

Max Herberhold und Chester R. Jablonski

## Donator-Akzeptor-Eigenschaften fünfgliedriger Cycloolefin-Liganden im System $C_5H_5Mn(CO)_2L^1$

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 13. August 1968)

Der relative Einfluß eines Liganden L auf die Elektronendichte am Zentralmetall in  $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexen läßt sich an Hand der  $C=O$ -Valenzschwingungen im IR-Spektrum und der Cyclopentadienyl-Ringprotonen-Signale im  $^1H$ -NMR-Spektrum verfolgen. Während Cycloolefin-Kohlenwasserstoffe die Elektronendichte am Zentralmetall im Vergleich zu  $C_5H_5Mn(CO)_3$  erhöhen, ähnelt Vinylencarbonat in seinen Donator-Akzeptor-Eigenschaften dem Liganden Kohlenmonoxid. Maleinsäureanhydrid übertrifft CO in seiner Fähigkeit, elektrische Ladung vom Metallatom abzuziehen.

Nachdem in vorausgegangenen Arbeiten<sup>2,3</sup> die Darstellung von 12 Komplexen der Struktur  $C_5H_5Mn(CO)_2L$  (L = fünfgliedriges Cycloolefin) beschrieben worden war, lag es nahe, den Einfluß der verschiedenen Liganden auf die benachbarten CO-Gruppen und den Cyclopentadienylring zu untersuchen und daraus Rückschlüsse auf die koordinativen Eigenschaften der Cycloolefine im System  $C_5H_5Mn(CO)_2L$  zu ziehen.

Es ist seit langem bekannt, daß die  $C=O$ -Valenzschwingungen im IR-Spektrum von Metall-carbonyl-Komplexen besonders empfindlich auf jede Veränderung in der elektronischen Struktur des Gesamtkomplexes ansprechen, wie sie etwa durch Variation eines Liganden hervorgerufen werden kann. Mit zunehmender Rückbindung vom Metall zu den CO-Gruppen werden zunehmend die antibindenden  $p\pi^*$ -Orbitale des Liganden CO besetzt, was zur Erniedrigung der  $\nu_{C=O}$ -Frequenz führt. Die Lage der  $\nu_{C=O}$ -Schwingungen im IR-Spektrum oder die aus den Frequenzen berechnete angenäherte Valenzkraftkonstante  $k(C=O)$  können daher als relativer Gradmesser dafür verwendet werden, wieweit die Elektronendichte am Zentralmetall bei der Substitution eines Liganden ansteigt oder abnimmt. — Es ist jedoch auf keinen Fall zulässig, die Frequenzen  $\nu(C=O)$  oder die Kraftkonstanten  $k(C=O)$  für eine getrennte

<sup>1</sup>) Auszugsweise vorgetragen auf der XI. Internationalen Konferenz über Koordinationschemie, Haifa, September 1968; vgl. Progress in Coordination Chemistry, herausgegeben von M. Cais, S. 385, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York, 1968.

<sup>2</sup>) E. O. Fischer und M. Herberhold, Essays in Coordination Chemistry, Exper. Suppl. IX, S. 259–305, Birkhäuser Verlag, Basel 1964.

<sup>3</sup>) M. Herberhold und C. R. Jablonski, Chem. Ber. 102, 767 (1969), vorstehend.

Betrachtung der Donatoreigenschaften oder der Akzeptorwirkung in einer Reihe von Liganden zu verwenden, da jede Veränderung in der Struktur des Liganden gleichzeitig sowohl die Donator- wie auch die Akzeptorkapazität des koordinativen Zentrums verändert. So ist das  $\pi$ -Donatorvermögen der olefinischen  $C=C$ -Doppelbindung in Maleinsäureanhydrid sicher wesentlich geringer als in Cyclopenten, und zugleich macht der durch die Anhydridgruppe bedingte Elektronensog das Maleinsäureanhydrid gegenüber dem Metallatom zu einem attraktiven Elektronenakzeptor. Die Frequenzen  $\nu(C\equiv O)$  bzw. die Kraftkonstanten  $k(C\equiv O)$  geben grundsätzlich nur darüber Auskunft, wie sich das Zusammenspiel von koordinativer Donorbindung ( $M\leftarrow L$ ) und  $\pi$ -Akzeptor-Rückbindung ( $M\rightarrow L$ ) zwischen Metallatom und Ligand auf die relative Elektronendichte am Zentralmetall auswirkt.

Die Tabelle enthält die beiden  $C\equiv O$ -Valenzschwingungen der untersuchten  $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexe sowie die daraus nach der einfachen *Cotton-Kraihanzel-Näherung*<sup>4)</sup> berechneten Valenzkraftkonstanten  $k$  und  $CO/CO$ -Wechselwirkungskonstanten  $k_i$ . Da es sich um Verbindungen gleichartigen Strukturtyps handelt, kann auf eine Korrektur der  $k(C\equiv O)$ -Werte in erster Näherung verzichtet werden (vgl. l. c.<sup>5,6)</sup>). Die Verbindungen sind nach zunehmender Frequenz der totalsymmetrischen  $\nu C\equiv O$ -Schwingung (Rasse  $A_1$ ) geordnet. Die  $\nu C\equiv O$ -Absorptionen sind in Lösungsspektren außerordentlich scharf und zeichnen sich zudem durch hohe Intensität und gute Reproduzierbarkeit ( $\pm 3/cm$ ) aus; wegen der geringen Löslichkeit der Komplexe **8** und **12** wurde Benzol als Solvens verwendet.

Leider scheint es keine charakteristische und gut reproduzierbare IR-Frequenz des Cyclopentadienylringes zu geben, die mit einer Veränderung des Liganden  $L$  deutlich variiert (vgl. l. c.<sup>2)</sup>). Das scharfe Signal der 5 Cyclopentadienylprotonen im  $^1H$ -NMR-Spektrum spricht jedoch fast ebenso empfindlich auf eine veränderte Elektronendichte am Zentralmetall an wie die  $\nu C\equiv O$ -Schwingungen im Fall der  $CO$ -Liganden. In früheren Arbeiten über  $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexe<sup>2,7)</sup> wurde die unterschiedliche chemische Verschiebung der Fünfringprotonen in Abhängigkeit vom Liganden nicht beobachtet, weil Benzol als Lösungsmittel verwendet worden war. In Benzol-Lösung tritt offenbar eine spezifische Wechselwirkung (Auflagerung?) des Solvens mit dem  $\pi$ -gebundenen aromatischen Fünfring auf, durch die der Einfluß des Zentralmetalls auf die Ringprotonen zumindest teilweise kompensiert wird (vgl. l. c.<sup>8)</sup>). Auch eine Wechselwirkung des Donorsolvens Benzol mit dem  $\pi$ -gebundenen Olefin erscheint denkbar. — Für die  $^1H$ -NMR-Messungen an  $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Verbindungen wurde nun Aceton- $d_6$  verwendet, da die meisten Komplexe in diesem Solvens ausreichend löslich sind. Es muß jedoch auch in Aceton mit einer Wechselwirkung zwischen dem aromatischen Ring bzw. den einzelnen Ringwasserstoffatomen und dem Solvens gerechnet werden, da die Carbonylgruppe des Ketons Akzeptor-Eigenschaften besitzt<sup>9)</sup>. Mit zunehmender Elektronendichte am Zentralmetall nimmt die abschirmende

4) F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

5) L. M. Bower und M. H. B. Stiddard, Inorg. Chim. Acta **1**, 231 (1967).

6) L. H. Jones, Inorg. Chem. **6**, 1269 (1967).

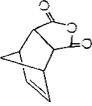
7) C. Barbeau, Canad. J. Chem. **45**, 161 (1967).

8) R. H. Herber, R. B. King und G. K. Wertheim, Inorg. Chem. **3**, 101 (1964).

9) A. Mangini und F. Taddei, Inorg. Chim. Acta **2**, 8 (1968).

Charakteristische IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexe (L = fünfgliedriges Cycloolefin)

Nr.	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ L =	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>a)</sup> $\frac{A_1}{B}$	$k$ [ $\frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}$ ]	$k_i$ [ $\frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}$ ]	$\tau_{\text{C}_5\text{H}_5}$ <sup>b)</sup>	I.-P. [eV] <sup>d)</sup>	$\tau_{\text{olefin}}$ <sup>b)</sup>	$\Delta\tau_{\text{olefin}}$ <sup>b)</sup>
1		1951 1892	14.91	0.46	5.40		2.90 (~6.2?) <sup>c)</sup>	$\left. \begin{array}{l} -0.78 \\ (\sim 1.15?) \end{array} \right\}$
2		1952 1892	14.92	0.47	5.39	7.29	5.92	1.62
3		1953 1895	14.95	0.45	5.40	7.19	6.49	2.48
4		1953 1895	14.95	0.45	5.44		(~6.4?) <sup>c)</sup>	(~2.32?)
5		1955 1896	14.98	0.46	5.37		6.11	
6		1957 1899	15.01	0.45	5.36	7.27	5.84	2.57

7		1960	1904	15.08	0.44	5.30	~4.85 ~5.41	~1.75 ~2.01
8		1966	1906	15.14	0.47	5.22	~6.36	~2.67
9		1969	1916	15.24	0.42	5.20	4.61	1.72
10		1973	1914	15.26	0.46	5.14		
11		2001	1942	15.70	0.47	5.09	2.78	0.35
12		2016	1957	15.94	0.47	4.78	5.59	2.92
	CO	2026 (A <sub>1</sub> )	1935 (E)	15.61	0.49	5.04		8.12

a) In Benzol-Lösung, Mittelwerte von 3 unabhängigen Messungen, vgl. I. c.<sup>3)</sup>.

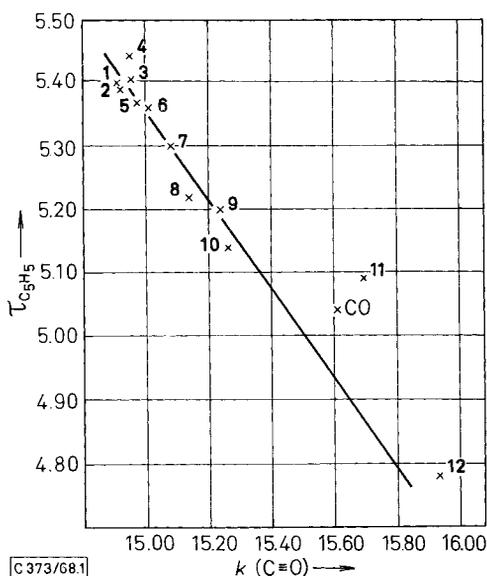
b) In Aceton-d<sub>6</sub>, Konzentration der Meßlösung ~0.1 mMol/0.3 cm Aceton-d<sub>6</sub>, vgl. I. c.<sup>3)</sup>.

c) Das olefinische Signal liegt innerhalb eines Multipletts; es wurde ein geschätzter Näherungswert verwendet.

d) Nach I. c.<sup>12)</sup>, Fehlergrenze  $\pm 0.1$  eV.

Wirkung des Mangans auf die Protonen des Cyclopentadienylringes zu, so daß sich das  $C_5H_5$ -Signal in charakteristischer Weise zu höheren Feldern verschiebt. Die Reproduzierbarkeit der chemischen Verschiebungen ist gut ( $\pm \tau 0.02$ ).

In der Abbild. sind die Valenzkraftkonstanten  $k(C\equiv O)$  der untersuchten  $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Verbindungen gegen die  $^1H$ -NMR-Signale des Cyclopentadienylringes  $\tau_{C_5H_5}$  aufgetragen. Es ergibt sich in erster Näherung eine lineare Beziehung, von der nur die Komplexe mit Liganden relativ hohen Akzeptorcharakters (Vinylencarbonat, Maleinsäureanhydrid sowie Kohlenmonoxid) etwas abweichen. Diese angenähert lineare Abhängigkeit zeigt, daß die beiden als „Sonden“ verwendeten Meßgrößen  $k(C\equiv O)$  und  $\tau_{C_5H_5}$  tatsächlich denselben Effekt widerspiegeln, nämlich den Einfluß des Liganden auf die Elektronendichte am Zentralmetall Mangan\*).



Zusammenhang zwischen Valenzkraftkonstante  $k(C\equiv O)$  und chemischer Verschiebung der Ringprotonen  $\tau_{C_5H_5}$  in  $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexen ( $L =$  fünfgliedriges Cycloolefin).  
(Die Bezifferung der Komplexe bezieht sich auf die Tab.)

Aus Tab. und Abbild. läßt sich entnehmen, daß die Cycloolefin-Kohlenwasserstoffe in den Komplexen 2–6 sehr ähnliche Donator-Akzeptor-Eigenschaften besitzen müssen; eine zweite, nicht konjugierte  $C=C$ -Doppelbindung im Ringsystem von  $L$  hat praktisch keinen Einfluß auf die elektronischen Verhältnisse im Komplex  $C_5H_5Mn(CO)_2L$ . Im Vergleich zum Liganden Kohlenmonoxid erhöhen die Olefine  $L$  in den Komplexen 1–6 die Elektronendichte am Zentralmetall merklich. Der

\* *Ann. b. d. Korr.* (8. 1. 1969): Der angenähert lineare Zusammenhang zwischen der Valenzkraftkonstante  $k(C\equiv O)$  und dem  $^1H$ -NMR-Signal des Cyclopentadienylringes  $\tau_{C_5H_5}$  wurde inzwischen auch bei anderen Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Komplexen, insbesondere des Eisens, beobachtet (vgl. *R. B. King*, Proceedings of the First International Symposium on New Aspects of the Chemistry of Metal Carbonyls and Derivatives, Venedig, September 1968; Vortrag E 6).

Übergang elektrischer Ladung vom Cycloolefin zum Mangan wird jedoch geringer, wenn die  $C=C$ -Doppelbindung in Konjugation zu einem aromatischen System steht; durch die Wechselwirkung der olefinischen Doppelbindung mit den  $\pi$ -Elektronen des aromatischen Sechsrings dürfte in den Komplexen **7** und **9** sowohl die Donatorfunktion des Cycloolefinliganden geschwächt wie auch sein Akzeptorvermögen erhöht sein. — Carbonylgruppen in unmittelbarer Nachbarschaft zur  $C=C$ -Bindung des Liganden mindern den Elektronenübergang vom Olefin zum Metall noch stärker. Ein Vergleich der beiden Komplexe **8** und **12** zeigt dabei sehr eindrucksvoll, daß die Konjugation der elektronenziehenden Gruppierung zur koordinativ gebundenen Doppelbindung eine entscheidende Rolle spielt.

Von den im System  $C_5H_5Mn(CO)_2L$  untersuchten fünfgliedrigen Cycloolefinen *L* bewirkt Vinylencarbonat offenbar eine Elektronendichte am Zentralmetall Mangan, die sich ungefähr mit der des Stammkomplexes  $C_5H_5Mn(CO)_3$  vergleichen läßt (Abbild.). Maleinsäureanhydrid schließlich übertrifft Kohlenmonoxid in seiner Fähigkeit, Elektronen vom Zentralmetall abzusaugen (vgl. l. c.<sup>10,11</sup>). Das deutliche Ansteigen der Valenzkraftkonstante  $k(C\equiv O)$  bei der Substitution eines CO-Liganden in  $C_5H_5Mn(CO)_3$  durch Maleinsäureanhydrid weist darauf hin, daß dieser Ligand die benachbarten CO-Gruppen bei der Mn-Ligand-Rückbindung fühlbar entlastet. Gleichzeitig wird durch den Elektronensog des Maleinsäureanhydrids die Abschirmung der  $C_5H_5$ -Ringprotonen am  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienylring vermindert, und das  $C_5H_5$ -Signal im  $^1H$ -NMR-Spektrum verschiebt sich gegenüber  $C_5H_5Mn(CO)_3$  zu niedrigeren Feldern. Der im Vergleich zu CO erhöhte Elektronenakzeptorcharakter des Liganden Maleinsäureanhydrid ließ sich auch in einer Reihe von Komplexen des Typs  $ArCr(CO)_2L$  (*Ar* = substituierter Benzolring, *L* = Maleinsäureanhydrid) bestätigen, die durch photochemische CO-Substitution aus  $ArCr(CO)_3$  erhalten werden konnten<sup>10</sup>). In allen Fällen bewirkt die koordinative Bindung des Maleinsäureanhydrids  $C_4H_2O_3$  an Chrom, daß die Valenzkraftkonstante  $k(C\equiv O)$  der beiden verbleibenden CO-Liganden deutlich ansteigt. In den  $^1H$ -NMR-Spektren der Komplexe  $ArCr(CO)_2C_4H_2O_3$  liegen zudem sowohl die Signale der aromatischen Protonen wie auch die der Substituenten am  $\pi$ -gebundenen Sechsring stets bei niedrigerem Feld als in den  $ArCr(CO)_3$ -Verbindungen.

Wie die Frequenz der  $C\equiv O$ -Valenzschwingungen und die magnetische Abschirmung der Cyclopentadienyl-Ringprotonen wird auch das Ionisationspotential I.-P. einer Koordinationsverbindung im wesentlichen von der Elektronendichte am Zentralmetall bestimmt. Die bisher gemessenen<sup>12</sup>) und in der Tab. aufgeführten massenspektroskopischen I.-P.-Werte bestätigen, daß das Ionisationspotential bei den untersuchten  $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexen mit abnehmender Elektronendichte am Manganatom ansteigt; die Genauigkeit der Messungen ( $\pm 0.1$  eV) scheint jedoch für feinere Unterscheidungen nicht auszureichen. Zusammenhänge zwischen den Donator-Akzeptor-Eigenschaften eines Liganden *L*, den  $\nu_{C\equiv O}$ -Frequenzen und dem Ionisations-

<sup>10</sup>) M. Herberhold und C. Jablonski, J. organomet. Chem. **14**, 457 (1968)

<sup>11</sup>) F. Calderazzo und R. Henzi, J. organomet. Chem. **10**, 483 (1967).

<sup>12</sup>) J. Müller und M. Herberhold, J. organomet. Chem. **13**, 399 (1968).

potential I.-P. wurden auch bei anderen Metall-carbonyl-Systemen beobachtet<sup>13,14</sup>). Bei Eisenkomplexen konnte als zusätzliches Maß für die Elektronendichte am Zentralmetall die <sup>57</sup>Fe-Isomerieverschiebung im *Mössbauer*-Spektrum herangezogen werden, die bei neutralen Cyclopentadienyl-eisen-Verbindungen in einer linearen Beziehung zum  $\tau_{C_5H_5}$ -Wert des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums steht<sup>8</sup>).

Die Tab. enthält weiterhin die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der olefinischen Protonen an der koordinativ gebundenen C=C-Doppelbindung des Liganden L ( $\tau_{olefin}$ ) sowie die Verschiebung dieser Signale gegenüber dem freien Olefin ( $\Delta\tau_{olefin}$ ). Hier läßt sich keinerlei Zusammenhang zwischen den <sup>1</sup>H-NMR-Signalen und den Donator-Akzeptor-Eigenschaften des Cycloolefins feststellen. Offenbar wird die kernmagnetische Absorption des olefinischen Protons in den C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>L-Verbindungen in erster Linie durch die Entfernung zum Zentralmetall bestimmt. So zeigen die Komplexe **3**, **4**, **5**, **6** und **8** mit Bicyclo[2.2.1]hepten-Liganden sowohl eine ähnliche Lage des olefinischen Protonensignals ( $\tau$  5.8—6.5) wie auch eine recht gleichartige Verschiebung der olefinischen Absorption zu höheren Feldern, wenn das freie Olefin L an das Fragment [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>] angelagert wird ( $\Delta\tau = 2.3 - 2.7$ ). In den Verbindungen **1** und **11** wird das dem O-Atom benachbarte olefinische Proton bei der Koordination entweder nur geringfügig zu höheren Feldern oder — wie im Falle des 2.3-Dihydrofurans — sogar zu niedrigeren Feldern verschoben. Bei allen anderen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>L-Komplexen (L = Olefin) nimmt die Abschirmung der olefinischen Protonen im Vergleich zum freien Liganden zu<sup>2,3</sup>).

<sup>13</sup>) E. Koerner von Gustorf, M. C. Henry und D. J. McAdoo, *Liebigs Ann. Chem.* **707**, 190 (1967).

<sup>14</sup>) A. Foffani, S. Pignataro, G. Distefano und G. Innorta, *J. organomet. Chem.* **7**, 473 (1967).