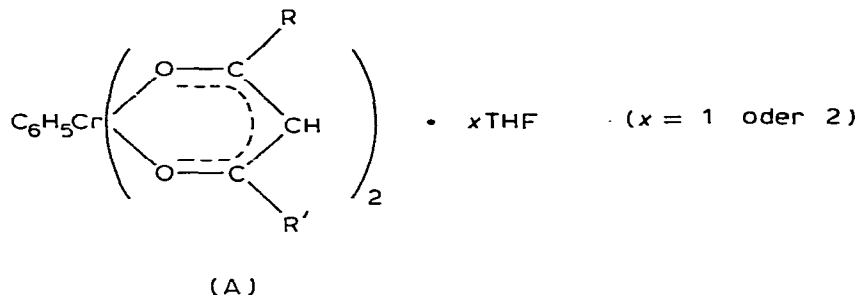
σ -Phenylchrom(III)-bis(1,3-diketonat)-tetrahydrofuranate wurden in wasserfreiem THF polarographisch untersucht. Die Redox Eigenschaften der Komplexe sowie der Einfluss der exosphärischen Substituenten der 1,3-Diketonatliganden auf die Elektronendichte des Zentralatoms werden diskutiert.

Einführung

Mischungen von Übergangsmetallacetylacetonaten $M(acac)_n$ mit Organometallverbindungen des Aluminiums werden häufig als Katalysatoren für die Polymerisation oder Cyclooligomerisierung von Olefinen oder Diolefinen eingesetzt [1–4].

Als Zwischenstufen im Reaktionsgemisch werden in der Regel Organometallacetylacetonate vermutet, die entweder als solche katalytisch aktiv sein sollen oder der reduktiven Eliminierung der Organogruppen unterliegen, wobei es zur Bildung von Verbindungen mit den Metallen in niederen Oxidationsstufen kommen kann (z.B. 4). Derartige Organometallacetylacetonate des allgemeinen

Typs $R_xM(acac)_y(PR'_3)_z$ wurden beispielsweise von Eisen, Cobalt und Nickel in Gegenwart stabilisierender Phosphinliganden auch in Substanz isoliert [5–11]. Von Chrom waren solche Verbindungen bisher nur als instabile Zwischenstufen in Reaktionsmischungen vermutet aber nicht isoliert worden [2,12,13]. Erst vor kurzem gelang es einem von uns durch Umsetzung von $Cr(C_6H_5)_3 \cdot 3 THF$ mit sieben verschiedenen, unterschiedlich substituierten 1,3-Diketonen $RCOCH_2COR'$ im Verhältnis 1/2 in Tetrahydrofuran eine Reihe von Monophenylchrom(III)-bis(1,3-diketonat)-tetrahydrofuranaten des Typs A in kristalliner Form darzustellen und zu charakterisieren [14].

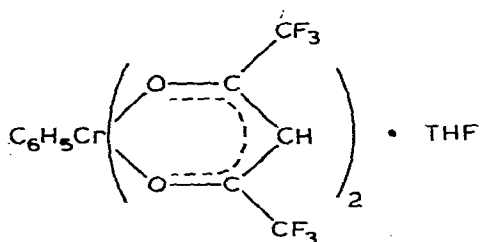
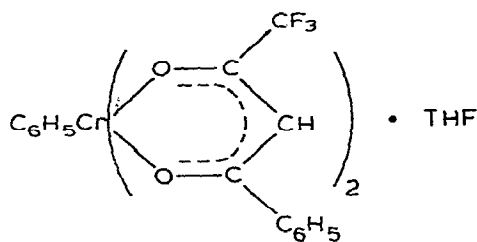
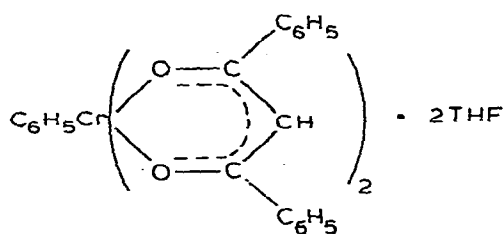
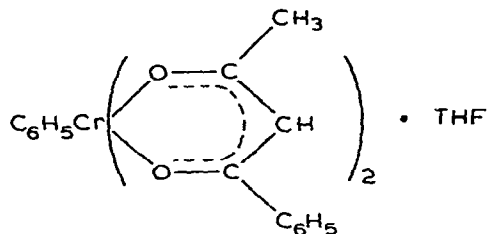
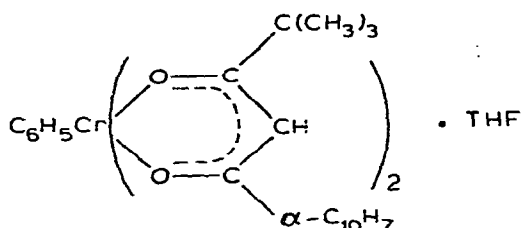
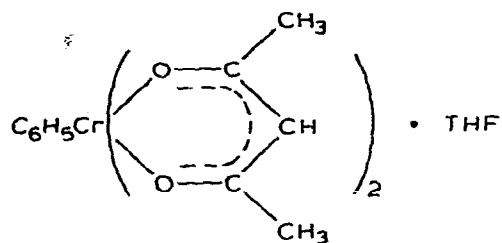
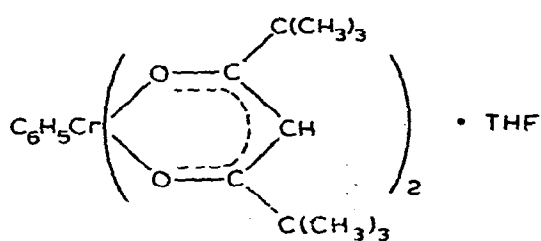


Die Substanzen sind thermisch relativ stabil. Die genauere Untersuchung durch DTA- und TG-Messungen zeigte aber einen grossen Einfluss der Substituenten R und R' an den 1,3-Diketonatliganden auf die Thermostabilität der Chromkomplexe. Die thermische Zersetzung verläuft unter Abspaltung von THF und der am Chrom σ -gebundenen Phenylgruppe, wobei die Zersetzungstemperaturen von der Art der Substituenten R und R' der 1,3-Diketonatliganden abhängen. Mit elektronendrückenden Substituenten R und R' liegen die Zersetzungstemperaturen niedriger als mit elektronenziehenden Substituenten, was auf die Bedeutung der Elektronendichte am Zentralatom auf die Thermostabilität dieser Verbindungen hinweist.

Um weitere Informationen über diese Elektronendichte zu erhalten, haben wir die Redox Eigenschaften dieser Chromverbindungsreihe polarographisch untersucht. Dabei wollten wir auch die mögliche Existenz entsprechender Verbindungen in niederen Oxidationsstufen überprüfen.

Experimenteller Teil

In dieser Arbeit wurden die σ -Phenylchrom(III)-bis(1,3-diketonat)-tetrahydrofuranate I–VII elektrochemisch untersucht. Für die polarographischen Untersuchungen wurde Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel verwendet, in welchem die Substanzen auch präpariert wurden. Das THF wurde von Sauerstoff und Wasser durch Destillation über Benzophenonnatrium unter Argonatmosphäre befreit. Als Leitsalz diente trockenes Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat. Die polarographierten Lösungen (0.1 molar $n-Bu_4NPF_6$; die Depolarisatorkonzentration war in der Grössenordnung von 10^{-3} molar) wurden unter strengem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Argonatmosphäre hergestellt und vermessen. Kriterium für streng anaerobe Arbeitsweise war die Abwesenheit der Sauerstoffwelle in den Polaro-



grammen der Grundelektrolytlösungen (die Sauerstoffkonzentration niedriger als 5×10^{-6} molar).

Die Untersuchungen wurden mit dem Polarograph "LP 7" (Laboratorní přístroje Praha) gekoppelt mit dem automatischen *iR*-Kompensator "Metrohm E 446" (Herrisau, Schweiz) durchgeführt. Die Reversibilität der Elektrodenprozesse und die chemische Stabilität der Produkte wurde mit Hilfe des Kalousek-Umschalters [15] überprüft. Als Bezugslektrode im Dreielektrodensystem

wurde eine wässrige gesättigte Kalomelelektrode verwendet. Diese war mit einem eingeschmolzenen Graphitstab verschlossen und wurde so über eine mit THF-Grundelektrolytlösung gefüllte Frittenbrücke mit der Messzelle verbunden. Als Arbeitselektrode wurde die Quecksilbertropfelektrode verwendet, deren Tropfzeit durch mechanisches Abreissen des Tropfens reguliert wurde.

Als Bezugsion zum Ausschluss des Diffusionspotentials wurde das Di-diphenyl-chrom(I)-kation verwendet [16], das als Jodid eingewogen wurde. Dieses Kation diente gleichzeitig als Vergleichsubstanz für die Bestimmung der Elektronenzahl n und auch zur Überprüfung des Ausmasses der Eliminierung des Potentialabfalls iR durch automatische iR -Kompensation, was für die korrekte logarithmische Analyse von Bedeutung ist.

Ergebnisse und Diskussion

Alle untersuchten Substanzen sind in 0.1 mol Bu_4NPF_6 in THF an der Quecksilbertropfelektrode polarographisch aktiv. Substanzen I–V gaben anodische Wellen, deren Höhe der Abgabe von einem Elektron entspricht. Bei den Substanzen VI und VII konnte diese anodische Oxydation nicht beobachtet werden. Im katodischen Bereich sind all Substanzen I bis VII polarographisch reduzierbar (siehe Fig. 1).

Die ersten katodischen Wellen aller Substanzen I–VII sind einelektronisch und streng reversibel und entsprechen damit dem Übergang $\text{Cr}^{\frac{\text{III} + 1e}{-1e}} \text{Cr}^{\text{II}}$. Die Anzahl der Elektronen $n = 1$ wurde durch Vergleich mit den polarographischen Eigenschaften von Tris-(1,3-diketonat)chrom(III)-komplexen und auch von Di-diphenyl-chrom(I)-jodid ermittelt. Die chemische als auch elektrochemische Reversibilität wurde durch Anwendung des Kalousek-Umschalters überprüft. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Komplexe als Ganzes reduziert werden, d.h. ohne Zersetzung und Spaltung der Chrom–Kohlenstoff-Bindung. Als typisches Beispiel ist das Kalousek-Umschalter-Polarogramm der ersten katodischen Welle für die Substanz II in Fig. 2 gezeigt. Auch der Vergleich der logarithmischen Analysen der ersten katodischen Wellen der Substanzen I–VII mit der logarithmischen Analyse der polarographisch reversiblen katodischen Welle des Bezugsions (Eliminierung des unkompenzierten Anteils des Potentialabfalls iR) bestätigte die elektrochemische Reversibilität des Elektrodenprozesses.

Die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ der ersten katodischen Welle der Substanzen I–VII sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Diese Halbstufenpotentiale lassen sich mit der Summe der induktiven TAFT-Konstanten $\Sigma\sigma_I(\text{R}, \text{R}')$ korrelieren (CMe_3 : -0.07 ; Me : -0.04 ; H : 0.00 ; Ph : $+0.10$; CF_3 : $+0.41$) [17–19], wobei eine stetig steigende Kurve entsteht (Fig. 3).

Die Resultate zeigen, dass alle diese Substanzen zu den unter diesen Bedingungen beständigen zweiwertigen Chromkomplexen $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{RCOCH-COR}')_2]^-$ reduziert werden. Das Potential dieser Reduktion ist ausserordentlich stark abhängig von der Art der Substituenten R und R' der 1,3-Diketonatliganden, wobei die Komplexe mit elektronendrückenden exosphärischen Substituenten R und R' bei negativeren Potentialen reduziert werden als die entsprechenden Komplexe mit elektronenziehenden Substituenten. Durch Elektronensog der exosphärischen Liganden wird also die Elektronendichte am Zentralatom

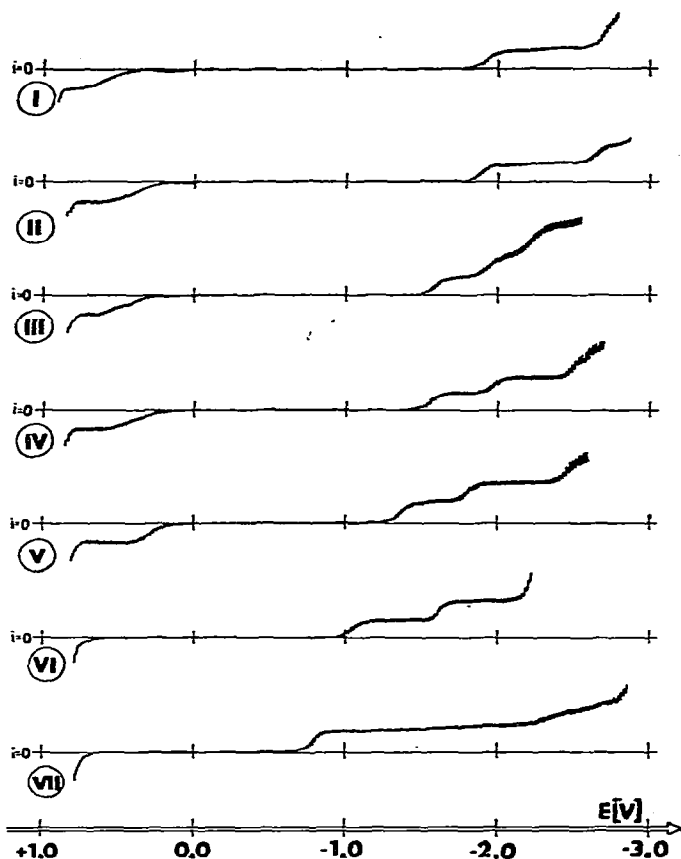


Fig. 1. Polarogramme der σ -Phenylchrom(III)-bis(1,3-diketonat)-tetrahydrofuranate (Substanzen I–VII) in 0.1 mol Bu_4NPF_6 in THF; Depolarisatorkonzentrationen 1×10^{-3} molar; Messtemperatur 20°C .

erniedrigt und damit die Reduktion des Komplexes erleichtert.

Wie die thermoanalytischen Untersuchungen dieser Substanzreihe zeigten [14], spalten die Verbindungen mit elektronenziehenden Substituenten R und R' die σ -gebundenen Phenylgruppen bei höheren Temperaturen ab, als die

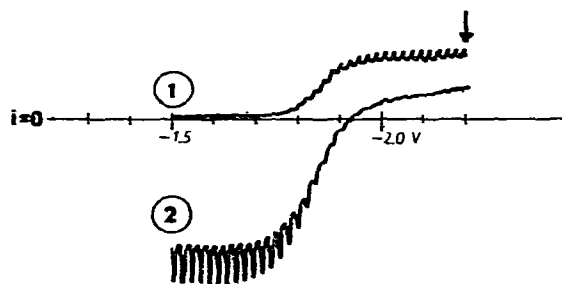


Fig. 2. Kalousek-Umschalter-Polarogramm der ersten katodischen Welle des σ -Phenylchrom(III)-bis(acetylacetonat)-tetrahydrofuranats (Substanz II) in 0.1 molarem Bu_4NPF_6 in THF. Kurve 1: Polarographische Kurve; Kurve 2: Kommutierte Kurve; Kommutationspotential -2.2 V .

TABELLE 1

HALBSTUFENPOTENTIALE $E_{1/2}$ DER ERSTEN KATODISCHEN WELLEN DER α -PHENYLCHROM (III)-BIS(1,3-DIKETONAT)-TETRAHYDROFURANATE

Verbindungsnummer	R; R'	$E_{1/2}$ (V)
I	$C(CH_3)_3; C(CH_3)_3$	-1.93
II	$CH_3; CH_3$	-1.85
III	$C(CH_3)_3; \alpha-C_{10}H_7$	-1.57
IV	$CH_3; C_6H_5$	-1.55
V	$C_6H_5; C_6H_5$	-1.35
VI	$CF_3; C_6H_5$	-1.03
VII	$CF_3; CF_3$	-0.77
Bezugswert $(C_6H_5C_6H_5)_2Cr^+$		-0.55

Komplexe mit elektronendrückenden Substituenten. Diese Abhängigkeit entspricht den Ergebnissen der polarographischen Untersuchungen: Bei grösserer Elektronendichte am Zentralatom wird die Stabilität der σ -Phenyl-Chrom-Bindung geringer und gleichzeitig wird die polarographische Reduktion des Gesamtkomplexes erschwert und erfolgt erst bei negativeren Potentialen; bei verminderter Elektronendichte am Zentralatom durch elektronenziehende exosphärische Substituenten R und R' ist dann die Reduktion erleichtert (positivere Potentiale) und die Thermostabilität der σ -Phenyl-Chrom-Bindung vergrößert. Auch daraus folgt, dass bei der polarographischen Reduktion der Ge-

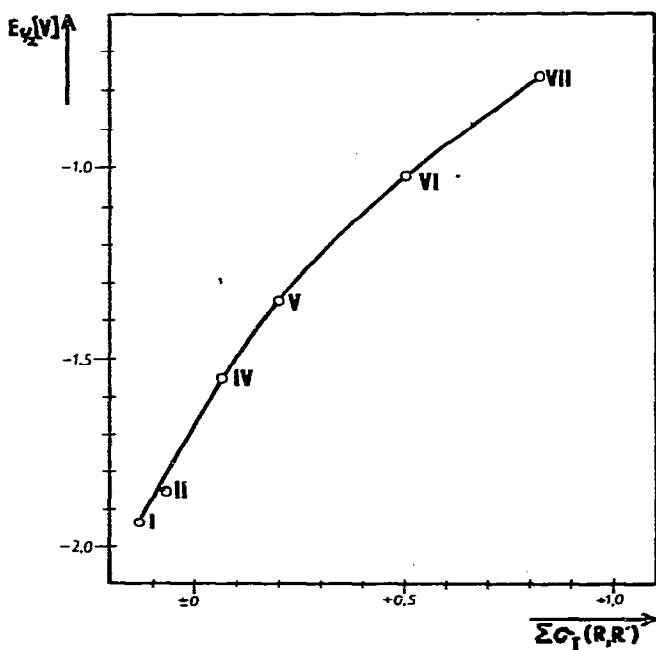


Fig. 3. Korrelation der Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ der ersten katodischen Wellen der Komplexe $C_6H_5Cr(RCOCHCOR')_2(THF)$ (Substanzen I–VII) mit der Summe der induktiven TAFT-Konstanten der Substituenten R und R' der 1,3-Diketonatliganden.

samtkomplex reduziert wird und nicht eine reduktive Abspaltung der σ -Phenylgruppe stattfindet. Wäre Letzteres der Fall, dann sollten die Komplexe mit den thermostabilsten σ -Phenyl-Chrom-Bindungen bei den positiven Potentialen reduziert werden.

Wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, zeigen die Substanzen II bis VI neben den oben diskutierten ersten katodischen Wellen noch eine zweite gut ausgeprägte einelektronische katodische Welle ($E_{2/2}$ II: -2.58 V; III: -1.93 V; IV: -1.90 V; V: -1.78 V; VI: -1.63 V). Bei den Substanzen III bis VI zeigt sich bei stark negativen Potentialen (ca. -2.3 bis -2.5 V) noch eine dritte Welle. Die σ -Phenyl-Chrom-bis(1,3-diketonat)-Komplexe bilden also eine Redox-Reihe, in der Chrom die formalen Wertigkeitsstufen +3, +2, +1 und eventuell 0 besitzt, vorzugsweise dann, wenn der 1,3-Diketonatligand einen aromatischen Substituenten R oder R' enthält.

Die Substanzen I bis V zeigen einelektronische anodische Wellen (Fig. 1), während die Substanzen VI und VII an der tropfenden Quecksilberelektrode diese Welle nicht ergeben. Da bei der Reaktion mit HgCl_2 in THF auch nur die Substanzen I bis V Phenylquecksilberchlorid bilden [14], entspricht diese anodische Welle wahrscheinlich der Spaltung der Phenyl-Chrom-Bindung, bedingt durch die anodisch erzeugten Quecksilberionen [20].

Obwohl die hier untersuchten σ -Phenylchrom(III)-bis(1,3-diketonate) bei der Polymerisation von Butadien katalytisch inaktiv sind, bleibt die Überprüfung der katalytischen Aktivität derartiger Verbindungen mit Chrom in niederen Oxidationsstufen, deren Existenz hier polarographisch eindeutig nachgewiesen wurde, weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Literatur

- 1 G. Natta, A. Zambelli, G. Lanzi, I. Pasquon, E.R. Mognaschi, A.L. Segre und P. Centola, *Makromol. Chem.*, **81** (1965) 161.
- 2 G. Henrici-Olivé und S. Olivé, *Angew. Chem.*, **83** (1971) 782.
- 3 Montecatini (Societa generale industria mineraria e chimica), Belg. Patent 549, 554 (14. Juli, 1956).
- 4 H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller und G. Wilke, *Makromol. Chem.*, **69** (1963) 18.
- 5 A. Yamamoto, T. Yamamoto, T. Saruyama und Y. Nakamura, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 4073.
- 6 P.W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger und Y.H. Tsay, *J. Organometal. Chem.*, **33** (1971) 109.
- 7 H.-F. Klein und H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 1433.
- 8 T. Akamya und A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, (1976) 85.
- 9 H.-F. Klein und H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, **108** (1975) 956.
- 10 H.-F. Klein und H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, **109** (1976) 1453.
- 11 Y. Kubo, L. Sun Fu, A. Yamamoto und S. Ikeda, *J. Organometal. Chem.*, **84** (1975) 369.
- 12 G. Sartori und G. Costa, *Z. Elektrochem.*, **63** (1959) 105.
- 13 J.V. Nicolescu und E. Angelescu, *J. Polymer. Sci. A-1*, **4** (1966) 2963.
- 14 K. Schmiedeknecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung; Vortrag auf der Jahreshauptversammlung der Chemischen Gesellschaft der DDR 1975, Karl-Marx-Stadt.
- 15 M. Kalousek, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **13** (1948) 105.
- 16 A. Rusina, G. Gritzner und A.A. Vlček, *Proc. IVth Intern. Congress Polarography*, Prague, July 1966, 79.
- 17 R.W. Taft, E. Price, J.R. Fox, J.C. Lewis, K.K. Anderson und G.T. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 709.
- 18 R.T.C. Brownlee und R.W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 6537.
- 19 R.W. Taft und C.A. Grob, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 1236.
- 20 A. Rusina, H.-P. Schröer und A.A. Vlček, *Inorg. Chim. Acta*, **3** (1969) 411.