

Max Herberhold und Hartmut Brabetz

Übergangsmetallkomplexe mit N-haltigen Liganden, III¹⁾

Donator-Akzeptor-Eigenschaften organischer Nitrile im System $C_5H_5Mn(CO)_2L$

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München

(Eingegangen am 13. August 1970)



Für die Diskussion der Liganden-Eigenschaften organischer Nitrile (L) in Komplexen des Typs $C_5H_5Mn(CO)_2L$ werden vier spektroskopische Parameter herangezogen: a) die Frequenzdifferenz $\Delta\nu_{C-N}$ zwischen der Nitril-Streckschwingung des freien und des koordinativ gebundenen Nitrils, b) die Valenzkraftkonstante $k(C=O)$ der beiden Carbonyl-Gruppen, c) die chemische Verschiebung $\tau_{C_5H_5}$ der Cyclopentadienyl-Ringprotonen in Aceton- d_6 und d) die Energie des Absorptionsmaximums der Mangan- \rightarrow Nitril-CT-Bande $\tilde{\nu}_{max}(CT)$. In den Verbindungen $C_5H_5Mn(CO)_2(NC-C_6H_4-Z)$ mit *p*-substituierten Benzonitrilen besteht eine lineare Beziehung zwischen diesen vier Parametern und den *Hammett*-Konstanten σ_p der Ringsubstituenten Z.

Transition Metal Complexes of N-Containing Ligands, III¹⁾

Donor-Acceptor Properties of Organic Nitriles in the $C_5H_5Mn(CO)_2L$ System

The ligand properties of organic nitriles (L) in complexes of the general type $C_5H_5Mn(CO)_2L$ are discussed on the basis of the following four spectroscopic parameters: a) the difference $\Delta\nu_{C=N}$ between the $C=N$ stretching frequencies of the free and the metal-coordinated nitrile, b) the valence force constant $k(C=O)$ of the two carbonyl groups, c) the chemical shift $\tau_{C_5H_5}$ of the cyclopentadienyl ring protons in acetone- d_6 , and d) the energy of the maximum of the manganese-to-nitrile charge transfer band $\tilde{\nu}_{max}(CT)$. A linear relationship is found to exist between these four parameters and the *Hammett* constants σ_p of the substituents Z in *p*-substituted benzonitrile complexes, $C_5H_5Mn(CO)_2(NC-C_6H_4-Z)$.



Untersuchungen über die Koordination organischer Nitrile $R-C\equiv N$ an Übergangsmetallverbindungen haben in den letzten Jahren aus zwei Gründen erheblich an Bedeutung gewonnen: Einerseits können derartige Komplexe sowohl sterisch wie elektronisch als Modelle für Komplexverbindungen des molekularen Stickstoffs gelten²⁻⁵⁾; andererseits eignen sich die Komplexe mit ring-substituierten Benzonitrilen

¹⁾ II. Mitteil.: M. Herberhold und H. Brabetz, Chem. Ber. **103**, 3896 (1970), vorstehend.

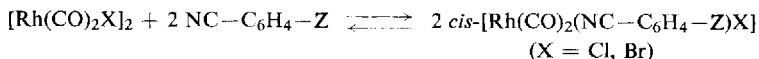
²⁾ P. C. Ford und R. E. Clarke, Chem. Commun. **1968**, 1109.

³⁾ R. E. Clarke und P. C. Ford, Inorg. Chem. **9**, 227 (1970).

⁴⁾ P. C. Ford, Coordinat. Chem. Rev. [Amsterdam] **5**, 75–99 (1970).

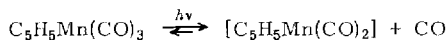
⁵⁾ A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai und T. Kuse, Chem. Commun. **1969**, 208.

sehr gut für die systematische Untersuchung elektronischer Effekte, die die Nitril-Liganden auf die Stabilität und die spektroskopischen Eigenschaften eines Komplexes ausüben. Im Falle der kationischen Ruthenium(II)-Verbindungen $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Z})]^{2+}$ hängen die *Hammettschen* Substitutionskonstanten σ der Ringsubstituenten Z mit der durch Komplexbildung bedingten Frequenzerniedrigung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung ($\Delta\nu\text{C}\equiv\text{N}$) bzw. mit der Energie der Metall \rightarrow Nitril-Charge-Transfer-Bande (λ_{max}) im UV-Spektrum zusammen³⁾. In ähnlicher Weise ist die Gleichgewichtskonstante $\lg K$ der Reaktion

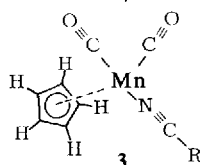


den *Hammett*-Konstanten der Substituenten Z direkt proportional⁶⁾.

Bei der Komplexbildung eines organischen Nitrils $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ mit dem photolytisch erzeugten Fragment Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$, tritt das Nitril über das Zentralmetall Mangan mit zwei verschiedenen Typen von Nachbarliganden – dem π -gebundenen Cyclopentadienylring und den beiden $\text{C}\equiv\text{O}$ -Gruppen – in Wechselwirkung:



1



(R = Alkyl-,
Alkenyl- oder
Aryl-Rest)

Es war zu erwarten, daß diese Nachbarliganden bei einer systematischen Variation des Restes R am koordinativ gebundenen Nitril in definierter Weise beeinflussen würden⁷⁾. Die spektroskopische Untersuchung einer Reihe von Nitrilkomplexen 3 ergab¹⁾, daß folgende vier Parameter von der Natur des Restes R abhängen:

- Die Frequenzdifferenz $\Delta\nu\text{C}\equiv\text{N}$ zwischen der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung des freien und des koordinativ gebundenen Nitrils im IR-Spektrum.
- Die Valenzkraftkonstante $k(\text{C}\equiv\text{O})$ der beiden Mangan-carbonyl-Liganden, die sich aus den zwei $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ -Absorptionen des IR-Spektrums leicht ableiten läßt.
- Die chemische Verschiebung $\tau_{\text{C}_5\text{H}_5}$ der Cyclopentadienyl-Ringprotonen im ¹H-NMR-Spektrum.


d) Das Absorptionsmaximum $\tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{CT})$ der im Bereich von 15000–30000/cm (667–333 nm) auftretenden Bande ($\lg \epsilon \sim 4$) im Elektronenspektrum, die einem Metall \rightarrow Nitril-Charge-Transfer-Prozeß zugeordnet werden kann.

Im folgenden wird versucht, anhand dieser vier spektroskopischen Parameter Aussagen über die Donator-Akzeptor-Eigenschaften der Nitrile in Übergangsmetallkomplexen zu erhalten. Die Tabelle enthält eine Zusammenstellung der zugrundeliegenden Meßdaten.

⁶⁾ R. Ugo, F. Bonati und M. Fiore, *Inorg. chim. Acta* [Padova] **2**, 463 (1968).

⁷⁾ M. Herberhold und C. R. Jablonski, *Chem. Ber.* **102**, 778 (1969).

Charakteristische spektroskopische Daten der $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexe (L = organisches Nitril)

Nr. ^{a)}	$C_5H_5Mn(CO)_2L$ L =	$\nu(C \equiv N^{b)}$ (freies Nitril)	$\nu(C-N^{b})$ (Komplex)	$\Delta\nu(C=N^{b})$	$\nu(C \equiv O^{c})$ A ₁ B ₁	$k(C \equiv O)^{d)}$	$k_1^{d)}$	$\tau_{C_5H_5}^e$	$\nu_{max}(CT)$ ($lg \epsilon$) ^{f)}
3a	<i>trans</i> -NC-CH=CH-CN (FN)	2237	2179	-58	1939 1887	14.78	0.41	5.39	19 500 (3.67)
3b	<i>trans</i> -NC-CH=CH-C ₆ H ₅ (ZN)	2216	2207	-9	1934 1873	14.64	0.47	5.47	23 500 (3.65)
3c	NC-C ₆ F ₅	2243	2200	-43	1939 1886	14.77	0.41	5.36	23 000 (3.49)
									
3d	Z = NO ₂	2233	2199	-34	1934 1877	14.67	0.44	5.36	19 100
3e	CF ₃	2233	2204	-29	1934 1876	14.66	0.45	5.37	23 700 (4.16)
3f	CN	2231	2203	-28	1936 1877	14.68	0.45	5.38	21 500 (4.05)
3g	CO ₂ C ₂ H ₅	2231	2212	-19	1932 1875	14.64	0.44	5.39	22 500 (4.06)
3h	H	2227 ^{g)}	2216 ^{h)}	-11	1935 1871	14.63	0.49	5.43	27 000 (3.97)
3i	CH ₃	2225	2216	-9	1933 1869	14.60	0.49	5.45	27 800 (4.00)
3j	OCH ₃	2223	2219	-4	1932 1867	14.58	0.49	5.45	28 750 (4.10)
3k	NC-CH ₂ C ₆ H ₅	2250	2257	+7	1929 1862	14.51	0.51	5.55	
3l	NC-CH ₃	(2287)	2262	+12	1929 1862	14.51	0.51	5.59	
		2250							

a) Die Numerierung der Komplexe entspricht der in l. c. 1).

b) $C \equiv N$ -Valenzschwingung (cm^{-1}) in Benzol.c) $C \equiv O$ -Valenzschwingungen (cm^{-1}) in Benzol.d) Valenzkraftkonstante $k(C \equiv O)$ (mdyn/Å) und CO/CO -Wechselwirkungskonstante k_1 (mdyn/Å), berechnet nach l. c. 2^{b)} aus den $C \equiv O$ -Valenzschwingungen in Benzol.e) Chemische Verschiebung der Führungprotonen in Aceton-d₆, bezogen auf das Resiprotonensignal des Lösungsmittels (τ 7.97).f) Maximum der CT-Absorptionsbande (cm^{-1}) in Äthanol.g) Vgl. l. c. 16¹⁾; 2227/cm, l. c. 14, 15¹⁾; 2234/cm.h) Vgl. l. c. 15¹⁾; 2218/cm.

A. C≡N-Valenzschwingung

Die Frequenz von $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ eines organischen Nitrils nimmt im allgemeinen merklich zu, wenn die Cyangruppe über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom an ein Metall koordiniert wird; im Falle der Borhalogenid-Acetonitril-Addukte $\text{BX}_3 \cdot \text{N}\equiv\text{C}\text{---}\text{CH}_3$ liegt die Frequenzerhöhung $\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ im Bereich von 70–110/cm⁸⁾. Die Deutung dieses Frequenzanstiegs wurde insbesondere für Metallkomplexe des Acetonitrils ausführlich diskutiert; offensichtlich beruht er im wesentlichen auf einer echten Erhöhung der C≡N-Valenzkraftkonstante^{9–12)}, die durch Hybridisierungsänderungen im komplex gebundenen Liganden $\text{R}\text{---}\text{C}\equiv\text{N}$ bedingt ist. Eine Zunahme der C≡N-Valenzfrequenz wurde auch bei der Komplexbildung aromatischer und olefinischer Nitrile mit vielen koordinativ ungesättigten Metallverbindungen festgestellt; im Falle der Acrylnitril-Komplexe galt eine Frequenzerhöhung von $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ lange Zeit als charakteristisches Indiz für eine Koordination über das freie Elektronenpaar am N-Atom der Cyangruppe und eine unverändert vorliegende C=C-Doppelbindung¹³⁾.

In den letzten Jahren hat sich jedoch gezeigt, daß eine Frequenzerhöhung nur dann erwartet werden darf, wenn das Nitril – wie etwa in den Addukten mit den Lewis-Säuren BX_3 oder SnX_4 – als mehr oder weniger reiner Donator wirkt; in Übergangsmetallkomplexen mit hoher Tendenz zur Metall→Ligand-Rückbindung kann auch eine Frequenzerniedrigung von $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ auftreten. Dies wurde etwa bei den π -Aromatenkomplexen des Typs $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{N}\equiv\text{C}\text{---}\text{C}_6\text{H}_5)$ (Ar = Terephthalsäure-dimethylester, Benzol, Mesitylen, Hexamethylbenzol)^{14–16)} sowie bei den Ruthenium(II)-Komplexen $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}\equiv\text{C}\text{---}\text{R})]^{2+}$ mit ringsubstituierten Benzonitrilen^{2–4)} oder mit 2-, 3- und 4-Cyan-pyridinen¹⁷⁾ beobachtet. Es liegt nahe, das Absinken der $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Frequenz in diesen Fällen mit einer Rückbindung vom Metall zum Nitril-Liganden zu deuten, die zu einer zunehmenden Besetzung antibindender $\pi^*(\text{C}\equiv\text{N})$ -Molekülorbitale und damit zu einer Reduktion des C≡N-Bindungsgrades führt^{2–4)}. Eine Frequenzerniedrigung wurde auch für die Acetonitril-Komplexe $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}\equiv\text{C}\text{---}\text{CH}_3)](\text{BF}_4)_2$ ($\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = -15/\text{cm}$)³⁾ und $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{Co}(\text{H})(\text{N}\equiv\text{C}\text{---}\text{CH}_3)$ ($\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} \sim -45/\text{cm}$)⁵⁾ gefunden; dies macht deutlich, daß die Cyangruppe selbst in Alkylcyaniden gewisse Elektronenakzeptoreigenschaften besitzt. Erwartungsgemäß wird die Rückbindung wesentlich erleichtert, wenn die Nitrilgruppe in Konjugation zu einem aromatischen System steht und somit die Energie der $\pi^*(\text{CN})$ -Molekülorbitale abgesenkt wird; in der Tat ist die Frequenzerniedrigung in den Kationen $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}\equiv\text{C}\text{---}\text{R})]^{2+}$ mit aromatischen Nitrilen ($\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = -20$ bis $-60/\text{cm}$)³⁾ deutlich größer als im analogen Acetonitril-Komplex. Dieselbe Tendenz drückt sich

8) R. A. Walton, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **19**, 126 (1965).

9) H. A. Brune und W. Zeil, Z. Naturforsch. **16a**, 1251 (1961).

10) I. R. Beattie und T. Gilson, J. chem. Soc. [London] **1964**, 2292.

11) K. F. Purcell und R. S. Drago, J. Amer. chem. Soc. **88**, 919 (1966).

12) B. Swanson und D. F. Shriver, Inorg. Chem. **9**, 1406 (1970).

13) M. Herberhold, in Metal- π -Complexes, Bd. 2: Complexes with Monoolefinic Ligands, im Druck, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1971.

14) J. F. Guttenberger und W. Strohmeier, Chem. Ber. **100**, 2807 (1967).

15) W. Strohmeier, J. F. Guttenberger und F. J. Müller, Z. Naturforsch. **22b**, 1091 (1967).

16) W. Strohmeier und H. Hellmann, Chem. Ber. **97**, 1877 (1964).

17) R. E. Clarke und P. C. Ford, Inorg. Chem. **9**, 495 (1970).

in den $C\equiv N$ -Valenzschwingungen der $C_5H_5Mn(CO)_2(N\equiv C-R)$ -Verbindungen aus (Tabelle); das Fragment $[C_5H_5Mn(CO)_2]$ ist jedoch anscheinend ein schwächerer Donator als das Komplexbruchstück $[Ru(NH_3)_5]^{2+}$, so daß die Frequenzerniedrigungen $\nu_{C\equiv N}$ in den $[Ru(NH_3)_5(N\equiv C-R)]^{2+}$ -Kationen aromatischer Nitrile stets größer sind als in den entsprechenden $C_5H_5Mn(CO)_2(N\equiv C-R)$ -Verbindungen. In der Reihe der Mangankomplexe (**3a–l**) tritt noch eine kleine Frequenzerhöhung auf, wenn die koordinierte Cyangruppe an ein sp^3 -hybridisiertes C-Atom gebunden ist (**3k, l**); erst in den Verbindungen der olefinischen (**3a, b**) und aromatischen (**3c–j**) Nitrile wird der durch die $R-C\equiv N \rightarrow Mn$ - σ -Donorbindung verursachte Anstieg der $C\equiv N$ -Valenzkraftkonstante von der $Mn \rightarrow$ Nitril-Rückbindung überspielt, und die Koordination des Nitrils führt zu einer Verschiebung der $\nu_{C\equiv N}$ -Bande nach längeren Wellen.

Daß die Frequenzänderung $\Delta\nu_{C\equiv N}$ ein brauchbares Maß für die Metall \rightarrow Nitril-Rückbindung darstellt, ergibt sich auch aus der Tatsache, daß *p*-substituierte Benzonitrile sowohl in der Reihe der Ruthenium(II)-Kationen $[Ru(NH_3)_5(N\equiv C-C_6H_4-Z)]^{2+}$ (2–4) wie auch bei den $C_5H_5Mn(CO)_2(N\equiv C-C_6H_4-Z)$ -Verbindungen (Tab.) je nach Art des Substituenten Z deutlich abgestufte $\Delta\nu_{C\equiv N}$ -Werte zeigen: Die Metall \rightarrow Nitril-Rückbindung wird umso ausgeprägter, je mehr der Substituent Z durch die Übernahme von Ladung den Akzeptorcharakter der Nitrilgruppe unterstützen kann. Demgegenüber spricht die Frequenzverschiebung $\Delta\nu_{C\equiv N}$ bei Addukten *p*-substituierter Benzonitrile mit Lewis-Säuren fast überhaupt nicht auf die Natur des Substituenten Z an (vgl. $BCl_3 \cdot N\equiv C-C_6H_4-Z$, Z = NO_2 , Cl, H, CH_3 , OCH_3 ; $\Delta\nu_{C\equiv N} + 75-76/cm$ in Methylenechlorid¹⁸), $SnCl_4 \cdot N\equiv C-C_6H_4-Z$, Z = NO_2 , Cl, F, H, $t-C_4H_9$, CH_3 , OCH_3 ; $\Delta\nu_{C\equiv N} + 22-28/cm$ in Benzol¹⁹).

Das Ausmaß der Metall \rightarrow Nitril-Rückbindung in Übergangsmetallkomplexen organischer Nitrile läßt sich offensichtlich auf zweierlei Weise erhöhen: Einerseits kann das Akzeptorvermögen des Nitril-Liganden durch einen elektronenziehenden Substituenten im Nitril gesteigert werden. Andererseits kann auch das Donatorvermögen des Metalls gesteigert werden, wenn durch einen Nebenliganden zusätzliche elektrische Ladung in den Komplex eingebracht wird; so nimmt die Frequenzerniedrigung $\Delta\nu_{C\equiv N}$ bei den Aromaten-chrom-dicarbonyl-benzonitril-Komplexen $ArCr(CO)_2(N\equiv C-C_6H_5)$ in der Reihe Ar = Terephthalsäure-dimethylester ($\Delta\nu_{C\equiv N} - 5/cm$) - Benzol ($-28/cm$) - Mesitylen ($-38/cm$) - Hexamethylbenzol ($-50/cm$) deutlich zu^{14,15}), vgl. l. c.¹⁶).

B. $C\equiv O$ -Valenzschwingungen

Die Schwingungen $\nu_{C\equiv O}$ von Metall-carbonyl-Komplexen werden im allgemeinen als besonders empfindlicher Gradmesser für die relative Ladungsdichte am Zentralmetall angesehen; dasselbe gilt für die Valenzkraftkonstanten $k(C\equiv O)$. Im Falle der $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexe, die in der $Mn(CO)_2$ -Gruppierung die lokale Symmetrie

¹⁸) W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszora und J. W. Wallis, J. chem. Soc. [London] 1960, 2182.

¹⁹) T. L. Brown und M. Kubota, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4175 (1961).

C_{2v} besitzen, kann die Kraftkonstante $k(C\equiv O)$ besonders einfach nach der sog. *Cotton-Kraihanzel-Näherung*²⁰⁾ unter Vernachlässigung von Anharmonizität, Solvenseinflüssen und Kopplungseffekten aus den beiden $\nu C\equiv O$ -Frequenzen der Rasse A_1 und B_1 abgeleitet werden (Tabelle). $k(C\equiv O)$ ist eine bessere Maßzahl für die Ladungsdichte am Metall als die häufig verwendete Frequenz der vollsymmetrischen $C\equiv O$ -Valenzschwingung der Rasse A_1 , da der $k(C\equiv O)$ -Wert auch die Frequenzdifferenz zwischen A_1 - und B_1 -Schwingung berücksichtigt und zudem für Vergleiche mit Metall-carbonyl-Komplexen anderer lokaler Symmetrie herangezogen werden kann. Die Betrachtung von $C\equiv O$ -Valenzkraftkonstanten $k(C\equiv O)$ nach *Cotton-Kraihanzel* beruht auf der Annahme, daß Unterschiede in den $C\equiv O$ -Frequenzen bei analog gebauten Metall-carbonyl-Komplexen auf unterschiedlich stark ausgeprägte Metall \rightarrow CO-Rückbindung ($d_{\pi}-p_{\pi}$ -Wechselwirkung) zurückzuführen sind. Obgleich die auf der Grundlage des einfachen *Cotton-Kraihanzel-Kraftfelds* näherungsweise errechneten Valenzkraftkonstanten $k(C\equiv O)$ in ihren Absolutwerten stark umstritten sind (vgl. I. c.²¹⁻²⁴⁾), bestehen doch keine Zweifel, daß die in einer Reihe analoger Komplexe auftretenden Trends in den $k(C\equiv O)$ -Werten eine reale Bedeutung haben²²⁾.

Es fällt auf, daß $\nu C\equiv O$ bzw. $k(C\equiv O)$ bei allen $C_5H_5Mn(CO)_2(N\equiv C-R)$ -Komplexen **3a–I** sehr ähnlich liegen; offenbar wird die Ladungsdichte am Zentralmetall durch den Rest R nur wenig beeinflusst.

Erwartungsgemäß steigen die $k(C\equiv O)$ -Werte mit zunehmendem Akzeptorcharakter des Nitril-Liganden als Folge der verminderten $Mn\rightarrow CO$ -Rückbindung geringfügig an; bei einer Meßgenauigkeit von $\Delta\nu \pm 3/cm$ sind die Valenzkraftkonstanten $k(C\equiv O)$ jedoch nur sehr wenig differenziert.

C. Chemische Verschiebung $\tau_{C_5H_5}$

$\tau_{C_5H_5}$ der Cyclopentadienyl-Ringprotonen im 1H -NMR-Spektrum der $C_5H_5Mn(CO)_2(N\equiv C-R)$ -Komplexe **3a–I** weist ebenfalls darauf hin, daß die Ladungsdichte am Metall durch die Art des Nitril-Liganden nur in relativ engen Grenzen variiert werden kann (Tabelle). Im Gegensatz zu den Valenzkraftkonstanten $k(C\equiv O)$ unterscheiden sich die $\tau_{C_5H_5}$ -Werte (in Aceton- d_6) jedoch signifikant (Meßgenauigkeit $\Delta\tau \pm 0.02$). Im Vergleich zur Stammverbindung $C_5H_5Mn(CO)_3$ (**1**) ($k(C\equiv O)$ 15.61 mdyn/Å, τ 5.04)⁷⁾ besitzen alle Nitrilkomplexe **3** eine erhöhte Ladungsdichte am Manganatom ($k(C\equiv O)$ 14.50–14.80 mdyn/Å, $\tau_{C_5H_5}$ 5.35–5.60). Offenbar ist die durch eine Nitrilgruppe in den Komplex $C_5H_5Mn(CO)_2L$ ($L = N\equiv C-R$) eingebrachte Ladung wesentlich größer als im Falle des Kohlenmonoxids ($L = CO$) und kann selbst bei stark elektronensaugender Natur der Gruppe R (**3a**, **3c**) nicht durch die Akzeptorwirkung des Liganden $R-C\equiv N$ kompensiert werden.

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

21) L. M. Bower und M. H. B. Stiddard, Inorg. chim. Acta [Padova] **1**, 231 (1967).

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

23) L. H. Jones, Inorg. Chem. **7**, 1681 (1968).

24) F. A. Cotton, Inorg. Chem. **7**, 1683 (1968).

D. Absorptionsmaximum im Bereich 15000—30000/cm

Die als Metall→Nitril-Charge-Transfer-Bande angesprochene intensive Absorption ($\lg \epsilon \sim 4$) im Elektronenspektrum der $C_5H_5Mn(CO)_2(N \equiv C-R)$ -Komplexe scheint nur dann aufzutreten, wenn der Rest R olefinischen (3a, b) oder aromatischen (3c–j) Charakter aufweist. Die Lage des Absorptionsmaximums variiert über einen erstaunlich großen Bereich ($\tilde{\nu}_{\max} \sim 19000-29000/cm$), je nachdem welche Substituenten in Wechselwirkung mit der koordinativ gebundenen Cyangruppe stehen. Starke Substituenteneinflüsse auf die energetische Lage von Metall→Ligand-CT-Banden sind auch bei anderen Komplextypen beobachtet worden, etwa bei den ringsubstituierten Chrom-pentacarbonyl-(methoxy-phenyl-carben)-Verbindungen $Cr(CO)_5[C(OCH_3)C_6H_4-Z]^{25}$ oder bei den Ruthenium(II)-Kationen der Struktur $[Ru(NH_3)_5L]^{2+}$ mit ringsubstituierten Benzonitrilen³⁾ bzw. mit ringsubstituierten Pyridinen²⁶⁾. Ein Vergleich der λ_{\max} -Werte in den beiden Verbindungsreihen $[Ru(NH_3)_5(NC-C_6H_4-Z)]^{2+}$ ³⁾ und $C_5H_5Mn(CO)_2(NC-C_6H_4-Z)$ zeigt überraschenderweise, daß die Absorptionsmaxima im Falle der *p*-substituierten Benzonitrile $NC-C_6H_4-Z$ ($Z = CN, H, CH_3, OCH_3$) sehr ähnlich sind; dies gilt jedoch nicht für die Pentafluorphenyl-Komplexe:

L	$[Ru(NH_3)_5L]^{2+}$ ³⁾ λ_{\max} (lg ϵ)	$C_5H_5Mn(CO)_2L$ λ_{\max} (lg ϵ)
$NC-C_6H_4-CN-(p)$	462	465 (4.05)
$NC-C_6H_5$	376 (3.93), 347 Sch. (3.84)	370 (3.97)
$NC-C_6H_4-CH_3-(p)$	367 (3.86), 347 Sch. (3.83)	360 (4.00)
$NC-C_6H_4-OCH_3-(p)$	365 Sch. (3.98), 344 Sch. (4.01)	348 (4.10)
$NC-C_6F_5$	406 (3.78)	435 (3.49)

E. Korrelationen

Die vier zur Charakterisierung von $C_5H_5Mn(CO)_2(N \equiv C-R)$ -Komplexen verwendeten spektroskopischen „Sonden“ ($\Delta\nu C \equiv N$, $k(C \equiv O)$, $\tau_{C_5H_5}$ und $\tilde{\nu}_{\max}(CT)$) spiegeln offenbar alle in irgendeiner Weise die effektive Ladungsdichte in der Umgebung des Zentralmetalls Mangan wieder. Man sollte daher erwarten, daß diese Parameter untereinander in einer linearen Beziehung stehen. Dies ist tatsächlich in erster Näherung, jedoch nicht exakt der Fall. Es fällt allerdings auf, daß der lineare Zusammenhang zwischen den einzelnen Parametern in der Reihe der $C_5H_5Mn(CO)_2(NC-C_6H_4-Z)$ -Verbindungen (3d–j) besonders gut ist. Abbild. 1 zeigt als Beispiel das $k(C \equiv O)/\Delta\nu C \equiv N$ -Diagramm, Abbild. 2 das $\tilde{\nu}_{\max}/\tau_{C_5H_5}$ -Diagramm.

Bei den Komplexen des Typs $C_5H_5Mn(CO)_2(NC-C_6H_4-Z)$ mit *p*-substituierten Benzonitrilen (3d–j) läßt sich eine klare Abhängigkeit der vier spektroskopischen Sonden ($\Delta\nu C \equiv N$, $k(C \equiv O)$, $\tau_{C_5H_5}$ bzw. $\tilde{\nu}_{\max}(CT)$) von den Hammettschen Substituentenkonstanten σ_p (nach Jaffé²⁷⁾) beobachten. Offenbar sind sowohl induktive wie mesomere Effekte für den Einfluß der Substituenten Z auf das Zentralmetall bzw. auf

²⁵⁾ E. O. Fischer, H. J. Kollmeier, C. G. Kreiter, J. Müller und R. D. Fischer, J. organomet. Chem. **22**, C 39 (1970).

²⁶⁾ P. Ford, De F. P. Rudd, R. Gaunder und H. Taube, J. Amer. chem. Soc. **90**, 1187 (1968).

²⁷⁾ H. H. Jaffé, Chem. Reviews **53**, 191–261 (1953).

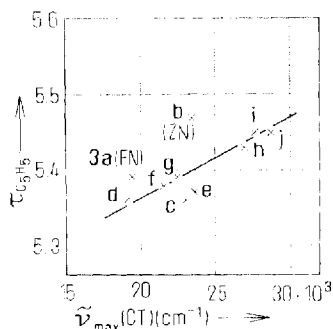
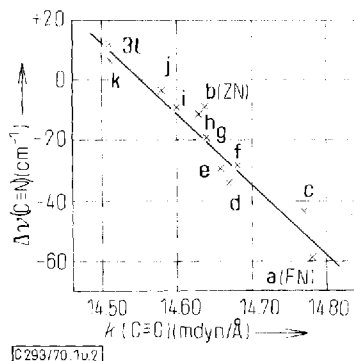


Abbildung 1 (links). Beziehung zwischen der Valenzkraftkonstante $k(\text{C}\equiv\text{O})$ in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen **3** ($\text{L} = \text{Nitril}$) und der Frequenzänderung $\Delta\nu\text{C}\equiv\text{N}$ bei der Koordination des Nitrils

Abbildung 2 (rechts). Beziehung zwischen dem Absorptionsmaximum der Metall→Nitril-CT-Bande $\tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{CT})$ und der chemischen Verschiebung $\tau_{\text{C}_5\text{H}_5}$ der Fünfringprotonen in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen **3** ($\text{L} = \text{Nitril}$)
Formelziffern und Abkürzungen siehe Tabelle

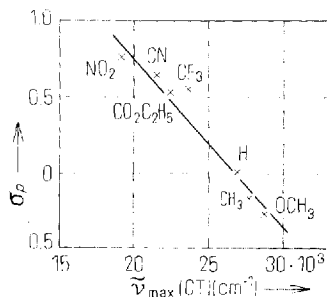
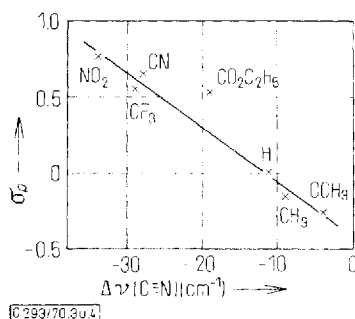


Abbildung 3 (links). Beziehung zwischen der Frequenzänderung $\Delta\nu\text{C}\equiv\text{N}$ bei der Koordination p -substituierter Benzonnitrile $\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Z}$ an $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$ und der Hammett-Konstante σ_p des Ringsubstituenten Z

Abbildung 4 (rechts). Beziehung zwischen der Energie des Metall→Nitril-CT-Überganges $\tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{CT})$ und der Hammett-Konstante σ_p des Ringsubstituenten Z in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen ($\text{L} = p$ -substituiertes Benzonnitril)

die Nachbarliganden des aromatischen Nitrils verantwortlich; die von Taft²⁸⁾ eingeführten Substituentenkonstanten σ_{I} und σ_{R} , die nur induktive oder mesomere Effekte wiedergeben, lassen keinen Zusammenhang mit den spektroskopischen Daten der Komplexe **3d–j** erkennen. Die Abbild. 3 und 4 zeigen die Beziehung der Substituentenkonstanten σ_p zu der Frequenzerniedrigung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung bei der Komplexbildung ($\Delta\nu\text{C}\equiv\text{N}$) bzw. zu der Energie der Metall→Nitril-CT-Bande ($\tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{CT})$) im Elektronenspektrum.

²⁸⁾ R. W. Taft jr., J. Amer. chem. Soc. **79**, 1045 (1957); R. W. Taft jr. und H. D. Evans, J. chem. Physics **27**, 1427 (1957); R. W. Taft jr. und I. C. Lewis, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2436 (1958).

Von den vier untersuchten spektroskopischen Parametern ist die Frequenzänderung der Nitril-Streckschwingung ($\Delta\nu_{C\equiv N}$) als besonders empfindliche und leicht meßbare Größe offenbar am besten für einen Vergleich der Donator-Akzeptor-Eigenschaften der Nitrile geeignet; die $C\equiv N$ -Bindung spielt in diesem Sinne die Rolle einer „diagnostischen Bindung“^{15,29)}. Aus Abbild. 1 ergibt sich, daß die aliphatischen Nitrile CH_3CN und $C_6H_5CH_2CN$ wegen ihrer sehr begrenzten Möglichkeit zur Metall \rightarrow Nitril-Rückbindung eine höhere Ladungsdichte am Zentralmetall bewirken als die aromatischen Nitrile; auf der anderen Seite besitzt der Fumarsäuredinitril-Komplex **3a** die relativ niedrigste Ladungsdichte in der Umgebung des Metallatoms. Es ist interessant, daß sich nach Abbild. 1 Benzonitril (**h**) und Zimtsäurenitril (**b**) in ihrem Einfluß auf das Zentralmetall nur geringfügig unterscheiden, während die Dicyanverbindungen *trans*-1,2-Dicyan-äthylen (**a**) und 1,4-Dicyan-benzol (**f**) deutlich verschiedene Liganden-Eigenschaften besitzen.

²⁹⁾ W. Strohmeier, G. Popp und J. F. Guttenberger, Chem. Ber. **99**, 165 (1966).