

Übergangsmetall-Heterocyclen-Komplexe

III *. Cyclovoltammetrische Untersuchungen an Tricarbonylchrom-Komplexen der Bithiophen-Reihe

Michael Dietrich, Jürgen Heinze*,

*Institut für Physikalische Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Albertstrasse 21,
D-7800 Freiburg (Deutschland)*

Dirk Andrejewski und Wolfgang A. Herrmann*

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,
D-8046 Garching (Deutschland)*

(Eingegangen den 19. Januar 1987)

Abstract

The oxidation of tricarbonylchromium complexes of the bithiophene series (1–4) has been investigated by means of cyclic voltammetry, employing liquid sulfur dioxide/[N(*n*-C₄H₉)₂][PF₆] as the electrolyte. The results show that the organochromium heterocycles 1–4 can be reversibly oxidized at ca. +0.6 V to yield the monocations. Further oxidation to the dications, however, only results in irreversible decomposition of these metal heterocycles.

Zusammenfassung

Die Oxidierbarkeit von Tricarbonylchrom-Komplexen der Bithiophen-Reihe (1–4) wurde cyclovoltammetrisch in flüssigem Schwefeldioxid/[N(*n*-C₄H₉)₂][PF₆] untersucht. Die Messergebnisse zeigen, dass die Heterocyclen-Komplexe 1–4 im Bereich um +0.6 V reversibel zur Stufe des Monokations oxidiert werden können. Eine Weiteroxidation zum Dikation führt dagegen zu irreversibler Zersetzung der Heterocyclen-Komplexe.

Einleitung

Die elektrochemische Charakterisierung von Organometall-Verbindungen findet seit einigen Jahren zunehmendes Interesse [1,2]. Neben der Bestimmung von Redoxpotentialen, die vor allem für die Grundlagenforschung bedeutsam ist (z.B.

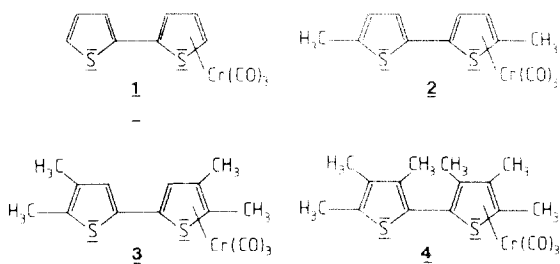
* II. Mitteilung: Ref. 14.

Syntheseplanung), verknüpfen sich mit elektrochemischen Untersuchungen auch Anwendungsperspektiven. Hierzu zählen u.a. das Konzept der ETC-Reaktionen [3], mit dem durch die katalytische Wirkung metallorganischer Systeme neuartige organische Synthesen realisiert werden können, oder die Nutzung solcher Materialien als Elektronenspeicher für Batterieanwendungen [4].

Durch die Entdeckung der reversiblen Auf- und Entladbarkeit polymerer Systeme wie z.B. Polypyrrol, Polythiophen oder Poly-*p*-phenylen [5] erhält die Idee, durch Einbau von Polymerliganden in Metallkomplexe die Gesamtladepkapazität eines sogenannten Elektronenschwamms [4] erheblich zu verbessern, neue Impulse. Aren-Oligomere als Liganden enthaltende Metallkomplexe sind in der Vergangenheit vereinzelt untersucht worden: es handelt sich hierbei im wesentlichen um die Gruppe der Arenchromtricarbonyl-Komplexe. Cyclovoltammetrische Untersuchungen belegen dabei, dass diese Komplexe in Lösungsmitteln geringer Nucleophilie wie z.B. Methylenchlorid oder Trifluoressigsäure reversibel zu den entsprechenden Monokationen oxidiert werden [6,7]. Die elektrochemische Oxidation von Mono- und Bis(chromtricarbonyl)-Komplexen des Dimethyldiphenylzinn liefert innerhalb der voltammetrischen Zeitskala ebenfalls stabile Kationen [8,9]. Dagegen wird für das Verhalten bei der anodischen Oxidation in stärker nucleophilen Lösungsmitteln ein ECE-Mechanismus diskutiert [10-12]. Im Unterschied dazu sind jedoch die Ferrocenylphenyl-Derivate dieser Verbindungsklasse auch in Lösungsmitteln hoher Nucleophilie oxidationsstabil [13].

Kürzlich gelang es durch Umsetzung von Tricarbonyltris(γ -picolin)chrom mit Bithienylderivaten erstmals die Synthese stabiler Bithiophen-Komplexe des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments [14]. Allerdings ergaben die in Propylencarbonat durchgeführten cyclovoltammetrischen Messungen dass die Oxidationsprozesse unter Zersetzung der Komplexe ausnahmslos irreversibel verlaufen.

Da man davon ausgehen kann, dass Propylencarbonat reaktive Kationen ebenfalls nucleophil angreift [15,9], haben wir zur Vermeidung solcher Abbauprozesse voltammetrische Untersuchungen an Tricarbonyl (η^5 -bithiophen)chrom (**1**), Tricarbonyl (η^5 -2,2'-dimethyl-5,5'-bithiophen)chrom (**2**), Tricarbonyl(η^5 -2,2',3,3'-tetramethyl-5,5'-bithiophen)chrom (**3**) und Tricarbonyl (η^5 -2,2',3,3',4,4'-hexamethyl-5,5'-bithiophen)chrom (**4**) in flüssigem Schwefeldioxid durchgeführt (siehe Tab. 1).



Experimentelles

Alle Messungen wurden mit einer Standard-Dreielektrodenanordnung mit einer Platinelektrode als Arbeitselektrode unter Schutzgas durchgeführt. Als Potentiostat diente das Modell 175 der Fa. PAR (EG&G), der durch einen Funktionsgenerator

Tabelle 1

Cyclovoltammetrische Daten der Verbindungen 1–4 ($c = 1 \times 10^{-3} M$, $v = 100 \text{ mV/s}$, $T = -50^\circ \text{C}$)^a

Verbindung	E_{pa1} (V)	E_{pc1} (V)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (V)	i_{pc1}/i_{pa1}	E_{pa2} (V)
1	0.694	0.584	110	0.639	0.84	1.936
2	0.567	0.677	110	0.622	1.00	1.947
3	0.663	0.561	102	0.612	0.98	1.683
4	0.635	0.553	82	0.594	0.95	1.692

^a Alle Potentiale wurden mit einem internen Ferrocen-Standard gegen Ag/AgCl geeicht.

Modell 173 des gleichen Herstellers gesteuert wurde. Die verwandten elektrochemischen Messzellen sind an anderer Stelle beschrieben [16,17].

Schwefeldioxid wurde nach einer von uns entwickelten Methode gereinigt [18]. Als Leitelektrolyt diente Tetra-*n*-butylammonium-hexafluorophosphat (TBAPF₆, 0.1 M). Die Potentiale wurden mit einem internen Ferrocen-Standard kalibriert und auf die wässrige Ag/AgCl-Elektrode umgerechnet. Die Synthese der Komplexverbindungen 1–4 erfolgte nach bekannten Literaturvorschriften [14].

Ergebnisse und Diskussion

Bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung der π -Bithiophen-Komplexe in flüssigem Schwefeldioxid ($T < -10^\circ \text{C}$) gelang die reversible Oxidation von 1–4 zu den entsprechenden Radikalkationen. Dies steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungsergebnissen der Elektrooxidation von Komplexen des Typs (π -Benzol)tricarbonylchrom in Lösungsmitteln geringer Nucleophilie [6,7]. Figur 1 zeigt das Cyclovoltammogramm der Oxidation von 4 in SO₂ bei -50°C und einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s im Potentialbereich zwischen +0.0 und +1.0 V.

Die grosse Stabilität der elektrooxidativ entstehenden Komplexkationen wird in den Cyclovoltammogrammen durch Peakstromverhältnisse von nahezu 1 bis hinab zu Vorschubgeschwindigkeiten von 10 mV/s verdeutlicht. Bei den höhermethylierten Verbindungen 3 und 4 könnte die leichte Abnahme der Peakstromverhältnisse

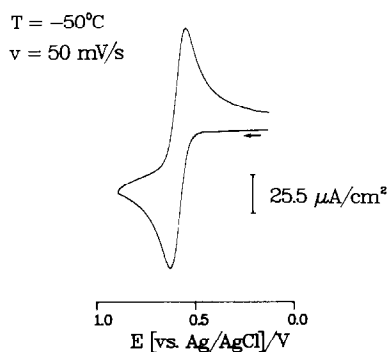


Fig. 1. Cyclovoltammogramm der Oxidation von 4 in flüssigem SO₂ im Potentialbereich zwischen 0.0 und 1.0 V; $c = 1 \times 10^{-3} M$, $T = -50^\circ \text{C}$, $v = 50 \text{ mV/s}$, Arbeitselektrode Platinscheibe ($\varnothing = 1 \text{ mm}$).

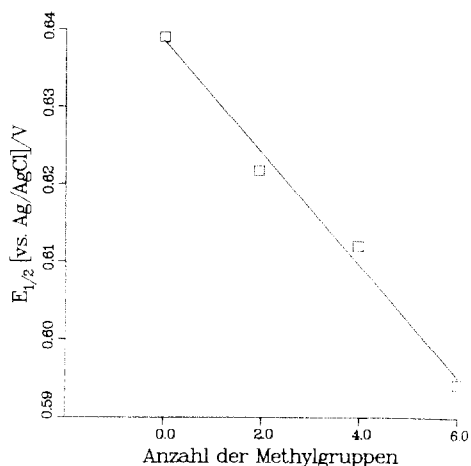


Fig. 2. Halbstufenpotentiale der Monokationenstufe der Verbindungen **1–4** in Abhängigkeit von der Zahl der Methylgruppen am Dithiophenliganden

mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit ein Hinweis auf die reversible Dimerisierung der Kationen über die Methylgruppen sein [19].

Die aus den ΔE_p -Werten berechneten heterogenen Geschwindigkeitskonstanten liegen mit Werten zwischen 6×10^{-3} und $2 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ im quasireversiblen Bereich.

Figur 2 verdeutlicht die lineare Korrelation zwischen den Halbstufenpotentialen der Monokationenstufe von **1–4** und der Zahl der Methylgruppen am Bithiophenliganden. Diese Abnahme der Halbstufenpotentiale mit der Zahl der Methylgruppen ist jedoch weniger stark ausgeprägt als bei den ebenfalls von uns untersuchten freien Bithiophenen [20]. Daraus lässt sich ableiten, dass das höchste besetzte Orbital, dem das Elektron bei der Oxidation entnommen wird, hauptsächlich dem Chromatom zugeordnet werden kann und der Bithiophen-Ligand dieses Orbital nur in geringem Masse beeinflusst. Im Bereich zwischen 1.6 und 2.0 V erscheint in den Cyclovoltammogrammen von **1–4** eine weitere, allerdings irreversible Oxidationsstufe, der die Oxidation zu den entsprechenden Dikationen zugeordnet werden muss. Erschwert wird die Untersuchung dieser Stufe durch Elektrodenbelegungseffekte, die sich nach Fig. 3 in einer extremen Vergrößerung der Peakpotentialsaufspaltung der 1. Stufe

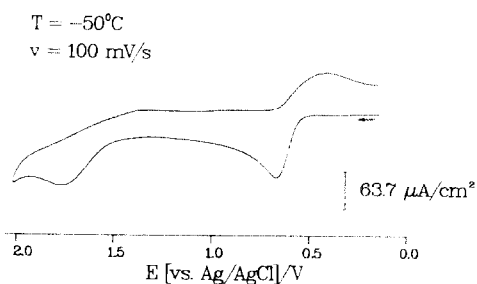


Fig. 3. Cyclovoltammogramm der Oxidation von **3** in flüssigem SO_2 Potentialbereich zwischen 0.0 und 2.0 V; $c = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T = -50^\circ \text{C}$, $v = 100 \text{ mV/s}$. Arbeitselektrode Platinscheibe ($\varnothing = 1 \text{ mm}$).

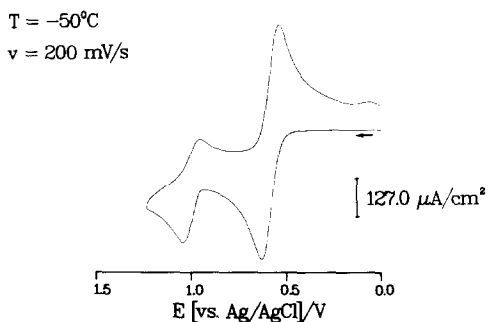


Fig. 4. Cyclovoltammogramm der Oxidation einer $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ Lösung von **3** in flüssigem SO_2 nach der Reaktion mit basischem Al_2O_3 ; $c \ 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T \ -50^{\circ}\text{C}$, $v \ 50 \text{ mV/s}$. Arbeitselektrode Platinscheibe ($\varnothing = 1 \text{ mm}$).

im Cyclovoltammogramm bemerkbar machen. Diese Elektrodenbelegung ist wahrscheinlich auf den Zerfall der Komplexe zurückzuführen, wobei jedoch die Zerfallsprodukte von uns nicht gezielt untersucht wurden.

Die Reaktion der in flüssigem Schwefeldioxid gelösten Komplexe mit basischem Al_2O_3 führt ebenfalls zum Zerfall der Verbindungen unter Freisetzung der Bithiophen-Liganden. Diesen Sachverhalt verdeutlicht Fig. 4, die das Cyclovoltammogramm von **3** nach der Reaktion mit Al_2O_3 zeigt. Man erkennt eine zweite reversible Oxidationsstufe bei einem Potential von 1.0 V. Das Potential dieser Stufe entspricht exakt dem von uns in SO_2 bestimmten Oxidationspotential des freien Bithiophen-Liganden.

Beim Versuch der Elektropolymerisation von **1** zeigt sich im Multisweepexperiment ($T \ -50^{\circ}\text{C}$, $v \ 100 \text{ mV/s}$) bei +1.5 V eine langsam anwachsende, irreversible Oxidationsstufe, die allerdings nicht auf die Bildung eines leitenden Polymeren zurückgeführt werden kann.

Zusammenfassend decken sich unsere Ergebnisse mit Messungen an verschiedenen methylierten Benzolchromtricarbonyl-Komplexen in Lösungsmitteln geringer Nucleophilie wie z.B. Methylchlorid und Trifluoressigsäure [6,7]. Aufgrund des Zerfalls der untersuchten Komplexverbindungen **1–4** bestehen für den Einsatz von chromkomplexiertem Polythiophen als Energiespeicher in Polymerbatterien keine Aussichten.

Dank

Diese Arbeit wurde mit Personal- und Sachmitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie und der Stiftung Volkswagenwerk gefördert, wofür an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Literatur

- 1 P. Lemoine, *Coord. Chem. Rev.*, 47 (1982) 55.
- 2 W. Geiger, *Prog. Inorg. Chem.*, 33 (1985) 275.
- 3 M. Chanon und M.L. Tobe, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 1.
- 4 J.A. Baumann, S.T. Wilson, D.J. Salmon, P.C. Hood und T.J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4773; *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3342.

- 5 G.K. Chandler und D. Pletcher, *Spec. Period. Rep. Electrochem.*, 10 (1985) 117.
- 6 M.K. Lloyd, J.A. McCleverty, J.A. Connor und E.M. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1768.
- 7 S.N. Milligan, I. Tucker und R.D. Rieke, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 987.
- 8 R.D. Rieke, S.N. Milligan, I. Tucker, K.A. Dowler und B.R. Willeford, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) C25.
- 9 R.D. Rieke, I. Tucker, S.N. Milligan, D.R. Wright, B.R. Willeford, L.J. Radonovich und M.W. Eyring, *Organometallics*, 1 (1982) 938.
- 10 T. Ikeshoj und V.D. Parker, *Acta Chem. Scand.*, B37 (1983) 715.
- 11 C. Degrand und A. Radecki-Sudre, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 63.
- 12 K.M. Doxsee, R.H. Grubbs und F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 7819.
- 13 S.P. Gubin und V.S. Khandkarova, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) 449.
- 14 W.A. Herrmann und D. Andrejewski, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 878; vgl. D. Andrejewski, Dissertation, Technische Universität München 1987.
- 15 J. Heinze, K. Hinkelmann, M. Dietrich und J. Mortensen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89 (1985) 1225.
- 16 H. Kiesele, *Anal. Chem.*, 53 (1981) 1952
- 17 J. Heinze, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 831; M. Dietrich, J. Mortensen und J. Heinze, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 508.
- 18 M. Dietrich, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1985.
- 19 V.D. Parker, *Acta Chem. Scand.*, B39 (1985) 227; V.D. Parker und M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 6371.
- 20 J. Heinze und M. Dietrich, unveröffentlichte Ergebnisse.