

DARSTELLUNG UND REDOX-EIGENSCHAFTEN DIKATIONISCHER KOBALTHALBSANDWICHKOMPLEXE

ULRICH KOELLE

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

(Eingegangen den 11. Juni 1979)

Summary

Preparation and redox properties of the novel cations $[\text{CoCp}(\text{an})_3]^{2+}$ and $[\text{CoCp}(\text{bipy})(\text{an})]^{2+}$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{an} = \text{CH}_3\text{CN}$, $\text{bipy} = 2,2'$ -bipyridine) are described.

Zusammenfassung

Darstellung und Redox Eigenschaften der neuen Kationen $[\text{CoCp}(\text{an})_3]^{2+}$ und $[\text{CoCp}(\text{bipy})(\text{an})]^{2+}$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{an} = \text{CH}_3\text{CN}$, $\text{bipy} = 2,2'$ -Bipyridin) werden beschrieben.

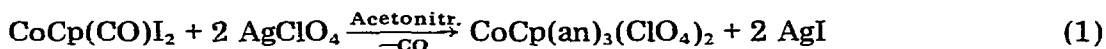
In den Carbonyl(cyclopentadienyl)kobaltdihalogeniden, $\text{CoCp}(\text{CO})\text{X}_2$ (I). ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, Ia, $\text{X} = \text{Br}$, Ib, $\text{X} = \text{I}$) wird CO leicht gegen Donorliganden wie z.B. Pyridin unter Bildung von $\text{CoCp}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{X}_2$ (II: $\text{X} = \text{I}$) ausgetauscht [1,2]. Neutrale, zweizählige Donatoren ^4D geben Salze der Monokationen $[\text{CoCp}^4\text{DX}]^+$ ($^4\text{D} = 2,2'$ -Bipyridin (bipy), IIIa, $\text{X} = \text{Br}$, IIIb, $\text{X} = \text{I}$) [1–3] und mit dianionischen Chelatliganden entstehen neutrale Komplexe wie $\text{CoCp}((\text{O})(\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4)$ (IV) [3], und $\text{CoCp}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)$ (V) [4]. Nachstehend werden Darstellung und Eigenschaften der ersten dikationischen Halbsandwichkomplexe des Kobalts, CoCpL_3^{2+} , beschrieben*.

Ergebnisse

Zusatz von zwei Äquivalenten wasserfreiem AgClO_4 zur Acetonitrillösung von Ib bei -20°C liefert eine rotviolette Lösung, aus der nach Abfiltration von

* Nach Abschluss dieser Arbeit wurde kürzlich ein analoges Salz mit peralkyliertem Cyclopentadienylring, $\text{Co}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{PF}_6)_2$, beschrieben [5].

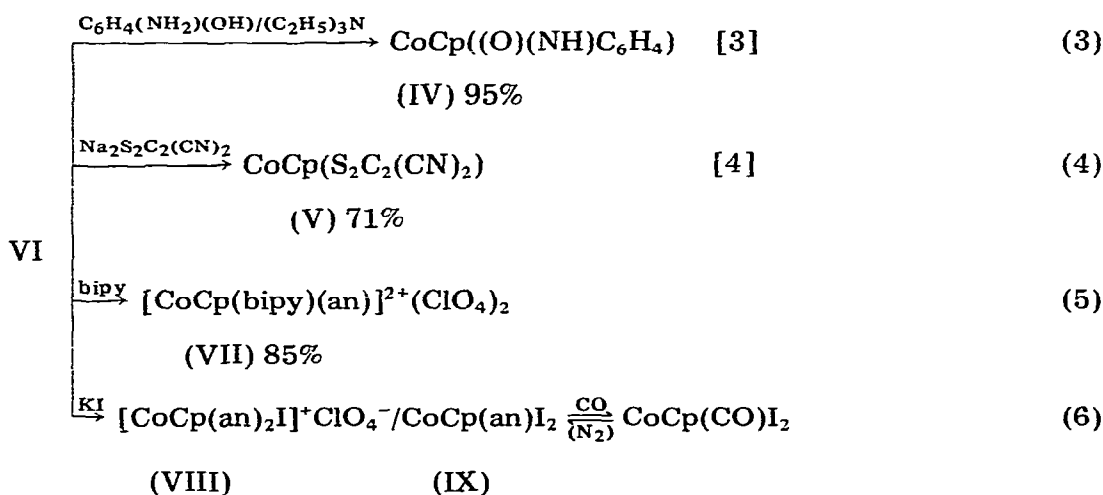
AgI Tris(acetonitril)(cyclopentadienyl)kobaltdiperchlorat, VI, in schwarzroten, glänzenden Quadern kristallisiert (Gl. 1).



Die Identität des Salzes VI folgt aus den Analysendaten und dem ¹H-NMR-Spektrum (s. Experimentelles). Die Verbindung ist in fester Form und in Acetonitrillösung beständig, etwas hygroskopisch, und gibt am Vakuum kein Acetonitril ab. Eine Probe, im Schmelzpunktsrohr erhitzt, explodierte bei 200°C. Mit Wasser oder Tetrahydrofuran tritt augenblicklich Zersetzung ein, wobei Co²⁺ gebildet wird. Ebenso führen Oxoanionen wie Acetat, Carbonat oder Acetylacetonat sowie aliphatische und aromatische Amine zur Zersetzung. Als zum Halogenidabzug nach Gl. 1 Ag₂SO₄ anstelle des Perchlorats verwendet wurde, resultierte eine farblose Acetonitrillösung; nach wässriger Aufarbeitung wurden AgI, Co²⁺ und CoCp₂⁺ in quantitativer Ausbeute bezogen auf die Stöchiometrie der Gl. 2 gefunden, wobei das primär gebildete Co³⁺ durch das Lösungsmittel sofort zu Co²⁺ reduziert werden muss.



Die mit VI durchgeführten Umsetzungen geben die Gl. 3–6 wieder:



Wird VI in Acetonitril mit *o*-Aminophenol zusammengegeben, Gl. 3, so tritt keine sichtbare Veränderung ein, erst mit Triethylamin schlägt die Farbe nach Tiefblau um, charakteristisch für IV. Ebenso erfolgt die Reaktion 4 mit Dicyanodithioethylat fast momentan.

Auch der Austausch von zwei Molen Acetonitril gegen Bipyridin, Gl. 5, ist rasch. Ein Überschuss des Chelatliganden führt zu keiner weiteren Reaktion. Die Zusammensetzung des Salzes VII folgt ebenfalls aus den Analysendaten und den Spektren (s. Experimentelles und Tabelle 1). UV-spektroskopisch kann die Substitution des restlichen Mols Acetonitril in VII durch Br⁻ oder I⁻ zu IIIa bzw. IIIb nachgewiesen werden. Mit *o*-Phenanthrolin trat eine zu Gl. 5 analoge Reaktion ein, das Substitutionsprodukt war jedoch instabil und konnte nicht

TABELLE 1

BANDEN IM BEREICH 400–800 nm DER ELEKTRONENSPEKTREN VON I, II, III, VI, VII UND IX

Verbindung	λ_{\max} (nm)	ϵ	Lösungsmittel	
Ib	CoCp(CO)I ₂	535	1600	CH ₂ Cl ₂ [1]
II	CoCp(C ₅ H ₅ N)I ₂	435 (sch)	1570	CH ₂ Cl ₂ [1]
		640	1850	
IX	CoCp(an)I ₂	430 (sch)	1410	Acetonitril
		627	1365	
IIIa	[CoCp(bipy)Br]ClO ₄	412	690	Acetonitril
		535	960	
	[CoCp(bipy)Br]Br	405	825	CH ₃ OH [1]
		540	1010	
IIIb	[CoCp(bipy)I]ClO ₄	420	1600	Acetonitril
		546	1240	
	[CoCp(bipy)I]I	430	1680	CH ₃ OH [1]
		540	1420	
VI	[CoCp(an) ₃](ClO ₄) ₂	510	656	Acetonitril
VII	[CoCp(bipy)(an)](ClO ₄) ₂	486	950	Acetonitril

Liganden: Cp = η^5 -C₅H₅, bipy = 2,2'-Bipyridin, an = Acetonitril.

in reiner Form erhalten werden. Pyridin lieferte mit VI rotbraune, paramagnetische Lösungen.

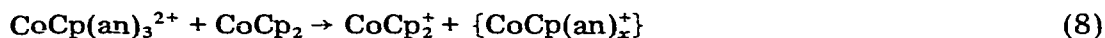
Die Umsetzung von VI mit KI in Acetonitril, Reaktion 6, sollte zu Zwischenstufen der Reaktion 1 führen und wurde spektroskopisch verfolgt. Nach Schütteln einer Lösung von VI in Acetonitril-*d*₃ mit einem Äquivalent KI treten im ¹H-NMR-Spektrum neben dem des Ausgangsproduktes (δ 6.52) zwei neue Cyclopentadienyl-Signale auf mit δ 5.95 und δ 5.72 (gegen int. TMS), die VIII und IX zugeordnet werden können. Im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums findet sich ein Maximum bei 428 nm und eine breite Absorption um 580 nm, entsprechend einer Überlagerung der Typen [CoCpL₂X]⁺ (vgl. IIIa und IIIb in Tab. 1) und CoCpLX₂ (vgl. II in Tab. 1). Ein Überschuss an KI liefert eine grüne Lösung mit dem Cyclopentadienyl-Singulett bei δ 5.72 und einem Elektronenspektrum sehr ähnlich dem von II. Die grüne Lösung absorbiert bereitwillig CO, es entsteht dunkelrotes Ib. IX kann andererseits erhalten werden, wenn eine Acetonitrillösung von Ib mit Stickstoff durchspült wird. Der Vorgang ist beliebig oft wiederholbar.

Die entsprechenden Reaktionen mit KBr verlaufen ähnlich, mit dem Unterschied, dass sich sowohl die türkisblaue, CO-freie Lösung, die sofort aus Ia und Acetonitril gebildet wird, als auch das aus VI und KBr entstehende, blauviolette Derivat relativ rasch unter Grünfärbung und Bildung von Co²⁺ zersetzen.

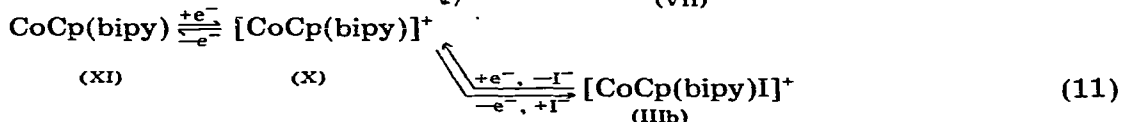
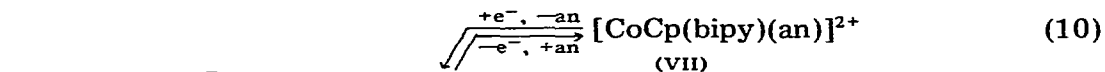
Elektrochemisches Verhalten

Durch Hg wird VI in Acetonitril reduziert. Eine schwach ausgeprägte Stufe im Polarogramm, $E_{1/2}$ +0.07 V, die beim Rühren der Lösung verschwindet, wird dem Paar [CoCp(an)₃]²⁺/[CoCp(an)_x]⁺ zugeordnet. Als Reduktionsprodukt ist Co²⁺ nachweisbar (polarographische Stufe mit $E_{1/2}$ -0.65 V, identisch mit wasserfreiem Co(ClO₄)₂ in Acetonitril). Im Cyclovoltammogramm an der Pt-

Elektrode im selben Lösungsmittel wird ein nahezu reversibler Elektronenübergang beobachtet ($E \equiv (E_p^k + E_p^a)/2 = +0.23$ V, $\Delta E_p = 65$ mV, $i_p^a/i_p^k = 0.86$), an den sich auf der Reduktionsseite ein irreversibler Peak mit einem Peakpotential von -0.95 V anschliesst, der stets für unkomplexiertes Co^{2+} in Acetonitril beobachtet wird. Die Elektrolyse an einem Pt-Netz bei -0.2 V verbrauchte 0.54 F/mol und im Polarogramm der nun hellbraunen Lösung erschienen Stufen für Co^{2+} (s.o.) und CoCp_2^+ ($E_{1/2} -0.95$ V, durch Zugabe von CoCp_2PF_6 gesichert). Danach laufen anschliessend an die Reduktion von VI eine Dismutation und ein weiterer intermolekularer Redoxschritt, Gl. 7 und 8, ab, die zusammen die Reaktion 9 ergeben:



Das Cyclovoltammogramm von VII besteht aus zwei gleichhohen, reversiblen Peaks, $E_1 = -0.013$ V, $i_p^k/i_p^a = 1.08$, und $\bar{E}_2 = -0.616$ V, $i_p^k/i_p^a = 1.01$, Scangeschwindigkeit 20 mV/s. Zusatz von KI verschiebt \bar{E}_1 um 0.235 V kathodisch während \bar{E}_2 ungeändert bleibt. Eichung der Peakhöhe mittels zugesetztem Ferrocen weist die Reduktionen als Einelektronenschritte aus. Es wird danach sowohl VII, als auch IIIb zum selben Monokation X reduziert, das bei weiterer Reduktion in den Neutralkomplex XI des Kobalts(I) übergeht.



Ob X neben dem Chelatliganden noch Acetonitril koordiniert enthält, lässt sich anhand der Cyclovoltammogramme nicht entscheiden. Die Abspaltung bzw. Anlagerung von Acetonitril und I^- , die zumindest mit der Reaktion 11 eintreten muss, braucht als schnelle reversible vor- bzw. nachgelagerte Reaktion die cyclovoltametrische Kurve nicht zu beeinflussen [6]. Halbsandwichkomplexe des Kobalts(I) wie XI sind nur mit CO und Phosphinen als Liganden bekannt. Die reversible, zweistufige Reduktion von IIIb oder VII bildet den ersten Hinweis auf die Existenz von Cyclopentadienylkobalt(I)-Komplexen, deren Gegenligand überwiegend Donatorcharakter besitzt.

Experimentelles

Die elektrochemischen Messungen wurden mit der früher beschriebenen Anordnung [7] durchgeführt. Als Lösungsmittel diente Acetonitril, als Leitsalz Tetrabutylammoniumperchlorat. Alle Potentiale sind gegen die ges. Kalomel-elektrode angegeben.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente ein Gerät Varian EM 360. Die

Elektronenspektren sind auf einem Pye Unicam SP 1750 UV-Spektrometer aufgenommen worden.

Arbeitsvorschriften

Tris(acetonitril)(cyclopentadienyl)kobaltdiperchlorat (VI). 1.86 g (4.58 mmol) Ib werden bei -20°C in 10 ml Acetonitril suspendiert und bei derselben Temperatur 1.886 g (4.58 mmol) wasserfreies AgClO_4 in 20 ml Acetonitril zugetropft. Anschliessend wird bei Raumtemperatur auf 5 ml eingeeengt, das AgI über eine D4-Fritte abfiltriert und das dreifache Volumen Dichlormethan aufgegeben. VII kristallisiert dann bei -40°C in Form schwarzer Kristalle. Ausbeute 1.63 g (80%). Aus der Mutterlauge kann nach Einengen weiteres Salz gewonnen werden.

UV-Spektrum s. Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Acetonitril- d_3): δ 6.52(s, Cp), δ 1.98 (s, Acetonitril). Analyse: Gef.: C, 29.53; H, 3.08; N, 9.51; Co, 13.09. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{CoN}_3\text{O}_8$ (446.1) ber.: C, 29.62; H, 3.16; N, 9.42; Co, 13.21%.

Acetonitril(2,2'-bipyridyl)(cyclopentadienyl)kobaltdiperchlorat (VII). 132 mg (0.296 mmol) VI werden in 3 ml Acetonitril gelöst, 50 mg (0.32 mmol) 2,2'-Bipyridin zugesetzt und 1/2 Std. bei Raumtemperatur gerührt, wobei VII bereits teilweise ausfällt. Die Fällung wird mit 3 ml Toluol vervollständigt, die roten Kristalle werden abgesaugt und mit Toluol gewaschen. Ausbeute 130 mg (85%). VII kann aus Acetonitril umkristallisiert werden.

UV-Spektrum s. Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Aceton- d_6): δ 6.43 (s, Cp), δ 8.0 (m), 4.47 (d), 9.38 (d) (bipy), δ 2.1 (s, Acetonitril, überlagert vom Lösungsmittel). Analyse: gef.: C, 39.11; H, 3.10; N, 8.13. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CoN}_3\text{O}_8$ (520.2) ber.: C, 39.25; H, 3.10; N, 8.08%.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe, der Fa. Analytische Laboratorien Engelskirchen für die Ausführung der schwierigen CH-Verbrennungen und Herrn cand. chem. R. Fuss für zeitweilige experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- 1 R.F. Heck, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 855.
- 2 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 82.
- 3 R.F. Heck, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1513.
- 4 J.M. Locke und J.A. McCleverty, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1157.
- 5 M.L.H. Green und R.B.A. Pardy, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979) 355.
- 6 R.S. Nicholson und I. Shaine, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 706.
- 7 U. Koelle, *J. Organometal. Chem.*, 157 (1978) 327.