

## ÜBER AROMATENKOMPLEXE VON METALLEN XCVIII\*. SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN CHARGE- TRANSFER-KOMPLEXEN VON AROMATEN-CHROM-TRICARBONYLEN MIT 1,3,5-TRINITROBENZOL

GOTTFRIED HUTTNER UND ERNST OTTO FISCHER

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)*

(Eingegangen den 23. September 1966)

Kürzlich ist über Darstellung, Struktur und Eigenschaften einiger Addukte des 1,3,5-Trinitrobenzols (TNB) an Aromaten-Metall-Tricarbonyle berichtet worden<sup>2,3</sup>. Da sich die Spektren derartiger Verbindungen durch das Auftreten von Charge-Transfer-Banden\*\* auszeichnen sollten, aus deren Lage sich Schlüsse auf die elektronischen Eigenschaften der Donatoren ziehen lassen, erschien uns ihre spektroskopische Untersuchung interessant.

### REMISSIONSSPEKTREN KRISTALLINER CHARGE-TRANSFER-ADDUKTE VON AROMATEN-CHROM-TRICARBONYLEN AN 1,3,5-TRINITROBENZOL

Die diffusen Remissionsspektren der von uns dargestellten kristallinen CT-Komplexe: Toluol-Chrom-Tricarbonyl·TNB, Anisol-Chrom-Tricarbonyl·TNB, N,N-Dimethylanilin-Chrom-Tricarbonyl·TNB<sup>2</sup> weisen im Bereich von 21500 bis 20500 cm<sup>-1</sup> je eine neue intensive Bande auf, die keiner der Komponenten zugeordnet werden kann. Die nachfolgenden Figuren 1a, 1b, 1c zeigen neben den Spektren der CT-Komplexe zum Vergleich auch die der getrennten Komponenten. Die in den Addukten neu erscheinenden Banden treten auf der langwelligen Seite deutlich als Schultern hervor. Ihr kurzwelliger Teil geht einer durch Addition der Spektren der getrennten Komponenten erhaltenen Kurve annähernd parallel.

Tabelle 1 faßt die Meßergebnisse an der neuen Bande in den drei kristallinen CT-Komplexen zusammen.

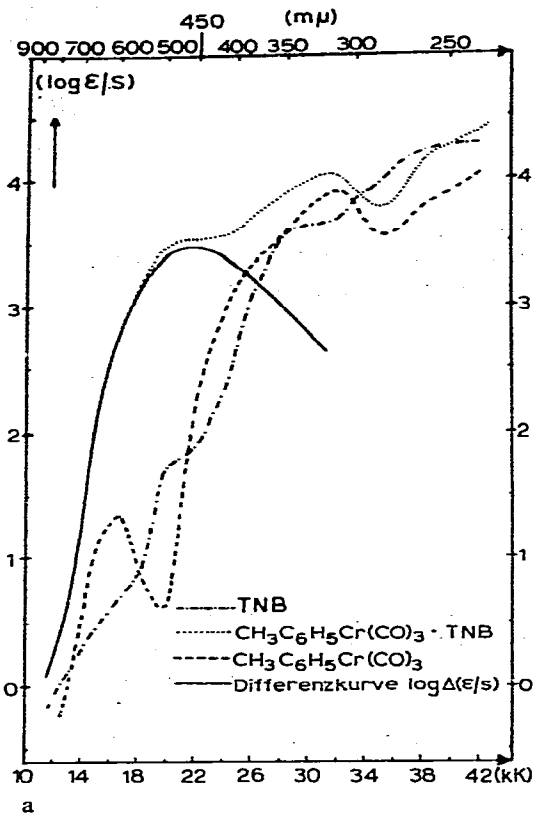
TABELLE 1

WELLENZAHL (KAYSER), MOLEXTINKTION UND LANGWELIGE HALBWERTSBREITE DER IN DEN ADDUKTEN VON TOLUOL-, ANISOL- BZW. N,N-DIMETHYLANILIN-CHROM-TRICARBONYL AN TNB NEU AUFTRETENDEN BANDE

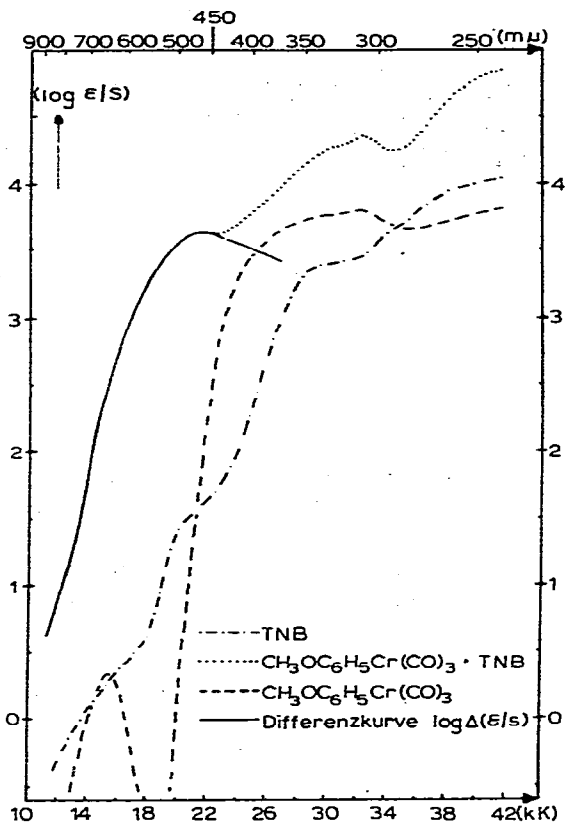
| TNB-Addukt  | $\nu_{max}$ | $\log \epsilon$ | $\Delta\nu_{\frac{1}{2}} (K)$ |
|---|-------------|-----------------|-------------------------------|
| CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cr(CO) <sub>3</sub> ·TNB                  | 21450       | 3.3             | 3000                          |
| CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cr(CO) <sub>3</sub> ·TNB                 | 21300       | 3.4             | 3000                          |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cr(CO) <sub>3</sub> ·TNB | 20600       | 4.2             | 4000                          |

\* XCVII Mitteilung, siehe Ref. 1.

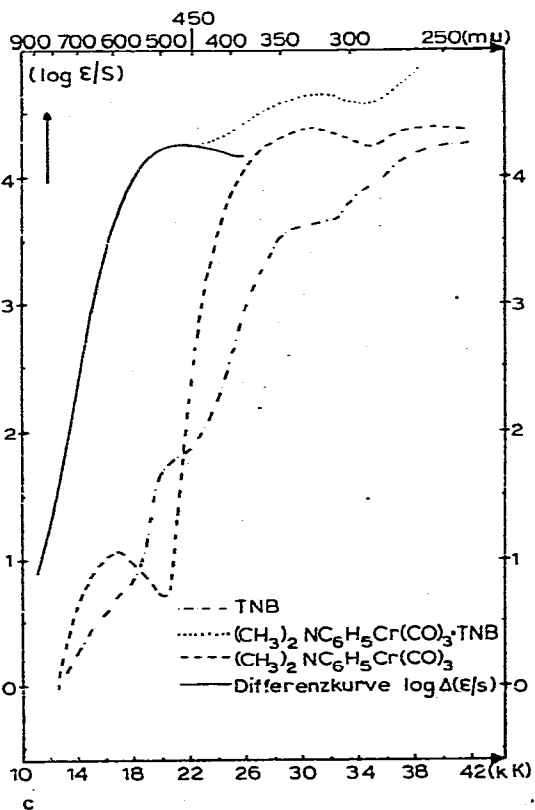
\*\* Charge-Transfer wird im folgenden mit CT abgekürzt.



a



b



c

Fig. 1. Remissionsspektren der CT-Addukte von Toluol-Chrom-Tricarbonyl, Anisol-Chrom-Tricarbonyl und N,N-Dimethylanilin-Chrom-Tricarbonyl an TNB, aufgenommen mit LiF als Weißstandard. (ausgewertet nach Kubelka und Munk)<sup>4</sup>

a Toluol-Chrom-Tricarbonyl · TNB

b Anisol-Chrom-Tricarbonyl · TNB

c N,N-Dimethylanilin-Chrom-Tricarbonyl · TNB

Zieht man von den Extinktionskurven der CT-Komplexe die entsprechenden Kurven der Komponenten ab, so erhält man die in Fig. 1a bis 1c ausgezogen gezeichneten Maxima. Wenn es sich bei den neuen Banden um CT-Absorptionen handelt, sollten diese Kurven deren wahren Verlauf entsprechen.

ZUORDNUNG DER CHARGE-TRANSFER-BANDEN

Die Zuordnung der neuen Banden zu einem CT-Übergang wird durch folgende Argumente gerechtfertigt:

(1) Die Molextinktion der Bandenmaxima, wie sie sich nach Kubelka und Munk aus den Remissionsspektren ermitteln läßt<sup>4,5</sup>, liegt in der von organischen CT-Komplexen her bekannten Größenordnung von einigen Tausend l/Mol cm. (Lit. 6)

Diese hohe Extinktion spricht eindeutig gegen eine Zuordnung der neuauftretenden Bande zu einem im freien Übergangsmetall-Komplex verbotenen *d-d*-Übergang, dessen Verbot durch die CT-Komplexbildung hätte gelockert worden sein können.

(2) Die Halbwertsbreite der neuen Banden liegt mit einigen Tausend cm<sup>-1</sup> ebenfalls in dem Bereich, der auch für die Banden organischer CT-Verbindungen charakteristisch ist.

(3) Wenn man annimmt, daß die an rein organischen CT-Verbindungen mit TNB als Acceptor empirisch ermittelte Formel 1 auch in diesem Fall gültig ist, so läßt sich aus der Lage der CT-Banden das Ionisierungspotential der Aromaten-Chrom-Verbindungen bestimmen.

$$h\nu_{CT} = 0.97 I_D - 4.5 \text{ eV} \quad I_D = \text{Ionisationspotential des Donators} \quad (1)$$

Danach errechnet sich das Ionisationspotential des Toluol-Chrom-Tricarbonyls zu 7.38 eV. Der für Toluol-Chrom-Tricarbonyl mit der Elektronenstoßmethode gefundene<sup>7</sup> Wert von  $7.17 \pm 0.05$  eV stimmt mit dem hier ermittelten befriedigend überein.

(4) Durch Anwendung einer besonderen Meßmethodik (siehe *Experimenteller Teil*) gelang es, auch bei einer Reihe von nur in Lösung beständigen CT-Komplexen mit Aromaten-Metall-Tricarbonylen als Donatoren, die Lage der CT-Banden zu bestimmen. Selbst bei dem sehr zersetzlichen Addukt des Mesitylen-Chrom-Tricarbonyls an Tetracyanäthylen (TCNE) konnte die Bandenlage durch rasches Arbeiten ermittelt werden. Die bei diesen Untersuchungen gefundene Abhängigkeit der Lage des Bandenmaximums von der Art des Acceptors stimmt mit den Erfahrungen

TABELLE 2

CHARGE-TRANSFER-BANDEN VON KOMPLEXEN DES MESITYLENS UND DES MESITYLEN-CHROM-TRICARBONYLS MIT VERSCHIEDENEN ACCEPTOREN. IONISATIONSPOTENTIALE DER DONATOR-KOMPONENTE

Lösungsmittel: CHCl<sub>3</sub>

| Donator                     | TNB             | <i>p</i> -Benzochinon | TCNE                                |
|-----------------------------|-----------------|-----------------------|-------------------------------------|
| Mesitylen                   | 29800<br>(8.44) | 29000<br>—            | 21700 cm <sup>-1</sup><br>(8.49) eV |
| Mesitylen-Chrom-Tricarbonyl | 21100<br>(7.33) | 20000<br>—            | 13300 cm <sup>-1</sup><br>(7.35) eV |

gen, die an rein organischen Donator-Acceptor-Verbindungen gemacht worden sind<sup>6</sup>, wiederum sehr gut überein.

Tabelle 2 gibt die Lage der Bandenmaxima von Komplexen des Mesitylens sowie seines Chrom-Tricarbonyl-Derivates mit TNB, *p*-Benzochinon bzw. TCNE als Acceptoren wieder. Die in Klammern beigefügten Zahlen sind die nach Gl. (1) bzw. Gl. (2) aus der CT-Frequenz berechneten Ionisationspotentiale in eV. Die für TCNE/Donator-Komplexe gültige Formel (2) lautet<sup>8</sup>:

$$h\nu_{CT} = 0.92 I_D - 5.1 \text{ eV} \quad (2)$$

Die Verschiebung des Bandenmaximums beim Übergang von einem Acceptor zum anderen ist in beiden Fällen gleichsinnig. Die aus den Maxima nach Gl. (1) bzw. (2) errechneten Ionisationspotentiale stimmen wie erwartet überein.

#### SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNGEN AN CT-KOMPLEXEN VOM TYP AROMAT-CHROMTRICARBONYL/1,3,5-TRINITROBENZOL

Systematische spektroskopische Untersuchungen an CT-Komplexen von Aromaten-Metall-Tricarbonylen mit TNB als Acceptor, die auch den sehr häufigen Fall einzuschließen hatten, daß der Komplex nicht in kristalliner Form isoliert werden konnte, ließen wertvolle Informationen über die elektronische Struktur dieser Klasse von Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexen erwarten.

Aufgrund der kleinen Komplexbildungskonstanten einerseits und einer großen Molextinktion der Aromaten-Metall-Tricarbonyle im interessierenden Spektralbereich andererseits, ließen sich jedoch selbst bei Anwendung eines besonders hierfür entwickelten spektroskopischen Verfahrens (siehe *Experimenteller Teil*) die CT-Bandenmaxima nur bei einem Teil der insgesamt untersuchten Verbindungen hinreichend genau festlegen.

In Tabelle 3 sind die gemessenen CT-Frequenzen von Addukten des TNB an verschiedene Aromaten-Chrom-Tricarbonyle zusammengestellt. Die unterschiedliche Genauigkeit der Frequenzangaben resultiert aus der unterschiedlichen Breite

TABELLE 3

CT-FREQUENZEN ( $\nu_{CT}$ ) VON AROMATEN-CHROM-TRICARBONYL-TNB-ADDUKTEN UND DARAUS SICH ERRECHNENDE IONISATIONSPOTENTIALE (IP)

| CT-Komplex                                      | $\nu_{CT}$ (Kaysers) | IP (eV)     |
|---|----------------------|-------------|
| Cr(CO) <sub>3</sub> -Benzol·TNB                 | 21700 ± 500          | 7.41 ± 0.06 |
| -Toluol·TNB                                     | 21600 ± 400          | 7.39 ± 0.05 |
| -Anisol·TNB                                     | 21500 ± 400          | 7.38 ± 0.05 |
| - <i>p</i> -Xylol·TNB                           | 21300 ± 300          | 7.35 ± 0.04 |
| - <i>m</i> -Xylol·TNB                           | 21300 ± 300          | 7.35 ± 0.04 |
| -Diphenyl·TNB                                   | 21300 ± 500          | 7.35 ± 0.06 |
| -Mesitylen·TNB                                  | 21100 ± 200          | 7.33 ± 0.02 |
| -2,5-Dimethyl-dekamethylen-ansabenzol·TNB       | 20800 ± 200          | 7.29 ± 0.02 |
| -N,N-Dimethylanilin·TNB                         | 20700 ± 200          | 7.28 ± 0.02 |
| -2,5-Dimethoxy- <i>p</i> -xylol·TNB             | 20600 ± 200          | 7.27 ± 0.02 |
| -Hexaäthylbenzol·TNB                            | 20600 ± 400          | 7.27 ± 0.05 |
| -Hexamethylbenzol·TNB                           | 20400 ± 400          | 7.24 ± 0.05 |
| -N,N'-Tetramethyl- <i>p</i> -phenylendiamin·TNB | 19600 ± 400          | 7.14 ± 0.05 |

der auf die CT-Banden zurückzuführenden Schultern. Sie ist zum Vergleich der Werte innerhalb des Systems wichtig.

ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEM IONISATIONSPOTENTIAL DER FREIEN AROMATEN UND DEM IHRER CHROM-TRICARBONYL-DERIVATE

Aus Tabelle 3 geht hervor, daß die aus den CT-Frequenzen bestimmten Ionisationspotentiale aller untersuchten Aromaten-Chrom-Tricarbonyle in einem sehr engen Bereich liegen. Die Ionisationspotentiale werden kleiner, je mehr und je stärker elektronenschiebende Gruppen am Sechsring des  $\pi$ -Komplexes stehen. Die gleiche Erscheinung, jedoch sehr viel stärker ausgeprägt, wird auch bei den freien Aromaten beobachtet. Tabelle 4 und Fig. 2 sollen dies in einer Gegenüberstellung für eine Reihe von aromatischen Molekülen und ihre  $\pi$ -Komplexe belegen.

Die Zahlen in Fig. 2 beziehen sich auf die Nummerierung in Tabelle 4. Die Länge der Striche entspricht der in Tabelle 3 angegebenen Fehlerbreite.

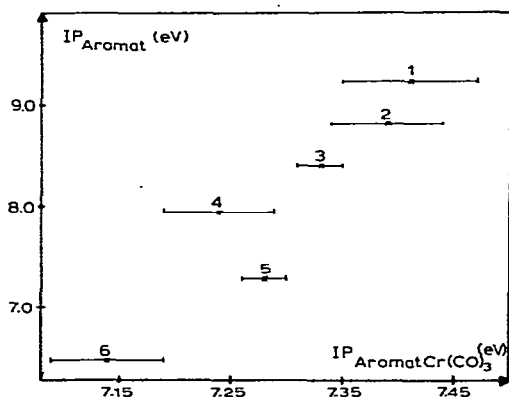


Fig. 2. Ionisationspotentiale von Aromaten und ihren  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen.

TABELLE 4

IONISATIONSPOTENTIALE VON AROMATEN UND IHREN  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -KOMPLEXEN

| Aromat                              | Aromat IP (eV) <sup>6</sup> | Aromat-Metall-Tricarbonyl IP (eV) |
|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| 1 Benzol                            | 9.24                        | 7.41                              |
| 2 Toluol                            | 8.82                        | 7.39                              |
| 3 Mesitylen                         | 8.39                        | 7.33                              |
| 4 Hexamethylbenzol                  | 7.95                        | 7.24                              |
| 5 N,N-Dimethylanilin                | 7.3                         | 7.28                              |
| 6 N,N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin | 6.5                         | 7.14                              |

Ein einfacher quantitativer Zusammenhang zwischen dem Ionisationspotential des freien Aromaten und dem seines Metall-Tricarbonyl-Adduktes läßt sich aus den wenigen Daten vorerst nicht ableiten. Jedoch nehmen, wie Fig. 2 zeigt, die Ionisationspotentiale analoger Verbindungen beider Verbindungsklassen in der gleichen Richtung ab.

ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER CO-VALENZSCHWINGUNG VON AROMATEN-CHROM-TRICARBONYLEN UND IHREM IONISATIONS-POTENTIAL

Die CO-Valenzschwingung der Rasse  $A_1$  von Aromaten-Metall-Tricarbonylen ist in starkem Maße von der Art und der Zahl der am Benzolring eingeführten Liganden abhängig<sup>9</sup>. Sie tritt bei um 20 kleineren Frequenzen auf, je mehr und je stärker elektronenschiebende Gruppen am Sechsring der Aromatenverbindung eingeführt sind. Da eine ähnliche Abhängigkeit für die Ionisationspotentiale dieser Verbindungen besteht, scheint eine Gegenüberstellung der beiden Werte interessant. Tabelle 5 gibt die an Cyclohexanlösungen gemessenen  $A_1$ -CO-Frequenzen zusammen mit den Ionisierungsenergien für eine Reihe von Aromaten-Chrom-Tricarbonylen wieder.

TABELLE 5

IONISIERUNGSPOTENTIAL UND  $A_1$ -CO-VALENZFREQUENZ VON AROMATEN-CHROM-TRICARBONYLEN

| $Cr(CO)_3$ -Komplexe von:                     | CO-Frequenzen (Kayser) | Ionisationspotential (eV) |
|---|------------------------|---------------------------|
| 1 Benzol                                      | 1987 <sup>10</sup>     | 7.41                      |
| 2 Toluol                                      | 1983 <sup>10</sup>     | 7.39                      |
| 3 Anisol                                      | 1982 <sup>10</sup>     | 7.38                      |
| 4 <i>p</i> -Xylol                             | 1979 <sup>10</sup>     | 7.35                      |
| 5 <i>m</i> -Xylol                             | 1978 <sup>10</sup>     | 7.35                      |
| 6 Diphenyl                                    | 1983 <sup>10</sup>     | 7.35                      |
| 7 Mesitylen                                   | 1975 <sup>10</sup>     | 7.33                      |
| 8 2,5-Dekamethylenansabenzol                  | 1971                   | 7.29                      |
| 9 N,N-Dimethylanilin                          | 1969 <sup>10</sup>     | 7.28                      |
| 10 2,5-Dimethoxy- <i>p</i> -xylol             | 1966                   | 7.27                      |
| 11 Hexamethylbenzol                           | 1962 <sup>10</sup>     | 7.24                      |
| 12 N,N'-Tetramethyl- <i>p</i> -phenylendiamin | 1957 <sup>10</sup>     | 7.14                      |

Fig. 3 stellt den Zusammenhang zwischen der CO-Frequenz und dem Ionisationspotential graphisch dar. Die beiden Größen gehorchen innerhalb der Fehlergrenzen einem linearen Zusammenhang. Stärkere Abweichungen treten nur bei Diphenyl- und N,N'-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin als Komplexliganden auf.

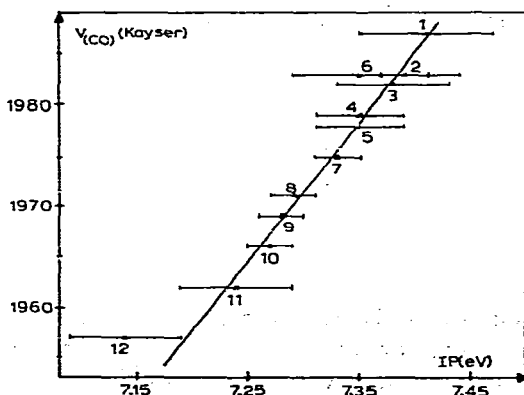


Fig. 3. Zusammenhang zwischen Ionisationspotential (IP) und  $A_1$ -CO-Frequenz  $\nu(CO)$  bei Aromaten-Chrom-Tricarbonylen. Zahlen entsprechen den Verbindungen in Tabelle 5.

ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DIPOLMOMENT UND IONISATIONS-POTENTIAL BEI AROMATEN-METALL-TRICARBONYLEN

Ähnlich wie die CO-Valenzfrequenz hängt auch das Dipolmoment von Aromaten-Metall-Tricarbonylen in charakteristischer Weise von den am Sechsring stehenden Substituenten ab. Zwischen dem Dipolmoment und dem Ionisationspotential besteht, wie Fig. 4 und Tabelle 6 zeigen, ebenfalls eine recht gut erfüllte lineare Beziehung.

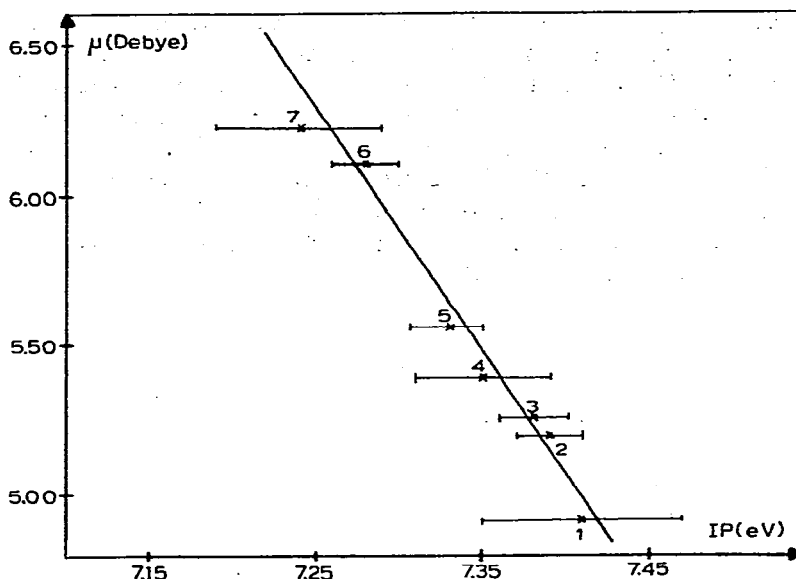


Fig. 4. Dipolmoment und Ionisationspotential von Aromaten-Chrom-Tricarbonylen. Zahlen entsprechen den Verbindungen in Tabelle 6.

TABELLE 6

DIPOLMOMENT UND IONISATIONS-POTENTIAL VON AROMATEN-CHROM-TRICARBONYLEN

| <i>Cr(CO)<sub>3</sub></i> -Komplexe von: | Dipolmoment <sup>a</sup> (D) <sup>11,12</sup> | Ionisationspotential (eV) |
|--|---|---------------------------|
| 1 Benzol                                 | 4.92  | 7.41                      |
| 2 Toluol                                 | 5.20  | 7.39                      |
| 3 Anisol                                 | 5.26  | 7.38                      |
| 4 <i>p</i> -Xylol                        | 5.39  | 7.35                      |
| 5 Mesitylen                              | 5.56  | 7.33                      |
| 6 <i>N,N</i> -Dimethylanilin             | 6.10 <sup>b</sup>                             | 7.28                      |
| 7 Hexamethylbenzol                       | 6.22  | 7.24                      |

<sup>a</sup> Lösungsmittel: Benzol. <sup>b</sup> Der in der Literatur angegebene Wert von 6.30 D wurde mit dem Dipolmoment des freien Dimethylanilins von 1.6 D korrigiert. Der Korrektur liegt die Annahme zugrunde, das Partialmoment des Liganden liege in der Ringebene.

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Das Ionisationspotential ist ein Maß für die Energie der obersten besetzten Orbitale des Komplexes. Diese müssen durch Kombination der im freien Zustand der Liganden antibindenden Orbitale mit symmetrieeigneten Metallorbitalen entstehen. Sie haben allgemein die Form:

$$\Psi(\text{Komplex}) = a\Phi(\text{Metall}) + b\Phi(\text{CO}) + c\Phi(\text{Sechsring}) \quad (3)$$

Der Energiegewinn gegenüber dem tiefstliegenden der Liganden- bzw. Metall-Orbitale, aus denen das MO des Komplexes gebildet wird, ist umso größer (gleichbleibende Überlappung vorausgesetzt), je näher die Orbitalenergien des Metalls und der Liganden beisammen liegen. In der gleichen Richtung wird die Anteiligkeit der einzelnen Orbitale am MO größer. Da die antibindenden Orbitale der Liganden bei viel höheren Energien liegen als die Orbitale des Metalls, tragen sie zur Energie des obersten besetzten Orbitals in derartigen Komplexen nicht sehr viel bei. Ebenso ist zu erwarten, daß die Koeffizienten  $b$  und  $c$  (Gl. 3) die den Ligandenorbitalen in einem solchen MO zukommen, klein sind. Die Ionisierungsenergien solcher Komplexe liegen daher immer in der Nähe des Ionisationspotentials des freien Metallatoms. Tabelle 7 macht dies an einigen Beispielen deutlich.

TABELLE 7

IONISATIONSPOTENTIALE DES CHROM(0) UND EINIGER SEINER KOMPLEXE

| Komplex                               | Ionisationspotential (eV) |
|---------------------------------------|---------------------------|
| Chrom <sup>13</sup>                   | 6.76                      |
| Di-benzol-Chrom <sup>14</sup>         | 7.07                      |
| Toluol-Chrom-Tricarbonyl <sup>7</sup> | 7.17                      |
| Chrom-Hexacarbonyl <sup>15</sup>      | 8.18                      |

Die Lage der Orbitalenergien substituierter Benzole ist in der Hückel'schen Näherung in erster Linie durch die Abhängigkeit des Coulomb-Integrals  $\alpha$  von der Substitution gegeben. Das Resonanzintegral  $\beta$  wird in dieser Näherung als von der Substitution unabhängig betrachtet<sup>16</sup>. Da die Energie der Orbitale des Benzols als Funktion der Form  $\alpha \pm n\beta$  gegeben ist, kann man in dieser Näherung annehmen, daß sich die Energie aller Orbitale durch Substitution um etwa den gleichen Betrag ändert. Das heißt, in Benzolderivaten, die kleinere Ionisierungsenergien haben als die Stammverbindung, liegen auch die antibindenden Orbitale bei höheren Energien. Gültig ist diese Aussage allerdings nur für sechsfach substituierte Benzolderivate, wenngleich auch bei niedrigersymmetrischen Verbindungen ähnliche Zusammenhänge vermutet werden können. Je größer nun mit abnehmender Ionisierungsenergie des Aromaten die Energiedifferenz zwischen den Metallorbitalen und den antibindenden Orbitalen des Sechsring- $\pi$ -Elektronensystems wird, desto kleiner wird die Anteiligkeit dieser Orbitale am obersten besetzten MO des Komplexes werden, und umso näher wird dessen Energie bei der Ionisierungsenergie des freien Metalls liegen.

Daraus erklärt sich die in Tabelle 4 und Fig. 2 wiedergegebene analoge Veränderung der Ionisationspotentiale der Aromaten und der Ionisierungsenergien der entsprechenden Aromaten-Metall-Tricarbonyle.



In der gleichen Richtung, in der die Anteiligkeit der antibindenden Orbitale des Sechsrings am MO des obersten besetzten Orbitals abnimmt, nimmt die Beteiligung der  $\pi^*$ -Carbonylgruppenorbitale zu. Dadurch wird die Bindungsstärke in der CO-Gruppe erniedrigt, die CO-Valenzfrequenz tritt demgemäß bei kleineren Frequenzen auf. Andererseits muß dadurch der Einfluß, den die Lage der antibindenden Orbitale des Sechsring- $\pi$ -Elektronensystems auf die Ionisierungsenergie des Komplexes hat, bis zu einem gewissen Grade kompensiert werden. In Aromaten-Metall-Komplexen, in denen der kompensierende Einfluß der Carbonylgruppen wegfällt, findet man dementsprechend eine bedeutend stärkere Beeinflussung des Ionisationspotentials durch am Ring stehende Substituenten. Bisher sind in dieser Richtung nur sehr wenige Daten bekannt. Die Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen an CT-Komplexen von Ferrocenderivaten<sup>17,18</sup>, die sich zur näherungsweisen Bestimmung von Ionisationspotentialen heranziehen lassen, sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

TABELLE 8

CT-FREQUENZEN VON CT-KOMPLEXEN SUBSTITUIERTER FERROCENE UND IONISATIONS-  
POTENTIALE DER FERROCENDERIVATE BERECHNET NACH GL. (1) UND (2)

| CT-Komplex                   | CT-Frequenzen ( $cm^{-1}$ ) | Ionisations-<br>potential (eV) |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| Ferrocen-TCNE                | 10300                       | 6.94                           |
| Methylferrocen-TCNE          | 8900 <sup>17</sup>          | 6.76                           |
| 1,1'-Dimethylferrocen-TCNE   | 8100 <sup>17</sup>          | 6.65                           |
| Ferrocen-TNB                 | 18500                       | 7.00                           |
| 1,1'-Di-n-propylferrocen-TNB | 17400 <sup>18</sup>         | 6.85                           |

Danach erniedrigt sich das Ionisationspotential des Ferrocens durch Einführung eines Alkylsubstituenten am Ring um 0.1–0.2 eV. Bei den Derivaten des Benzol-Chrom-Tricarbonyls ist der entsprechende Wert um fast eine Größenordnung kleiner, er beträgt hier nur 0.02–0.03 eV (Tabelle 3).

Zugleich ist aus diesem Modell heraus ein Zusammenhang zwischen dem Ionisationspotential eines Aromaten-Metall-Tricarbonyls und seiner CO-Valenzfrequenz zu erwarten, wie ihn Tabelle 5 und Fig. 3 wiedergeben. Da bekannt ist, daß zwischen der CO-Valenzfrequenz eines Aromaten-Metall-Tricarbonyls und seinem Dipolmoment ein in etwa linearer Zusammenhang besteht<sup>9,10</sup>, ist die in Fig. 4 und Tabelle 6 aufgezeigte Abhängigkeit des Ionisationspotentials vom Dipolmoment nicht verwunderlich.

Dieser Zusammenhang ließe sich auch mit folgender Modellvorstellung erklären: Mit zunehmender Abschirmung der Kernladung des Metalls (wachsendes Dipolmoment) sollte die Ablösung eines wesentlich am Metall lokalisierten Elektrons erleichtert werden.

#### ZUR STRUKTUR DER CT-ADDUKTE

Die an der Verbindung Anisol-Chrom-Tricarbonyl-TNB durchgeführte Röntgenstrukturuntersuchung<sup>2,19</sup> führte zu dem Ergebnis, daß sowohl die Sechsring-

ebene des Aromatenkomplexes als auch die durch Sauerstoffatome der CO-Gruppen gebildete Ebene annähernd parallel zur Ebene des Acceptors liegen. Die mittleren Abstände betragen 3.41 bzw. 2.97 Å. Somit dürften sowohl der Ring als auch die CO-Gruppen an der Komplexbildung beteiligt sein. Daß auch die CO-Gruppen allein den Elektronentransfer zum Acceptor vermitteln können, zeigt das Beispiel des in Tabelle 3 aufgeführten Komplexes 2,5-Dimethyl-dekamethylenansabenzol-Chrom-Tricarbonyl-TNB. Bei dieser Verbindung tritt eine CT-Bande auf, obwohl die Ebene über dem Ring durch die sperrige C<sub>10</sub>-Brücke blockiert ist.

Daß der Acceptor an die Liganden und nicht an das Metall gebunden erscheint, hat wohl in der bei dieser Anordnung besseren Überlappungsmöglichkeit zwischen Donator und Acceptor seinen Grund. Zugleich kann diese Tatsache als Beweis dafür angesehen werden, daß Ligandenorbitale am obersten besetzten Orbital des Komplexes beteiligt sind. Auch für die CT-Komplexe des Ferrocens scheint nach diesen Ergebnissen eine Struktur mit einer Koordination des Acceptors an den Ring wahrscheinlicher als eine Bindung an das Metall, wie sie früher vorgeschlagen wurde<sup>17,20</sup>.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

##### (1) Spektroskopische Untersuchungen

Die spektroskopischen Untersuchungen im sichtbaren und im UV-Bereich wurden an einem Beckman DK-2-Spektrographen durchgeführt. Für die Remissionsmessungen wurde der serienmäßig zum Gerät gehörende Kugel-Remissionsansatz verwendet. Als Weißstandard diente in diesem Fall LiF "für optische Zwecke" der Fa. Th. Schuchardt. Das für die Untersuchungen benötigte Chloroform wurde unter Stickstoff zunächst durch Destillation über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet, dann durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid der Fa. Woelm (Aktivitätsstufe 1) nachgereinigt.

Die Herstellung der Proben für die Vermessung der drei in kristalliner Form isolierten CT-Komplexe geschah in folgender Weise. Die kristallinen Verbindungen wurden mit LiF als Weißstandard in einem Achatmörser zu feinen Pulvern verrieben. Die Konzentration, in der die Komplexe dem Weißstandard beigemischt wurden, schwankte zwischen 10<sup>-4</sup> und 10<sup>-6</sup> Mol g/LiF. Die Pulver wurden in einer Presse unter leichtem Druck zu Tabletten mit glatter Oberfläche geformt und zur Remissionsmessung gebracht. Danach wurden die Tabletten erneut zerrieben und der Vorgang so lange wiederholt, bis der Remissionsgrad sich nach weiterem Verreiben nicht mehr änderte. Die Auswertung der Spektren erfolgte nach Kubelka und Munk<sup>3,4</sup>.

Die Spektren der übrigen, nur in Lösung beständigen CT-Komplexe wurden auf folgende Weise erhalten: Einige mg Donator und Acceptor wurden mit etwa 1.5 g LiF verrieben. Die erhaltenen Pulver wurden mit wenig Chloroform befeuchtet und in mit Quarzplatten dicht verschließbaren Küvetten zur Remissionsmessung gebracht. Als Standard diente ebenfalls mit Chloroform befeuchtetes LiF, das sich in einer analogen Küvette im Vergleichsstrahlengang befand. Auf diese Weise konnten die Messungen an sehr konzentrierten Lösungen vorgenommen werden, in denen trotz der ungünstigen Gleichgewichtslage ausreichend CT-Komplex vorlag. Das Verfahren wurde angewendet, nachdem Messungen in Durchsicht auch bei kleinsten Schichtdicken nicht zum Erfolg geführt hatten.

*(2) Präparative Untersuchungen*

*Darstellung von 2,5-Dimethyl-dekamethylen-ansabenzol-Chrom-Tricarbonyl.* 2,5-Dimethyl-dekamethylen-ansabenzol wurde nach einer Vorschrift von Lüttringhaus *et al.*<sup>21</sup> ausgehend von 2,5-Dimethyl-1,4-hydrochinon und 1,10-Dibrom-n-dekan dargestellt. 1 g (3.6 mMol) der farblosen kristallinen Verbindung werden mit 1 g (4.5 mMol) Chromhexacarbonyl in einem Gemisch aus 10 ml Diglyme und 1 ml Dimethoxyäthan bei 150° zur Reaktion gebracht. Als Reaktionsgefäß dient eine von Öfele<sup>22</sup> zuerst angegebene Apparatur: Ein Kölbchen, an dem ein weiter Liebig-Kühler angeschmolzen ist, in dem eine Silberdrahtspirale rotiert. Durch die Drehung der Spirale wird an die Wand sublimiertes Reaktionsgut kontinuierlich in das Kölbchen zurückbefördert. Nach 10 Stunden sind etwa 200 ml CO in Freiheit gesetzt, das Reaktionsgemisch hat sich durch Zersetzungsprodukte dunkel gefärbt. Nach Abkühlen wird über eine G3-Fritte, die etwa 1 cm hoch mit ausgeheiztem, stickstoffgesättigtem Silikagel beschichtet ist, filtriert und die erhaltene gelbe Lösung bei 40° im Hochvakuum zur Trockene eingengt. Aus dem zurückbleibenden gelben Pulver kann durch Sublimation im HV bei 140° die Verbindung rein erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 300 mg (20% bezogen auf 2,5-Dimethyl-dekamethylen-ansabenzol). Festpunkt: 169°. (Gef.: C, 61.27; H, 6.94. C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>CrO<sub>5</sub> ber.: C, 61.15; H, 6.84%.)

## DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für eine großzügige Sachbeihilfe, Herrn Dr. R. D. FISCHER für wertvolle Diskussionen.

## ZUSAMMENFASSUNG

Addukte von Aromaten-Metall-Tricarbonylen an 1,3,5-Trinitrobenzol zeigen eine neue Bande im sichtbaren Bereich des Spektrums, die einem Charge-Transfer-Übergang zugeordnet werden muß. Ionisationspotentiale werden für eine Reihe von Aromaten-Chrom-Tricarbonylen aus der Lage der Charge-Transfer-Bande abgeleitet. Beziehungen zwischen den Ionisationspotentialen der Komplexe und den Ionisationspotentialen der freien Aromaten, sowie den CO-Frequenzen und Dipolmomenten der Aromaten-Chrom-Tricarbonyle werden im Zusammenhang mit der bekannten Struktur der Addukte diskutiert.

## SUMMARY

Adducts formed from arenechromium tricarbonyls with 1,3,5-trinitrobenzene show a new band in the visible region of the spectrum. The band is shown to have its origin in a charge-transfer transition. Ionisation potentials of several arenechromium tricarbonyls as derived from charge-transfer spectra are reported. Relationships between these ionisation potentials and the ionisation potentials of the parent arenes as well as the CO frequencies and the dipole moments of the arenechromium complexes are given and discussed in view of the known structure of the charge-transfer adducts.

## LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND H. SCHUSTER-WOLDAN, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 2 G. HUTTNER, E. O. FISCHER, R. D. FISCHER, O. L. CARTER, A. T. MCPHAIL UND G. A. SIM, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 288.
- 3 J. W. FITCH UND J. J. LAGOWSKI, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 480.
- 4 P. KUBELKA UND F. MUNK, *Z. Techn. Phys.*, 12 (1931) 593.
- 5 G. KORTÜM, *Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie*, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 4. Aufl., 1962.
- 6 G. BRIEGLER, *Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe*, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1. Auflage, 1961.
- 7 J. MÜLLER, TH München, Privatmitteilung.
- 8 H. KURRODA, M. KOBAYASHI, M. KINOSHITA UND S. TAKEMOTO, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 457.
- 9 R. D. FISCHER, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 165.
- 10 R. D. FISCHER, Dissertation, Universität München 1961.
- 11 E. O. FISCHER UND S. SCHREINER, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 938.
- 12 K. FICHEL, Dissertation, Universität München 1961.
- 13 *Atomic Energy Levels, II*, Circular of the National Bureau of Standards, (1952) 467.
- 14 L. D'OR, Univ. Liège, Privatmitteilung.
- 15 A. FOFFANI, S. PAGNATARO, B. CANTONA UND F. GRASSO, *Z. Phys. Chem. NF*, 45 (1965) 79.
- 16 A. STREITWIESER JR., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, London, 1961.
- 17 M. ROSENBLUM, R. W. FISH UND C. BENNETT, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5166.
- 18 B. HETNARSKI, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, 13 (1965) 557.
- 19 O. L. CARTER, A. T. MCPHAIL UND G. SIM, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 822.
- 20 B. HETNARSKI, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, 13 (1965) 563.
- 21 A. LÜTRINGHAUS UND H. GRAALHEER, *Ann. Chem.*, 550 (1941) 67.
- 22 K. ÖFELE, Dissertation, TH München 1960.

*J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 299-310