

Struktureinflüsse bei der oszillographischen Polarographie von Ferrozenen

J. KOMENDA

*Lehrstuhl für theoretische und physikalische Chemie,
Fakultät der Naturwissenschaften der J. E. Purkyně-Universität,
Brno*

Das Ferrozen und seine Derivate wurden oszillographisch mit der rotierenden Platinelektrode verfolgt. Die Verschiebungen des anodischen Einschnittes, der der Oxydation von Ferrozen zum Ferrizinium-Ion gehört, wurden mit den Polarkonstanten σ_p einzelner Substituenten in Korrelation gebracht. Einige Abweichungen von der linearen Abhängigkeit stehen mit verschiedener Möglichkeit der mesomeren Interaktion in der Benzol- und in der Ferrozenserie im Zusammenhang. Auf Grund der bestimmten Strukturabhängigkeiten wurde das oszillographische Verhalten der mit Ferrozen substituierten Chalkone aufgeklärt.

Von den Benzolderivaten, denen sich das Ferrozen $C_{10}H_{10}Fe$ und seine substituierte Derivate in ihren chemischen Eigenschaften sehr nähern, unterscheidet sich das Ferrozen durch leichte Oxydierbarkeit zu den Ferriziniumsalzen. Das System



ist reversibel und die Oxydation ist durch chemische Mittel, als auch elektrochemisch durchführbar. (Fc = Ferrozenyl $C_{10}H_9Fe$).

Das Ferrozen und einige Ferrozenderivate wurden polarographisch von J. Tirouflet und J. Boichârd [1] verfolgt. Neben den Reduktionswellen der reduzierbaren Substituenten weisen alle untersuchten Derivate eine anodische Stufe bei ziemlich positiven Potentialen (Ferrozen +0,20 V gegen GKE) auf. Bei der Reduktion von substituierten Ferrozenen äußert sich im Vergleich mit entsprechenden Benzolderivaten ein stärkerer nukleophiler Charakter des Ferrozens.

Das Ziel unserer Arbeit war das Aufsuchen geeignetster Bedingungen zur oszillographischen Untersuchung dieser Derivate, die Aufklärung der Reversibilität, deren Oxydation und die quantitative Ermittlung der Substituenteneinflüsse bei dieser elektrophilen Reaktion.

Experimenteller Teil

Zur oszillographischen Verfolgung haben wir das Polaroskop Křížík P 576 und die strömende Quecksilberelektrode, rotierende Platinelektrode oder die vibrierende Platinelektrode nach L. Jenšovský [2] verwendet. Um eine genügend positive Polarisierung der Elektrode erreichen zu können, wurde die Platinelektrode als Anode und die

Quecksilberhilfselektrode als Kathode eingeschaltet. Die Lage der Einschnitte an der Potentialachse wurde durch die Q -Werte ausgedrückt und zwar bei allen Messungen in Beziehung zur strömenden Quecksilberelektrode. Bei Messungen, die mit den Platinelektroden durchgeführt wurden, wurden die Meßergebnisse umgerechnet mit Hinsicht darauf, daß hier die Wasserstoffabscheidung in dem benutzten Grundelektrolyt bei einem Potential stattfindet, das dem Q -Wert 0,41 an der Quecksilberelektrode entspricht (Abb. 1).

Als Grundelektrolyt diente uns molare Lösung von Perchlorsäure in 50 %igem Äthanol. In neutralen, alkalischen Lösungen oder anderen Säuren waren die Oszillogramme der Grundlösung an der Platinelektrode nicht gut reproduzierbar. Die Depolarisatorkonzentration war $5 \cdot 10^{-3}$ M.

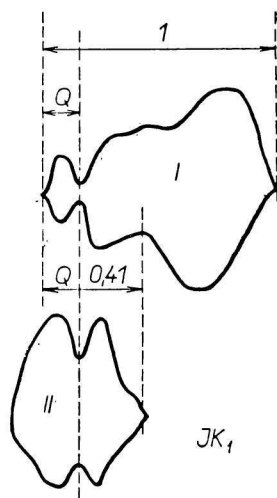


Abb. 1. Die Kurven $dE/dt = f(E)$ des Ferrozens. $5 \cdot 10^{-3}$ M Ferrozen in 1 M-HClO₄ in 50 %igem Äthanol. I. mit der strömenden Quecksilberelektrode; II. mit der rotierenden Platinelektrode.

Die Ergebnisse und Diskussion

Das Ferrozen gibt an den oszillographischen Kurven $dE/dt = f(E)$ einen reversiblen Einschnitt, der der Reaktion (A) entspricht. Das gleiche gilt auch für die substituierten Derivate. Daneben entstehen in Gegenwart reduktionsfähiger Substituenten noch weitere Einschnitte ihrer elektrochemischen Reaktion.

Einige Derivate äußern sich durch die Kapazitätseffekte, die spitzenartige Deformationen an der kathodischen Seite der oszillographischen Kurve bei Anwendung der Quecksilberelektrode verursachen. Diese Deformationen liegen bei einem Q -Wert von etwa 0,5, was einem Potential $-0,5$ gegen GKE entspricht. Am deutlichsten ist das bei den Derivaten sichtbar, die durch $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ substituiert wurden (Abb. 2). Der Vergleich der elektrokapillaren Kurven des Grundelektrolytes und der Lösung nach Zugabe von FeCH_2OH weist auf eine Änderung der Doppelschichtkapazität bei diesem Potential (Abb. 3). Den Kapazitätscharakter dieser Erscheinung bestätigte auch die Temperatur- und die Konzentrationsabhängigkeit.

Die Q -Werte der Einschnitte bei den von uns studierten Derivaten bringt die Tabelle 1.

Wir haben uns bestrebt, die Unterschiede der Q -Werte zwischen den substituierten Derivaten und dem nicht substituierten Ferrozen mit den Polarkon-

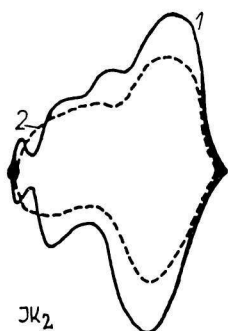


Abb. 2. Die Kurven $dE/dt = f(E)$ des Ferrozenylkarbinols.

Grundlösung 1 M-HClO₄ in 50 %igem Äthanol; 1. nach Zugabe von FcCH₂OH zu $5 \cdot 10^{-3}$ M.

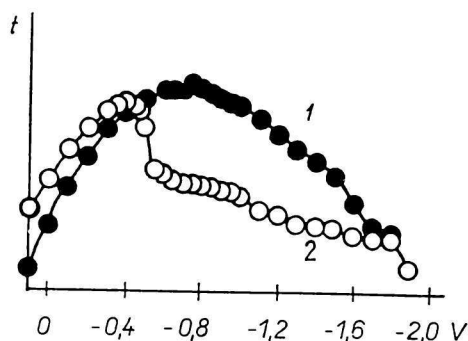





Abb. 3. Elektrokapillare Kurven.
1. Grundlösung; 2. mit FcCH₂OH.
Konzentrationen wie in Abbildung 2.

stanten einzelner Substituenten in Korrelation zu bringen. Es ergibt sich kein Zusammenhang zwischen den Q -Werten und den Hammettschen σ_m - und Taftschen σ^* -Konstanten, es gibt aber eine gute lineare Abhängigkeit zwischen den Verschiebungen (ΔQ) der Q -Werte und den Hammettschen σ_p -Konstanten (Abb. 4). Diese lineare Abhängigkeit ist auch für die drei substituierte Derivate (Punkte 26, 27, 28) gut erfüllt.

Einige Abweichungen haben sich bei Aldoxim (14), Ketoxim (15) und Amin (1) gezeigt. Unser Meinung nach, steht das im Zusammenhang mit der Methode der Bestimmung zutreffender σ_p -Werte. Sie wurden nämlich von der Verschiebung der polarographischen Halbstufenpotentiale der Reduktion der Nitrogruppe der entsprechend substituierten Nitroderivate von Thiofen [3] und von Benzol (eigene Messung) ermittelt, und man kann voraussetzen, daß in dieser Reaktionsserie neben den Induktionseffekten der Substituenten auch die mesomeren Effekte zur Geltung kommen und daß deren Einfluß in der Polarkonstante eingeschlossen ist. Bei der elektrochemischen Oxydation von Ferrozenen kann es nicht zu einer solchen mesomeren Interaktion zwischen dem Substituenten und dem Reaktionszentrum kommen. Die Verfolgung der Substituenteneinflüsse in der Ferrozenserie kann daher zur Unterscheidung der Induktions- und mesomeren Effekte beitragen. Dieses Problem bearbeiten wir jetzt durch andere Methoden. Bei Ferrozenderivaten kann zur Schwächung

Tabelle 1
Übersicht untersuchter Ferrozenen und ihrer Q -Werte

| Nr. | Substituent | Platinelektrode | | Strömende Quecksilberelektrode | | Bemerkung |
|-----|---|-----------------|-----------------|--------------------------------|----------------------------------|--|
| | | Q_A | Q_K | Q_A | Q_K | |
| 1 | $-\text{NH}_2$ | | | 0,25 | 0,25 | im neutralen Milieu |
| 2 | $-\text{CH}_3$ | | | 0,17 | 0,18 | |
| 3 | $-\text{C}_2\text{H}_5$ | | | 0,16 | 0,16 | |
| 4 | $-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ | | | 0,16 | 0,16 | |
| 5 | $-\text{H}$ | 0,15 | 0,16 | 0,14 | 0,15 | |
| 6 | $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ | | | 0,14 | 0,14 | |
| 7 | $-\text{C}_6\text{H}_5$ | 0,13 | 0,13 | 0,14 | 0,14 | |
| 8 | $-\text{NH}_3^+$ | 0,13 | 0,12 | | | |
| 9 | $-\text{CH}_2\text{OH}$ | | | 0,12 | 0,12 | |
| 10 | $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ H | 0,06 | 0,07 | 0,04 | 0,04 | |
| 11 | $-\text{J}$ | 0,06 | 0,06 | 0,04 | 0,04 | α = Reduktion des Substituenten |
| 12 | $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{J}^-$ | 0,05 | 0,05 | | | |
| 13 | $-\text{CO}-$  | 0,04 | 0,04 | — | 0,81 α | |
| 14 | $-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ H | 0,03 | 0,05 | | | |
| 15 | $-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ CH ₃ | 0,03 | 0,04 | | | |
| 16 | $-\text{CO}-$  | 0,01 | 0,02 | 0,73 | 0,73 α | |
| 17 | $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ | 0,01 | 0,00 | 0,92 | 0,91 α | |
| 18 | $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ | 0,00 | 0,00 | 0,77 | 0,79 α | |
| 19 | $-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ C ₆ H ₅ | 0,00 | 0,05 | 0,74 | 0,67 + 0,74 + + 0,80 α | |
| 20 | $-\text{COOH}$ | 0,00 | 0,02 | | | |
| 21 | $-\text{CO}-\text{H}$ | -0,01 (0,15) | -0,01 (0,15) | | | |
| 22 | $-\text{CO}-\text{CH}_3$ | -0,01 | 0,00 | | | |
| 23 | $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ | -0,01 | +0,01 | 0,84 | 0,84 α | |
| 24 | $-\text{CO}-$  | -0,01 | -0,01 | 0,72 | 0,72 α | |
| | $-\text{CN}$ | -0,05 | -0,05 | | | |
| | disubstituierte Derivate | | | | | |
| 26 | $-\text{COCH}_3$ $-\text{CH}_3$ | 0,05 | 0,05 | 0,04 | 0,04 | |
| 27 | $-\text{COCH}_3$ $-\text{COCH}_3$ | -0,12 | -0,12 | | | |
| 28 | $-\text{COOH}$ $-\text{COOH}$ | -0,13 | -0,13 | | | |

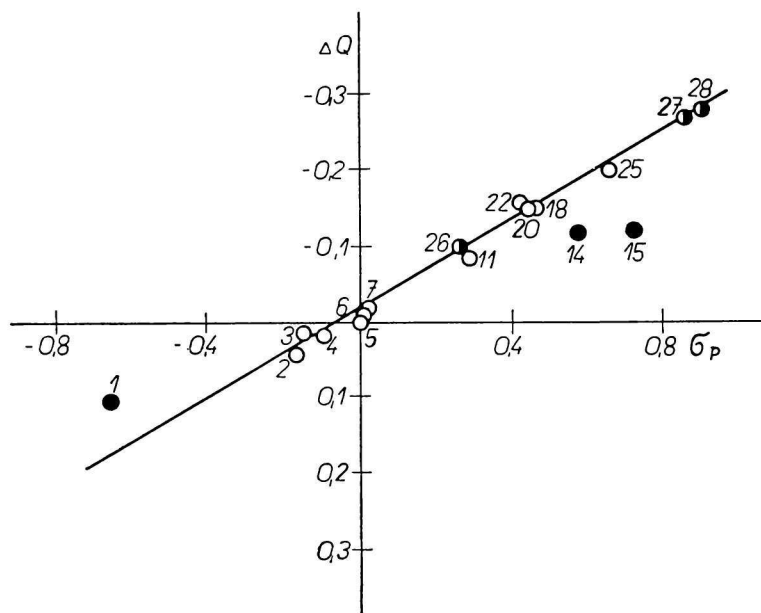


Abb. 4. Abhängigkeit zwischen den Verschiebungen der Q -Werte und den Polarkonstanten der Substituenten.
Bezeichnung einzelner Derivate gemäß der Tabelle 1.

des elektronegativen Charakters der Oximgruppen noch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbildung, die sterisch möglich ist, beitragen.

Von dem Vergleich der Q -Werte verschiedener Derivate des Typus $Fc-CO-X$, wo X ist H (Tabelle 1, Nr. 21), OH (20), CH_3 (22), CH_2COCH_3 (23), C_6H_5 (18), $CH_2C_6H_5$ (17), Thienyl (24), Furyl (16), ergibt sich sehr kleiner Einfluß eines Substituenten, der auf das Reaktionszentrum mittels der Carbonylgruppe gebunden wird; alle Q -Werte liegen zwischen $-0,01$ und $+0,01$. Eine Ausnahme besteht beim Pyrrolderivat (Q 0,04), wo die Pyrrolgruppe infolge ihrer großen Elektropositivität den Einfluß der Carbonylgruppe schwächt; dazu wird auch die Wasserstoffbrückenbildung zwischen dem Carbonyl und dem Stickstoff beitragen.

Interessante Ergebnisse hat die oszillographische Polarographie der Chalkone gegeben, die durch einen oder zwei Ferrozenyle substituiert sind. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die Einschnitte, die der Reduktion von $-CO-CH=CH-$ entsprechen, wurden mit der Quecksilberelektrode gewonnen. Bei der Substitution von Phenyl durch elektropositiveres Ferrozenyl äußert sich ihre Verschiebung zu negativeren Potentialen und zwar weniger wenn die Substitution von der Seite des Carbonyls (vergleiche Derivate II

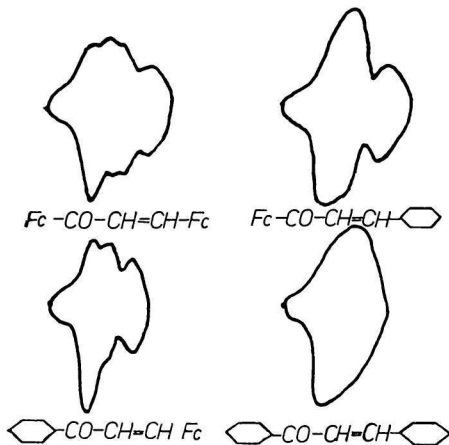
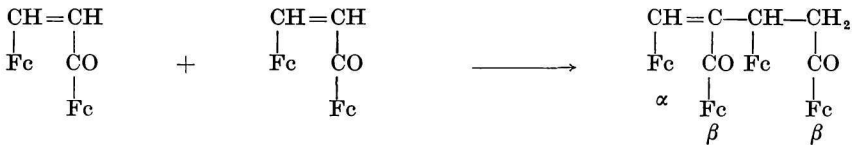
Tabelle 2
Die *Q*-Werte der Chalkone A—CO—CH=CH—B

| Nr. | Substituent | | <i>Q</i> -Werte der Einschnitte | | | | |
|------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|----------|---------|---------------------------------|-------------|
| | A | B | anodische an der Pt-Elektrode | | | kathodische an der Hg-Elektrode | |
| | | | γ | α | β | | |
| <i>I</i> | Fc | Fc | 0,16 | 0,07 | -0,01 | 0,69 | |
| <i>II</i> | Fc | C ₆ H ₅ | — | — | 0,01 | 0,57 | 0,89 + 0,91 |
| <i>III</i> | C ₆ H ₅ | Fc | 0,18 | 0,08 | — | 0,61 | 0,93 |
| <i>IV</i> | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | — | — | — | 0,53 | 0,80 |

und *IV*) und mehr von der Seite des Vinyls (vergleiche *III* und *IV*) stattfindet. Bei der Substitution beider Phenylgruppen ist die Verschiebung am größten.

Die der Oxydation von Ferrozen entsprechenden Einschnitte bietet der Stoff *IV* selbstverständlich nicht. Der Stoff *II* gibt einen Einschnitt mit *Q* 0,01, was im Einklang mit den *Q*-Werten von Ferrozenderivaten des Typus Fc—CO—X ist. Mit dem Stoffe *III* erscheinen dagegen zwei Einschnitte bei negativeren Potentialen *Q* 0,08 und 0,18 und mit dem Stoffe *I* insgesamt drei

Schema 1



Einschnitte (Abb. 5). Man könnte das durch die Dimerisation durch eine Vinylgruppe erklären, die zum Beispiel bei dem Stoffe *I* nach Schema 1 verlaufen würde.

Abb. 5. Die Kurven $dE/dt = f(E)$ verschiedener Chalkone in äthanolischer HClO₄-Lösung. Konzentration des Stoffes $5 \cdot 10^{-3}$ M, rotierende Platinelektrode.

Die entstandene Substanz hat das Ferrozen auf drei Weisen gebunden (bezeichnet α , β , γ). Dem Ferrozen β , das mittels einer CO-Gruppe gebunden wird, gehört der Einschnitt mit Q 0,01; dieser Einschnitt ist auch deutlich größer als die zwei anderen. Dem Ferrozen γ gehört der Einschnitt mit dem Q -Wert 0,16—0,18, was im Gebiete der Q -Werte von Methyl- und Äthylferrozen liegt. Der mittlere Einschnitt Q 0,07 entspricht dann dem Ferrozen α .

Mein Dank gehört Herrn Prof. J. Tirouflet, Faculté des Sciences, Dijon, in dessen Laboratorium und mit seinem freundlichen und ratvollen Interesse ich diese Arbeit meistens durchgeführt habe.

SLEDOVANIE ŠTRUKTURÁLNYCH VPLYVOV PRI OSCILOGRAFICKEJ POLAROGRAFII DERIVÁTOV FEROCÉNU

J. Komenda

Ústav teoretickej a fyzikálnej chémie,
Prírodovedecká fakulta Univerzity J. E. Purkyňa, Brno

Ferrocén a jeho deriváty poskytujú v 1 M-HClO₄ s 50 % etanolom za použitia rotujúcej platinovej elektródy anodické zářezy. Tieto zářezy sa porovnávali s polárnymi konštantami σ_p jednotlivých substituentov. Vysvetľuje sa oscilopolarografické chovanie chalcónov, substituovaných ferrocénom.

СТРУКТУРНЫЕ ВЛИЯНИЯ ПРИ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ ФЕРРОЦЕНОВ

Я. Коменда

Институт теоретической и физической химии, Естественный факультет Университета
им. Я. Е. Пуркине, Брно

Ферроцен и его производные дают в среде 1 M-HClO₄ с 50 % этанола при пользовании платиновым вращающимся электродом анодные зубцы. Эти зубцы сопоставлялись с полярными константами σ_p отдельных заместителей. Было объяснено осциллополярографическое поведение халконов, замещенных ферроценом.

Preložil I. Smoleč

LITERATUR

1. Tirouflet J., Boichard J., *Compt. rend.* **250**, 1861 (1960).
2. Jenšovský L., *Chem. Technik* **8**, 360 (1956).
3. Chané J. P., *Dissertation*. Faculté des Sciences, Dijon 1962.

Eingegangen am 17. September 1963