

## CYCLISCHE VOLTAMMETRIE VON BORINATO-KOMPLEXEN

### II \*. DERIVATE VON EISEN, CHROM UND VANADIN

U. KOELLE

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Prof.-Pirlet-Strasse 1,  
D-5100 Aachen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 28. März 1978)

#### Summary

Cyclic voltammetry of (borinato)cyclopentadienyliron and of bis(borinato) complexes of iron, chromium and vanadium at a Pt-electrode revealed oxidation of the iron complexes with varying degree of reversibility, depending on the solvent. Bis(phenylborinato)iron reduces reversibly in THF to the anion  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)_2^-$ . The anion can also be obtained by reduction of the neutral complex with K/Na alloy in THF at low temperature and has been characterized by its ESR spectrum. The chromium complexes reversibly give anions and cations, and the vanadium compound forms an anion. The potentials of all these electron transitions are shifted to more positive values with respect to the iso-electronic metallocenes.

#### Zusammenfassung

Cyclische Voltammetrie von (Borinato)cyclopentadienyleisen, von Bis(borinato)eisen, sowie von Bis(borinato)chrom- und Bis(borinato)vanadin-Komplexen an einer Pt-Elektrode zeigt für die Eisenverbindungen Oxidationen mit unterschiedlicher, vom Lösungsmittel abhängiger Reversibilität auf. Bis(phenylborinato)eisen wird in Tetrahydrofuran reversibel zu einem Anion  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)_2^-$  reduziert. Das Anion kann auch durch Reduktion des Neutralkörpers mit K/Na-Legierung in THF bei tiefer Temperatur erhalten werden. Es wurde mittels seines ESR-Spektrums charakterisiert. Die Chrom-Komplexe ergeben reversible Anionen und Kationen, die Vanadinverbindung ein Anion. Die Potentiale aller dieser Elektronenübergänge liegen anodischer als die der isoelektronischen Metallocene.

---

\* I. Mitteilung s. Ref. [1].

## Einführung

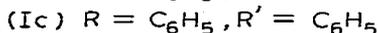
In der vorhergehenden Mitteilung [1] wurden die reversiblen Einelektronenübergänge der (Borinato)kobalt-Komplexe (I, II, M = Co), die mit Cobaltocen



Fe



M



isoelektronisch sind, beschrieben. Sowohl die Mono(borinato)cyclopentadienyl- als auch die Bis(borinato)kobalt-Komplexe lassen sich an der Pt-Elektrode reversibel zu Monokationen und Monoanionen oxidieren bzw. reduzieren, wobei die Mittelwerte der voltammetrischen Peakpotentiale  $\bar{E} = (E_p^a + E_p^k)/2$  um 0.4–0.5 V je Borinatring gegenüber dem Cobaltocen anodisch verschoben sind, entsprechend dem stärkeren Akzeptor- und dem schwächeren Donatorcharakter des Borinat- gegenüber dem Cyclopentadienyl-Liganden. Es galt nun zu prüfen, inwieweit sich diese "Borinatverschiebung" bei analogen Verbindungen mit Eisen, Chrom und Vanadin als Zentralmetall und entsprechend einer 18-, 16-, bzw. 15-Elektronen-Konfiguration wiederfinden würde.

Im Unterschied zu den Salzen der (Borinato)kobalt-Kationen, welche sich unter geeigneten Bedingungen präparativ darstellen lassen [2], führte die Oxidation von Ia, b und IIa, b mit Silbersalzen oder Ammoniumcarnitrat in Methanol oder Methanol/Dichlormethan unter Ringkontraktion und Wanderung des Restes am B-Atom zu substituierten Ferrocenen [3]:



Für die Kobalt-Komplexe konnte gezeigt werden, dass Nucleophile bei ihrer Ringkontraktion von entscheidender Bedeutung sind [2], und es erscheint plausibel, dies auch für die Reaktionen 1 und 2 anzunehmen [3]. Es gelang bisher nicht, Salze der (Borinato)eisen-Kationen zu isolieren. Im Unterschied zu den Kobaltverbindungen kontrahieren auch die Mono(borinato)eisen-Kationen rasch in saurem, protischem Medium, so dass stets substituierte Ferriceniumsalze isoliert werden [3].

Nur mit elektrochemischen Methoden ist es möglich, die Stabilität der Kationen Ia, b<sup>+</sup> und IIa, b<sup>+</sup> in verschiedenen Medien abzuschätzen und die Redoxpotentiale

der Oxidationen angenähert zu bestimmen. Das Redoxverhalten der (Borinato)-chrom [4] und -vanadin [5] Komplexe ist bisher nicht untersucht worden..

## Messungen

Die Messanordnung und die allgemeinen Messbedingungen waren dieselben, wie sie in [1] beschrieben worden sind. Als aprotisches, nicht nucleophiles Lösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet, als Leitsalz Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat oder -perchlorat. Für Ferrocen wurde unter diesen Bedingungen ein Mittelpotential  $\bar{E} = (E_p^a + E_p^k)/2$  von +0.483 V gemessen, was dem Literaturwert [6] entspricht und zeigt, dass die zu erwartenden Diffusionspotentiale an der Phasengrenze Leitsalzlösung/wässrige KCl-Lösung der Referenzelektrode im Rahmen dieser Untersuchungen wenig Bedeutung haben.

Es zeigte sich, dass in Dichlormethan an der Pt-Elektrode auch für bekannter-massen reversible Systeme wie das Ferrocen/Ferricenium-Paar die Reversibilitätskriterien der cyclischen Voltammetrie nicht exakt erfüllt sind. Es wurde  $E_p - E_{p/2} > 57$  mV und  $E_p^a - E_p^k > 59$  mV gefunden. Die Peakpotentiale ändern sich teilweise etwas mit der Sweepgeschwindigkeit, die Mittelpotentiale  $\bar{E}$  waren dagegen konstant. Als wesentliches Reversibilitätskriterium wird daher hier das Verhältnis von anodischem zu kathodischem Peakstrom betrachtet und eine Reaktion dann als reversibel eingestuft, wenn dieses nahe eins liegt. Die Differenz der Peakpotentiale spricht, im Vergleich mit dem Standard Ferrocen, in allen Fällen für einen Einelektronenübergang.

Alle Potentiale sind gegen die ges. Kalomelektrode (GKE) angegeben.

## Ergebnisse

### A. Eisenkomplexe

1. *Oxidation.* Tabelle 1 enthält die relevanten Parameter für die voltammetrische Oxidation der (Borinato)eisen-Komplexe. In Fig. 1 sind die cyclischen Voltammogramme für die Mono(borinato)-Verbindung Ib (Kurven A und B) und die Bis(borinato)-Verbindung IIb (Kurve C) wiedergegeben. Die Kurven für Ia und IIa sind weitgehend analog. Die Oxidation von Ib zu  $Ib^+$  verläuft in Dichlormethan praktisch reversibel. Die Borinatverschiebung ( $\bar{E}$ (Borinato-Komplex) —

TABELLE 1

VOLTAMMETRISCHE PARAMETER FÜR DIE OXIDATION DER (BORINATO)EISEN-KOMPLEXE IN DICHLORMETHAN

Verbindung	$E_p^a$ (V) <sup>a</sup>	$E_p^k$ (V)	$\bar{E}$ (V)	$i_p^a/i_p^k$
Ia Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> BCH <sub>3</sub> )	0.89	0.79	0.84	0.8
Ib Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> BC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	0.92	0.84	0.88	0.9
IIa Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> BCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.22	0.98	1.10	b
IIb Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> BC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1.20	1.07	1.13	b
Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0.53	0.43	0.48 <sup>c</sup>	
IIb (Reduktion in THF)	-1.72	-1.83	-1.77	0.9

<sup>a</sup> Potentiale positiv gegen die GKE. <sup>b</sup> s. Text. <sup>c</sup> In Dichlormethan mit derselben Messanordnung bestimmt.

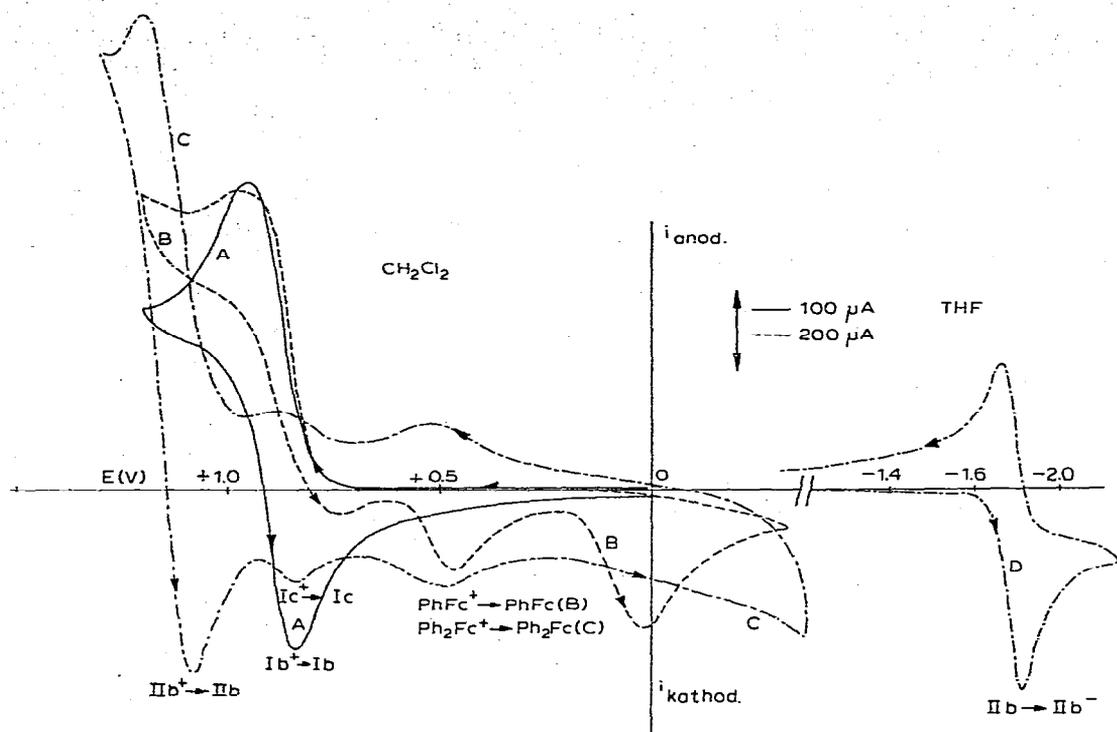


Fig. 1. Cyclische Voltammogramme von (1-Phenylborinato)cyclopentadienyleisen (Ib), in Dichlormethan (A) und Dichlormethan mit 2 Vol-% Methanol (B) und von Bis(1-phenylborinato)eisen (IIb) in Dichlormethan (C) und Tetrahydrofuran (D). PhFc = Phenylferrocen, Ph<sub>2</sub>Fc = 1,1'-Diphenylferrocen.

$\bar{E}$ (Ferrocen)) beträgt 0.4 V und ist damit um 0.1 V geringer als die der entsprechenden Kobaltverbindung [1]. Anodisch von  $E_p^a$  folgt bei ca. +1.35 V ein weiterer, stark verbreiteter Peak, welcher der Oxidation von Zwischenprodukten der Ringkontraktion nach Gl. 1 zugehören dürfte. Wird die Spannung bei ca. +1.2 V 10–20 s angehalten, so erscheint beim nachfolgenden kathodischen Durchlauf ein neuer Peak bei ca. +0.4 V entsprechend der Reduktion des bei der Ringkontraktion von  $Ib^+$  entstehenden Phenylferriceniumions. (Im cyclischen Voltammogramm kann zwischen Ferrocen und Phenylferrocen wegen der nahe beieinanderliegenden Halbstufenpotentiale beider Verbindungen nicht unterschieden werden. Die präparative Elektrolyse von Ib bei +1.0 V liefert nach Reduktion und Abtrennung der Neutralkörper jedoch Phenylferrocen als einziges Kontraktionsprodukt.)

Werden zur Dichlormethanolösung 0.2 Vol-% Methanol zugesetzt, resultiert die Kurve B in Fig. 1: der Peakstrom wird etwa verdoppelt, da ein Teil des gebildeten  $Ib^+$  irreversibel abreagiert, was eine vermehrte Diffusion von Ib an die Elektrodenoberfläche zur Folge hat. Der Reduktionspeak wird stark vermindert, es tritt mehr Phenylferrocen auf, und bei weniger positivem Potential erscheinen beim kathodischen Durchlauf die Reduktionspeaks von Zwischenprodukten der Ringkontraktion, die allerdings noch nicht zugeordnet werden können.

In den aprotischen, stärker nucleophilen Lösungsmitteln Tetrahydrofuran und Acetonitril, sowie bei Zusatz geringer Mengen Pyridin zur Dichlormethanolösung

verläuft die Oxidation von Ib, sowie aller anderen (Borinato)eisen-Komplexe, irreversibel. Es wird dann allerdings keine Reduktion von Ferricenium-Kationen beobachtet. Intermediäre der Ringkontraktion scheinen unter diesen Bedingungen zumindest kurzzeitig stabil zu sein.

Für das Methylderivat Ia liegen die Verhältnisse ähnlich wie für Ib.  $Ia^+$  ist noch feuchtigkeitsempfindlicher als  $Ib^+$ . Nur in sorgfältig getrocknetem Dichlormethan verläuft die Oxidation reversibel.

Die Bis(borinato)-Komplexe IIa, b werden nochmals um jeweils 0.2 V positiver oxidiert als Ia, b (vgl. Kurve C in Fig. 1 und Tab. 1). Der Reduktionspeak für IIa,  $b^+$  ist weniger, derjenige für neu gebildetes Ia,  $c^+$  und die entsprechenden Ferriceniumionen stärker ausgeprägt, die Kurven weisen mehr in Richtung kinetischer Kontrolle. Dabei erfolgt die Weiterreaktion von  $IIa^+$  wiederum deutlich schneller als die von  $IIb^+$ . Erst bei Durchlaufgeschwindigkeiten  $\geq 200$  mV/s wird die Rückreduktion von  $IIa^+$  beobachtet.

Die elektrochemischen und die präparativen Ergebnisse bei der Oxidation von Borinato-kobalt- und -eisen-Komplexen stellen einen qualitativen Zusammenhang zwischen dem Oxidationspotential und der Elektrophilie dieser Verbindungen her. Ein Oxidationspotential von ca. +0.1 V scheint eine Grenze für die Existenz von komplexen Borinato-Kationen in Substanz zu markieren.

**2. Reduktion.** Ferrocen lässt sich elektrochemisch nicht reduzieren [6,7]. Der isoelektronische Eisen-Komplex IIb liefert in Tetrahydrofuran oder Acetonitril bei  $-1.77$  V (Tab. 1) einen reversiblen oder quasireversiblen Übergang zum Anion, Bis(1-phenylborinato)eisen $^-$ , mit einer 19-Elektronen-Konfiguration. Diese Reduktion ist mit derjenigen des Benzolcyclopentadienyleisen-Kations zum Neutralkörper bei  $-1.45$  V [8,9] zu vergleichen. Mit einem extrapolierten Wert von ca.  $-3$  V für die Reduktion des Ferrocens beträgt die Borinatverschiebung von  $IIb^-$  mindestens 1.23 V (Tab. 3).

Grüne, extrem luftempfindliche Lösungen von  $IIb^-$  in Tetrahydrofuran können durch Reduktion der Neutralverbindung mit K/Na-Legierung bei  $-40$  bis  $-10^\circ$  C erhalten werden und sind bei dieser Temperatur etwa einen Tag stabil. Mit Elektrophilen ( $CH_3I$ ,  $H^+$ ) reagieren sie im Sinne einer Redoxreaktion, wobei  $IIb$  zurückgebildet wird. Das ESR-Spektrum der gefrorenen Tetrahydrofuran-Lösung bei 77 K besitzt drei Signale ( $g_{xx} = 2.0896$ ,  $g_{yy} = 1.9909$ ,  $g_{zz} = 1.9035$ , Linienbreite 10.5 G), wie sie für ein nicht orientiertes, magnetisch anomales  $d^7$ -Ion orthorhombischer Symmetrie erwartet werden können.

### B. Chrom- und Vanadin-Komplexe

Tabelle 2 gibt die elektrochemischen Parameter für die Borinato-Komplexe des Chroms und Vanadins wieder. Die Redoxvorgänge des Chromocens und des Vanadocens sind vor kurzem elektrochemisch erstmals untersucht worden [10]. Da die präparative Oxidation von Chromocen zu Chromiceniumsalzen bereits mit milden Oxidationsmitteln erreicht wird [11], liegt der für die Oxidation gefundene Wert im erwarteten Bereich. Eine Reduktion von Chromocen zum Anion erfolgt bei sehr negativem Potential. Um den Vergleich der Redoxpotentiale für die Elektronenübergänge des Chromocens mit denen der (Borinato)chrom-Komplexe zu ermöglichen, sind unsere eigenen Ergebnisse am Chromocen in Tab. 2 mit aufgenommen. Die Reduktion zum Anion in Tetrahydrofuran erwies sich unter unseren Bedingungen allerdings als irreversibel, während aus der Figur

TABELLE 2

## VOLTAMMETRISCHE PARAMETER FÜR DIE Cr- UND V-KOMPLEXE

Verbindung	Elektronenübergang +/0				Elektronenübergang 0/-				Lsm.
	$E_p^0$ <sup>a</sup>	$E_p^k$	$\bar{E}$	$i_p^k/i_p^a$	$E_p^a$	$E_p^k$	$\bar{E}$	$i_p^k/i_p^a$	
Cr(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0.57	-0.66	-0.61	1.0					CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Cr(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0.49	-0.66	-0.58	1.0		-2.34		<i>b</i>	THF
Cr(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> BCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (IIIa)	0.54	0.36	0.45	1.0	-1.16	-1.37	-1.26	1.0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Cr(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> BCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (IIIb)	0.58	0.49	0.53	0.97	-0.96	-1.06	-1.01	1.06	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
V(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>			-0.7 <sup>c</sup>				ca. -3 <sup>c</sup>		
V(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> BCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (IV)	+0.76			irrev.	-1.28	-1.41	-1.34	1.02	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

<sup>a</sup> V gegen GKE, <sup>b</sup> irrev. s. Text, <sup>c</sup> Aus Ref. [10].

TABELLE 3

"BORINATVERSCHIEBUNGEN"  $\Delta\bar{E} = \bar{E}(M(C_5H_5BR)_2) - \bar{E}(M(C_5H_5)_2)$ , M = Co, Fe, Cr (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)  
UND V (R = CH<sub>3</sub>)

M	$\Delta\bar{E}$ (V) <sup>a</sup>	$\Delta\bar{E}$ (V) <sup>b</sup>
Co <sup>c</sup>	0.99	0.77
Fe	0.65	≥1.23 <sup>d</sup>
Cr	1.14	1.25
V <sup>e</sup>	1.4	ca. 1.65

<sup>a</sup> Elektronenübergang +/0. <sup>b</sup> Elektronenübergang 0/-. <sup>c</sup> Mit Werten aus [1]. <sup>d</sup> Mit einem angenommenen Reduktionspotential für Ferrocen negativer -3 V [8]. <sup>e</sup> Mit Werten aus [10] für V(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

in Ref. [10] ein reversibler oder quasi-reversibler Elektronenübergang zu ersehen ist. Offenbar ist das Chromocenat-Anion extrem wasserempfindlich. Die Differenz der kathodischen Peakpotentiale für die Oxidation und die Reduktion des Chromocens finden wir ebensogross wie die, welche aus der Figur in Ref. [10] entnommen werden kann. Der Wert für das Mittelpotential der Reduktion, der zur Berechnung der Borinatverschiebung (Tab. 3) verwendet wurde, ist entsprechend extrapoliert worden.

Die (Borinato)chrom-Komplexe IIIa und IIIb lassen sich in Dichlormethan problemlos reversibel oxidieren und reduzieren. In Acetonitril verläuft nur die Reduktion reversibel. Bereits von den Chromiceniumsalzen wird Empfindlichkeit gegenüber Nucleophilen berichtet [11]. Für die Kationen IIIa, b<sup>+</sup> mit Oxidationspotentialen rd. 0.5 V positiver als die der analogen Kobalt-Komplexe (+0.045 V für Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>BC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und -0.018 V für Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>BCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Acetonitril [1]) kann dies in erhöhtem Masse erwartet werden.

Für den Vanadin-Komplex IV wurde eine reversible Reduktion zum Anion gefunden. Die Oxidation zum Kation bei ca. +0.7 V verläuft auch bei hohen Sweepegeschwindigkeiten irreversibel.

In Tab. 3 sind die Borinatverschiebungen der bisher untersuchten Bis(borinato)-Komplexe zusammengestellt. Soweit möglich wurde, des geringeren Substituenteneinflusses wegen, die Phenylverbindung ausgewählt. Die Borinatverschiebung stellt ein Mass für die energetische Absenkung der höchsten besetzten MO's in den Borinato- relativ zu den Cyclopentadienyl-Komplexen dar. Da die magnetischen Momente für IIIa, b [4] und IV [5] entsprechend denen der analogen Metallocene gefunden wurden, darf für die Borinato-Komplexe auf die selbe Elektronenkonfiguration geschlossen werden, wie sie für die Metallocene angenommen wird [12]. Die Borinatverschiebung betrifft alle Elektronenübergänge der Borinato-Komplexe, d. h. von der energetischen Absenkung sind das e<sub>1g</sub>, das e<sub>2g</sub> und das a<sub>1g</sub>-Orbital (Bezeichnung wie in den Metallocenen) gleichermaßen betroffen, wobei der Effekt vom Kobalt zum Vanadin, also vom e<sub>1g</sub> zum a<sub>1g</sub>-Orbital hin zunimmt. Lediglich die Oxidation der Eisen-Komplexe bildet mit einer Borinatverschiebung von nur 0.65 V eine Ausnahme. Offenbar ist die 18-Elektronen-Konfiguration (a<sub>1g</sub>)<sup>2</sup>(e<sub>2g</sub>)<sup>4</sup> gegenüber Ligandeneinflüssen besonders "inert".

## Dank

Herrn Prof. Dr. G.E. Herberich bin ich für seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. K. Carsten und Herrn

Dipl. Chem. W. Koch möchte ich für die freundliche Überlassung der Substanzproben danken, dem letzteren auch für die Möglichkeit, unveröffentlichte Ergebnisse mitzuverwenden. Herrn Dipl. Chem. M. Christahl vom Institut für Physiologische Chemie der RWTH danke ich herzlich für die Aufnahme des ESR-Spektrums.

### Literatur

- 1 U. Koelle, *J. Organometal. Chem.*, 152 (1978) 225.
- 2 G.E. Herberich und W. Pahlmann, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) C51 und Referenzen in [1].
- 3 G.E. Herberich und K. Carsten, *J. Organometal. Chem.*, 144 (1978) C1.
- 4 G.E. Herberich und W. Koch, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 816.
- 5 W. Koch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6 S.P. Gubin, S.A. Smirnova, L.I. Denisovich und A.A. Lubovich, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 243.
- 7 R.E. Dessy, F.E. Stary, R.B. King und M. Waldrup, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 475.
- 8 A.N. Nesmeyanov, L.I. Denisovich, S.P. Gubin, N.A. Vol'kenau, E.I. Sirotkina und I.N. Bolesova, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 169.
- 9 D. Astruc und R. Dabard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1976) 228.
- 10 J.D.L. Holloway, W.L. Bowden und W.E. Geiger Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7089.
- 11 E.O. Fischer und K. Ulm, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 692.
- 12 J.H. Ammeter, N. Oswald und R. Bucher, *Helv. Chim. Acta*, 58 (1975) 671.