

CYCLISCHE VOLTAMMETRIE VON BORABENZOL-KOBALT-KOMPLEXEN

U. KOELLE

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

(Eingegangen den 5. Dezember 1977)

Summary

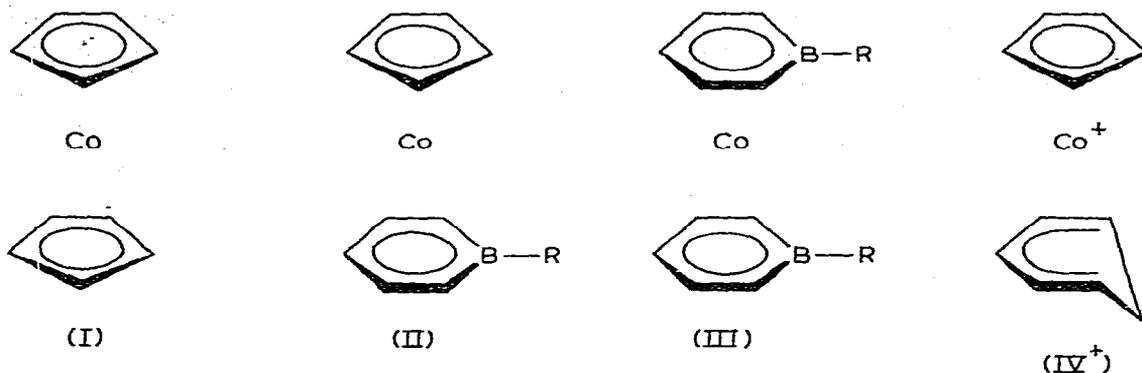
Cyclic voltammetry of the title borabenzene-cobalt complexes at a platinum electrode in acetonitrile reveals reversible one-electron oxidation to the respective cations and reversible one-electron reduction to the anions. The measured redox potentials are shifted anodically compared to cobaltocene.

Zusammenfassung

Durch cyclische Voltammetrie von Borabenzol-kobalt-komplexen an einer Pt-Elektrode in Acetonitril werden reversible Einelektronenoxidationen zu den entsprechenden Kationen und reversible Einelektronenreduktionen zu den Anionen gefunden. Die gemessenen Redoxpotentiale sind anodischer als diejenigen des Cobaltocens.

Die Biscyclopentadienyl- oder Bisaren-Komplexe der Übergangsmetalle Cr bis Ni lassen sich in einem Einelektronenschritt reversibel oxidieren [1]. Beim Cobaltocen ist daneben auch eine quasireversible Reduktion zum Cobaltocen-Anion gefunden worden [2]. Das Cobaltocen/Cobalticenium-Paar gehört neben dem Ferrocen/Ferricenium-System zu den elektrochemisch am besten charakterisierten Metallocenen. In nahezu allen Lösungsmitteln beobachtet man einen schnellen, reversiblen Elektronenübergang. Die Borabenzolkomplexe des Kobalts sind mit Cobaltocen isoelektronisch und zeigen wie dieses keine Neigung zu Dimerisierung. Sie lassen daher ein ähnliches Redoxverhalten erwarten.

Borabenzolkobalt-Komplexe entstehen in komplizierter Reaktion aus Cobaltocen und Alkyl- oder Arylbordihalogeniden [3–5]. Die Reaktionsfolge umfasst oxidierende Addition, Ringerweiterung und Redoxschritte und führt zu einem Gemisch aus II und III. Werden anstelle der Borhalogenide geeignete Dihalogenmethane eingesetzt, so erhält man Cyclohexadienylcyclopentadienylkobalt-Salze IV [6–9].



Die Synthese von II und III erfordert eine Reduktion der primär entstehenden Kationen II⁺ und III⁺ durch überschüssiges I. Daraus geht qualitativ hervor, dass die Redoxpotentiale für die Paare II/II⁺ und III/III⁺ positiver liegen müssen als das Potential für I/I⁺.

Die vorliegende Untersuchung ist die erste elektrochemische Charakterisierung von Borabenzol-Komplexen. Sie hat das Ziel, Die Redoxpotentiale von II/II⁺, III/III⁺ und IV/IV⁺ quantitativ festzulegen und nach weiteren Elektronenübergängen in diesen Systemen zu suchen.

Messungen

Cyclische Voltammogramme wurden mit einem PAR 173 Potentiostat mit PAR 175 Programmgeber an einer Pt-Inlayelektrode (Oberfläche 0.25 cm²) aufgenommen. Als Gegenelektrode diente ein Pt-Blech, als Referenzelektrode eine gesättigte Kalomelektrode (GKE), die mit einer Luggin-Kapillare über eine Fritte mit der Messlösung in Verbindung stand. Als Lösungsmittel diente Acetonitril, über P₄O₁₀ getrocknet, destilliert und anschliessend über hochaktives Al₂O₃ feingetrocknet, in dem sowohl die Salze als auch die Neutralkomplexe

TABELLE 1

VOLTAMMETRISCHE REDOXPOTENTIALE VON KOBALTKOMPLEXEN

Verbindung	Kation \rightleftharpoons Neutralkompl.			Neutralkompl. \rightleftharpoons Anion		
	$\bar{E}(\text{V})$	$E_p^a - E_p^k$ (mV)	i^a/i^k	$\bar{E}(\text{V})$	$E_p^a - E_p^k$ (mV)	i^a/i^k
Co(C ₅ H ₅) ₂ (I)	-0.945	70	1.0	-1.88 ^a		
Co(C ₅ H ₅)(C ₅ H ₅ BC ₆ H ₅) ⁺ (IIb) ^b	-0.435	70	1.0	-1.460	90	1.2
Co(C ₅ H ₅ BC ₆ H ₅) ₂ (IIIb)	+0.045	85	1.0	-1.105	70	1.04
Co(C ₅ H ₅)(C ₅ H ₅ BCH ₃) (IIIa)	-0.460	60	0.93	-1.570	80	0.62
Co(C ₅ H ₅ BCH ₃) ₂ (IIIa)	-0.018	65	0.96	-1.245	70	1.0
Co(C ₅ H ₅)(C ₆ H ₇) ⁺ (IV) ^b	-0.850 ^c					

^a Polarographisches Halbstufenpotential in Acetonitril [2]. ^b Als Hexafluorophosphat. ^c Kathodisches Peakpotential s. Text.

gut löslich sind. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat verwendet. Die Messungen wurden mit 25–28 ml Arbeitsvolumen, 0.1 M in Leitsalz und $1\text{--}1.7 \times 10^{-3}$ M in Depolarisator durchgeführt. Im jeweils verwendeten Potentialbereich ergab die Leitsalzlösung Ströme von 1–2 μA . Die Peakströme bei der Oxidation/Reduktion der elektroaktiven Substanz waren 40–70 μA . Alle Potentiale sind gegen die GKE angegeben. Das Messsystem wurde an dem reversiblen Paar I/I^+ überprüft. Der Mittelwert aus anodischem und kathodischem Peakpotential, $\bar{E} = (E_p^a + E_p^k)/2$, ist mit -0.945 V identisch mit dem polarographischen Halbstufenpotential an der Quecksilbertropfenelektrode [2]. Die Differenz $E_p^a - E_p^k$ betrug 70 mV bei einer Scangeschwindigkeit von 20 mV/sec. Das Verhältnis der Peakströme i^a/i^k war 1.0. Bei höheren Scangeschwindigkeiten stieg $E_p^a - E_p^k$ an (115 mV bei 200 mV/sec), während der Mittelwert konstant blieb.

Ergebnisse

Die voltammetrischen Parameter der Borinato-Komplexe und der Vergleichsverbindungen I und IV sind in der Tabelle 1 zusammengefasst. Alle beobachteten Redoxschritte entsprechen reversiblen Einelektronenübergängen. Dies ergibt sich aus der Differenz der Peakpotentiale $E_p^a - E_p^k$, die auch für die Standardverbindung I etwas grösser als der theoretische Wert von 59 mV ausfällt, sowie aus der Beobachtung, dass mit den Hexafluorophosphaten von IIa^+ und IIb^+ dieselben Voltammogramme erhalten werden wie mit den Neutralverbindungen IIa und IIb. Mit Ausnahme der Reduktion von IIa zu IIa^- liegt das Verhältnis der Peakströme i_a/i_k in allen Fällen nahe eins.

Die Tabelle 1 zeigt, dass das Redoxpotential für den Übergang $\text{Kation} \rightleftharpoons \text{Neutralkörper}$ beim Ersatz eines Cyclopentadienylrestes durch den Borinatriumring um jeweils rund 400–500 mV anodisch verschoben wird (I/IIb 510 mV; I/IIa 485 mV; IIb/IIIb 480 mV; IIa/IIIa 442 mV). Idealerweise sollte I mit dem unbekanntem $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BH})_2$ verglichen werden. Der Vergleich von IIa mit IIb (Differenz 25 mV) und IIIa mit IIIb (Differenz 27 mV) macht aber deutlich, dass der Einfluss des Substituenten zumindest bei der Reduktion des Kations um eine Größenordnung geringer ist als der Unterschied zwischen I und den Borinato-Komplexen. Zudem sollte man für die Wasserstoffverbindung einen Wert zwischen der Methyl- und der Phenylverbindung erwarten.

Auch die Reduktion der Neutralkörper zu den Anionen, die für alle vier Fälle beobachtet wurde, erfolgt anodischer als bei I, und zwar um 300–500 mV je Borinatriumring. Für die Reaktion $\text{IIa} \rightleftharpoons \text{IIa}^-$ weicht das Peakstromverhältnis deutlich von eins ab. Hier erfolgt die Reduktion bei negativstem Potential, und für IIa^- ist die geringste Stabilität aller vier Anionen zu erwarten. Der Substituenteneinfluss ist hier mit $E_{\text{Phenyl}} - E_{\text{Methyl}} = 110$ bzw. 140 mV für die mono- bzw. Bis-borinato-Komplexe deutlich stärker ausgeprägt als bei der Reduktion der Kationen, was auf die erhöhte Elektronendichte im Liganden des Anions zurückzuführen sein dürfte.

Die voltammetrische Reduktion des Cyclohexadienylcyclopentadienylkobalt-Kations IV^+ verläuft bei kleineren Scangeschwindigkeiten (<50 mV/sec) vollständig und bei höheren Scanraten (≥ 100 mV/sec) teilweise irreversibel, da sich das entstehende Neutralprodukt über eine *exo*-C–C-Verknüpfung am Sechsring

dimerisiert [10]. Das kathodische Peakpotential liegt mit -0.85 V viel näher bei I als bei IIa oder IIb. Die hohe Stabilisierung des Kations gegenüber dem Neutralkomplex gilt also auch für das nicht cyclisch konjugierte Homoderivat von I. Die relative Destabilisierung der Borinato-Kationen II^+ und III^+ ($G(\text{II}^+/\text{II})$ und $G(\text{III}^+/\text{III}) < G(\text{I}^+/\text{I})$) steht im Einklang mit Massenspektrometrischen Befunden [4], nach denen das Auftrittspotential für I^+ 6.2 eV, für II^+ 6.5 eV und für III^+ 7.1 eV beträgt. Hiernach stellen die Borinatoliganden stärkere Akzeptoren und schwächere Donatoren dar als der Cyclopentadienylrest. Dies führt zur energetischen Absenkung derjenigen MO's in den Borinato-Komplexen, die dem a_{1g} - und dem e_{1g} -Orbital des Cobaltocens entsprechen und überwiegend aus den d_{xz}/d_{yz} und d_{z^2} Metallorbitalen gebildet werden. Erschwerte Oxidation ist die Folge.

Das Cobaltocenanion ist bisher nur elektrochemisch charakterisiert worden. Die gegenüber Cobaltocen erleichterte Reduktion der Borabenzol-Komplexe II und III lässt Komplexanionen von grösserer Stabilität hinsichtlich der Disproportionierung in Metall, Ligand und Ligandanion erwarten, die sich auch präparativ handhaben lassen sollten. Erste Reduktionsversuche mit Na/Hg in Tetrahydrofuran bestätigen diese Erwartung.

Dank

Herrn Prof. Dr. G.E. Herberich möchte ich für viele Anregungen bei der Durchführung dieser Untersuchung herzlich danken.

Literatur

- 1 Für eine Übersicht siehe L.I. Denisovich und S.P. Gubin, Russ. Chem. Rev., 46 (1977) 27.
- 2 W.E. Geiger, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 2632.
- 3 G.E. Herberich, G. Greiss und H.F. Heil, Angew. Chem., 82 (1970) 838; Angew. Chem. Internat. Edit., 9 (1970) 805.
- 4 G.E. Herberich, G. Greiss, H.F. Heil und J. Müller, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1971) 1328.
- 5 G.E. Herberich und G. Greiss, Chem. Ber., 105 (1972) 3413.
- 6 G.E. Herberich und J. Schwarzer, Angew. Chem., 81 (1969) 153; Angew. Chem. Internat. Edit., 8 (1969) 143.
- 7 G.E. Herberich, E. Bauer und J. Schwarzer, J. Organometal. Chem., 17 (1969) 445.
- 8 G.E. Herberich und J. Schwarzer, Chem. Ber., 103 (1970) 2016.
- 9 G.E. Herberich, G. Greiss und H.F. Heil, J. Organometal. Chem., 22 (1970) 723.
- 10 H.F. Heil, Diss. München, 1971.