

Journal of Organometallic Chemistry, 366 (1989) 155–174
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09587

Elektrontransfer-katalysierte Substitution in Carbonyl-Komplexen

IV*. Einkernige σ - und π -koordinierte Komplexe des Mangans, Chroms und Wolframs mit Tetracyanethen (TCNE) und Tetracyano-*p*-chinodimethan (TCNQ)

Barbara Olbrich-Deußner, Renate Groß und Wolfgang Kaim *

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 24. Oktober 1988)

Abstract

Reactions of the electron-rich solvates $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_n\text{H}_{5-n})(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$ and $(\text{CO})_5\text{M}(\text{THF})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) or of the complex $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ with the strong acceptor ligands tetracyanoethene (TCNE) and tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ) yield mononuclear complexes. An electron transfer autocatalytic mechanism is invoked to rationalize the extremely rapid exchange of THF or phosphite by TCNE or TCNQ as compared with conventional substitution reactions of these carbonylmetal species. Varying degrees of electron transfer from the metal fragments to the acceptor ligands are evident from electrochemical studies and from $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$ and $\text{C}=\text{O}$ stretching frequencies as obtained by infrared vibrational spectroscopy. IR data also show that the neutral diamagnetic $\text{M}(\text{CO})_5$ complexes are π coordinated whereas the mixed carbonyl/carbocycle containing metal fragments are bonded in σ fashion via nitrile nitrogen centers. A $\pi \rightarrow \sigma$ coordination change has been established ESR-spectroscopically for the one-electron reduction of $(\text{TCNE})\text{W}(\text{CO})_5$.

Zusammenfassung

Reaktionen der elektronreichen Solvenskomplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_n\text{H}_{5-n})(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$ und $(\text{CO})_5\text{M}(\text{THF})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) oder des Phosphit-Komplexes $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ mit den starken Akzeptor-Liganden Tetracyanethen (TCNE) und Tetracyano-*p*-chinodimethan (TCNQ) führen zur Bildung einkerniger

* III. Mitteilung s. Lit. 1.

Komplexe. Ein Elektrontransfer-autokatalytischer Substitutions-Mechanismus wird dafür verantwortlich gemacht, daß der Austausch von THF oder Phosphit durch TCNE oder TCNQ im Vergleich zu "konventionellen" Substitutionsreaktionen dieser Carbonylmetall-Spezies extrem rasch verläuft. Das unterschiedliche Ausmaß der Elektronenübertragung von den Metallfragmenten zu den Akzeptor-Liganden geht aus elektrochemischen Untersuchungen sowie aus den IR-spektroskopisch erhaltenen $C\equiv N$ -, $C=C$ - und $C=O$ -Streckschwingungsfrequenzen hervor. IR-Daten zeigen weiterhin, daß die diamagnetischen $M(CO)_5$ -Neutralkomplexe π -koordiniert sind, während mit den gemischt Carbonyl/Carbocyclo-enthaltenden Metallfragmenten eine σ -Koordination über Nitril-Stickstoffatome erfolgt. Für die Einelektronenreduktion von $(TCNE)W(CO)_5$ lässt sich ESR-spektroskopisch ein $\pi \rightarrow \sigma$ -Kordinationswechsel nachweisen.

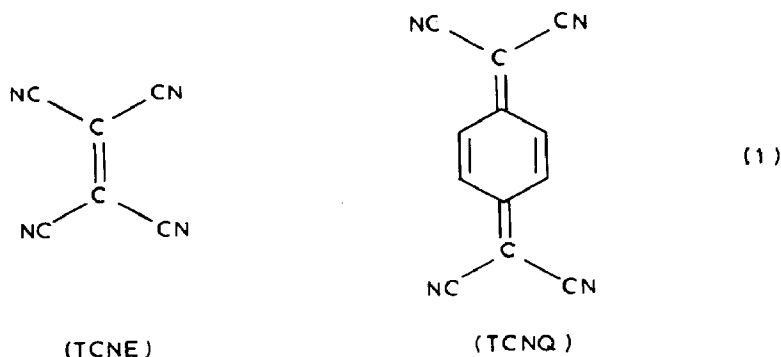
Einleitung

Strukturelle Ambivalenz

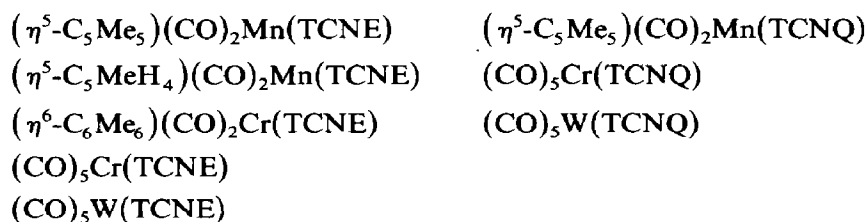
Reaktionen des π -aciden Tetracyanethens (TCNE) mit Übergangsmetallkomplexen sind seit langem Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [2–7]; drei wesentlich verschiedene Koordinationsmöglichkeiten zwischen intaktem TCNE und Übergangsmetall-Fragmenten wurden gefunden. Für d^8 -Übergangsmetall-Komplexe wie etwa $(Ph_3P)_2M(CO)Br(TCNE)$ ($M = Rh, Ir$), $Pt(PPh_3)_2(TCNE)$, $(PEt_3)_2PtH(CN)(TCNE)$ oder $IrBr(CO)(PPh_3)_2(TCNE)$ wurde teilweise auch strukturanalytisch belegt, daß das Olefin "side-on"- π -koordiniert (η^2), also über die zentrale $C=C$ -"Doppel"-Bindung an das Metall fixiert ist [2,8–11]. Im Gegensatz dazu ist TCNE in den Komplexen $(C_5H_5)_2VX(TCNE)$, $X = Cl, Br, I$, "end-on"- σ -koordiniert (η^1), also über ein Nitril-Stickstoffatom an das Metall gebunden [12]. σ -Koordination kann darüber hinaus – entsprechend der Zahl der Nitril-Gruppen – zwei- [4,13,14], drei- oder sogar vierkernige Komplexe des TCNE zur Folge haben [15,16]. Eine dritte Möglichkeit betrifft koordinativ gesättigte Übergangsmetall-Verbindungen wie etwa Metallocene. Diese können mit TCNE ohne direkte Metall/TCNE-Koordination unter Bildung von Charge-Transfer-Addukten [17] oder – nach vollständiger Ladungstrennung – von Radikalanion-Salzen reagieren [6,7,18,19]; niedrig-dimensional strukturierte Festkörper dieses Typs haben kürzlich wegen ungewöhnlicher magnetischer Eigenschaften großes Interesse gefunden [6,7]. Eine vierte Reaktionsalternative zwischen TCNE und Übergangsmetall-Verbindungen besteht in der Bindungsspaltung, dem Abbau des TCNE-Liganden; auch solche Reaktionen sind häufig beschrieben [20] und für organisch-chemische Transformationen genutzt worden [5].

Ein zu TCNE verwandtes Molekül ist der π -Akzeptor 7,7,8,8-Tetracyano-*p*-chinodimethan (TCNQ), welcher große Bedeutung für die Darstellung elektrisch leitender Charge-Transfer-Salze besitzt [21,22]. Auch hier existiert eine Reihe von übergangsmetallorganischen Verbindungen [22,23] wie etwa $Cr(TCNQ)_2(CH_3CN)_2$ oder $Mo(CO)_2(TCNQ)(CH_3CN)_2$ [24], über neutrale und kationische σ -koordinierte $Re(CO)_5$ -Komplexe haben Beck und Mitarbeiter kürzlich berichtet [25].

Die Reaktionen von TCNE mit den prototypischen Carbonylmetall-Fragmenten $M(CO)_5$ ($M = Cr, Mo, W$) und $(C_5H_5)Mn(CO)_2$ wurden erstmals von Herberhold beschrieben und die Produkte als π -koordinierte Olefin-Komplexe aufgefasst [26,27].



Connelly und Amos berichteten über die Reaktion einer anderen Cr^0 -Verbindung, nämlich von $(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ mit TCNE unter Bildung des Komplexes $(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{TCNE})$; bezüglich der Koordination des Tetracyanethens wurden keine Aussagen getroffen [28]. Erst kürzlich konnten wir die Formulierung von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{TCNE})$ als π -Komplex korrigieren [16]; wir berichten hier nun im Detail über Reaktionen von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$ und $(\text{CO})_5\text{M}(\text{THF})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$), sowie von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ mit den starken π -Akzeptoren TCNE und TCNQ und diskutieren Koordination sowie elektronische Eigenschaften der resultierenden einkernigen Neutralverbindungen. Bei den einkernigen TCNQ-Komplexen der Pentacarbonyle handelt es sich um erstmals beschriebene Verbindungen; eine ausführliche Darstellung der UV/VIS/NIR-spektroskopischen Ergebnisse sowie der mehrkernigen Komplexe erfolgt an anderer Stelle [29,30].

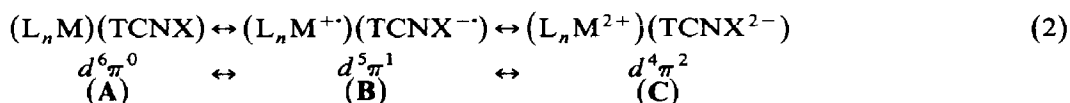


Elektronische Ambivalenz

Im metallorganischen Bereich wird seit einigen Jahren das Konzept der Ein-elektronenübertragung (Single Electron Transfer, SET) zunehmend zum Verständnis von Reaktionsmechanismen [3,31,32] und zur Synthese neuer, unerwarteter Komplexverbindungen [31] herangezogen. Da sich metallorganische Reaktionen meistens in unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln abspielen, ist die Barriere für Elektronenübertragung wesentlich geringer als bei Prozessen in polaren Medien [33,34]. Im Falle der hier untersuchten Reaktionen ist zu erwarten, daß Elektronenübertragung unterschiedlichen Ausmaßes stattfinden kann, die π^* -Orbitale der Akzeptor-Liganden TCNE und TCNQ und die besetzten d_π -Orbitale entsprechender Symmetrie der elektronenreichen Carbonylmetall-Fragmente liegen energetisch dicht beieinander. TCNE und TCNQ gehören zu den am leichtesten

reduzierbaren organischen Molekülen und bilden sowohl stabile Radikalanionen als auch Dianionen und sogar Trianionen [4,35]; radikal-anionisches und dianionisches TCNE wurden als Liganden in σ - und π -Komplexen diskutiert [2–19].

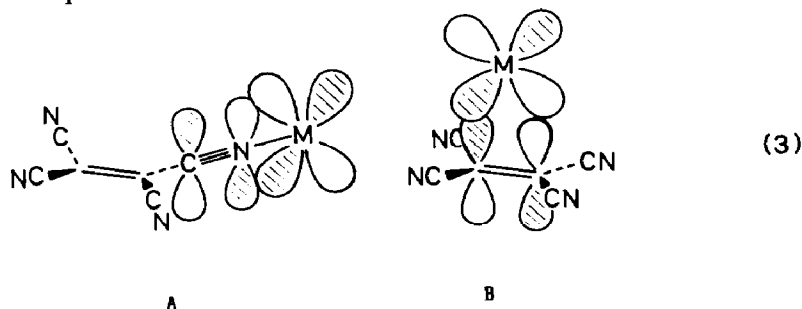
Bei den hier vorgestellten Komplexen handelt es sich um Systeme mit zunächst nicht eindeutig bestimmbar Oxidationsstufen für Liganden und Metalle (Gl. 2); die sehr langwellig verschobenen [26,27,29] intensiven Charge-Transfer-Absorptionen [36] deuten in jedem Falle auf kleine Grenzoritalabstände hin. Da trotz Ausbildung äußerlich wohlgeformter Kristalle bei den σ -Komplexen des TCNE keine brauchbaren röntgendiffraktometrischen Daten erhalten werden konnten, sind in dieser Arbeit schwingungsspektroskopische und elektrochemische Kriterien herangezogen, um die Beiträge der Formulierungen (A–C) abzuschätzen.



Einen Hinweis auf Eielektronenübertragung geben bereits die Redoxpotentiale der Reaktionspartner: Das Oxidations-Peakpotential von $(C_5H_4Me)(CO)_2Mn(THF)$ beträgt in THF-Lösung ca. +0.16 V gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE) [37], das Oxidationspotential des elektronenreicheren $(C_5Me_5)(CO)_2Mn(THF)$ -Komplexes sollte entsprechend noch geringer sein [49]. Da auch das Oxidationspotential von $(C_6Me_6)Cr(CO)_2[P(OCH_3)_3]$ in CH_2Cl_2 mit +0.08 V angegeben wurde [28], kann in Reaktionen dieser Verbindungen mit den bei *positiveren* Potentialen reduzierbaren TCNE- und TCNQ-Liganden (Tab. 2) bereits eine outer-sphere-Elektronenübertragung [3,38,39] vom metallorganischen System zum Liganden stattfinden. Die reduzierten Liganden sind aufgrund zusätzlicher Elektronendichte wesentlich basischer als die jeweilige Neutralform [40] und sollten somit in der Lage sein, weitere Metallfragmente zu koordinieren [41]; im Falle der $(C_5R_5)(CO)_2Mn$ -Fragmente wurde darüber berichtet [16].

Weniger eindeutig sind die Verhältnisse bei der Reaktion von $M(CO)_5$ -Fragmenten mit TCNE oder TCNQ: Wie ein Vergleich etwa von Phosphit-Komplexen zeigt [28,37,42,43], liegen die Oxidationspotentiale von $Cr(CO)_5(L)$ -Komplexen um ca. 0.4 V positiver als die Werte für entsprechende $Cp(CO)_2Mn(L)$ -Systeme; eine Substitution im Sinne eines *Eielektronen-oxidativen Prozesses* [44–47] ist hier folglich nur über einen inner-sphere-Mechanismus [38,39] möglich.

Metall \rightarrow Ligand-Elektronenübertragung kann sowohl für σ - als auch für π -koordinierte Komplexe des TCNE durch Überlappung gefüllter d -Orbitale mit dem π^* -Akzeptor-Orbital (LUMO) des Liganden erfolgen (3); für TCNQ-Komplexe gilt entsprechendes.



Durch ESR-Daten der Radikalanionen gestützte Ergebnisse aus Molekül-Orbital-Rechnungen [48] zeigen, daß die π -Elektronendichte im LUMO an den olefinischen Kohlenstoff-Zentren deutlich höher ist als an den Nitril-Stickstoffatomen; letztere weisen jedoch für die Koordination ein nicht zum π -System gehörendes freies Elektronenpaar auf. Die Elektronendichten an vergleichbaren Zentren sind im größeren TCNQ-System kleiner [48], was eine weniger stark ausgeprägte Orbitalüberlappung zur Folge haben sollte.

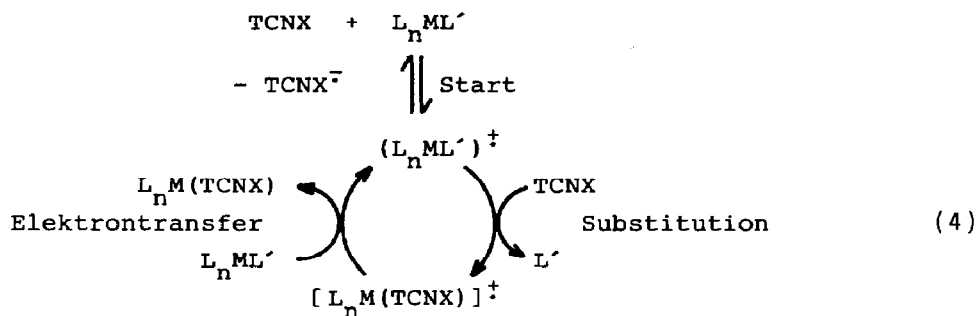
Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Reaktionsmechanismus

Auffallend bei den Reaktionen von TCNE oder TCNQ mit den photolytisch erzeugten THF-Solvaten der Carbonylmetall-Fragmente $(C_5Me_nH_{5-n})(CO)_2Mn$, $Cr(CO)_5$ und $W(CO)_5$ oder dem Komplex $(C_6Me_6)Cr(CO)_2[P(OCH_3)_3]$ ist die Geschwindigkeit der Substitution; spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt, daß innerhalb von wenige Sekunden vollständige Umsetzung zu den 1:1-Produkten stattfindet. Während bei den Reaktionen von $Cp(CO)_2Mn(THF)$ oder $(C_6Me_6)Cr(CO)_2[P(OCH_3)_3]$ mit TCNE oder TCNQ ein sofortiger Farbumschlag der Reaktionsmischung erkennbar ist, spricht im Falle der $(THF)M(CO)_5$ -Komplexe das kurzzeitige Auftreten einer (grünen) Mischfarbe dafür, daß diese Reaktionen nicht ganz so rasch verlaufen. Entsprechende "konventionelle" Substitutionsreaktionen verlaufen dagegen noch wesentlich langsamer; die Reaktion etwa von $(C_5Me_nH_{5-n})(CO)_2Mn(THF)$ -Solvaten mit Pyrazin benötigt mehrere Stunden [49], ein zweikerniger Komplex wird sogar erst nach einem Tag erhalten [49], so daß dessen Bildung "übersehen" werden konnte [50]. Die offensichtlich erhebliche Beschleunigung der Substitutionsreaktion bei elektrochemisch möglichem outer-sphere-Elektronentransfer legt nahe, daß es sich hier um eine Elektronentransfer-katalysierte Substitution [51] handeln könnte, wie sie von Kochi und Mitarbeitern gerade für $(C_5MeH_4)(CO)_2Mn$ -Systeme beschrieben worden ist [37,52,54]. Die Erzeugung der bekanntermaßen extrem substitutionslabilen 17-Valenzelektronen-Radikalkationen erfolgt hier jedoch weder elektrolytisch [37,52] noch mit Hilfe eines externen Oxidationsmittels, sondern durch Einelektronenübertragung allein zwischen den Reaktanden; daher kann diese Variante der Substitution als *Elektrontransfer-Autokatalyse* bezeichnet werden.

Das Ausmaß der in der Startreaktion erzeugten substitutionslabilen 17-Valenzelektronenspezies ist bei den Reaktionen von $M(CO)_5(THF)$ -Komplexen entsprechend dem eingangs abgeschätzten Redoxpotential-Verhältnis $E_{ox}(L_nM) > E_{red}(TCNX)$ geringer als bei den Carbonyl/Carbocyclo-enthaltenden Mangan- und Chrom-Edukten mit $E_{ox}(L_nM) < E_{red}(TCNX)$; die offenbar schnellere Substitution in letzterem Fall steht daher in Einklang mit dem Mechanismus (4).

Der Katalysezyklus (4) wird dadurch geschlossen, daß – wie die Oxidationspeakpotentiale in Tabelle 2 belegen – die Radikalkationen der Produkte die metallorganischen Ausgangsverbindungen [28,37,42] zu oxidieren vermögen. Effektive Elektrontransfer-Reaktionsketten dieser Art mit wegen Kurzlebigkeit nicht nachweisbaren paramagnetischen Zwischenstufen sind möglicherweise auch Teil homogenkatalytischer Prozesse; Einelektronen-oxidative Additionen bzw. Substitutionen sind wegen des Auftretens reaktiver paramagnetischer Zwischenverbindun-



L: Abgangsligand
(THF oder PR₃)

gen besonders attraktive Reaktionen im Bereich der metallorganischen Chemie [44–47].

Die nach Tieftemperatur-säulenchromatographischer Aufarbeitung der Umsetzungen von $(\text{C}_5\text{Me}_n\text{H}_{5-n})(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$ und $(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ in molarem Verhältnis mit Tetracyanethen (TCNE) erhaltenen 1:1-Komplexe besitzen, wie auch entsprechende $\text{Cp}_2\text{XV}(\text{TCNE})$ -Komplexe [12], in Lösung eine grüne Farbe, im Festkörper jedoch einen auffallenden Kupfer-metallischen Glanz [16,28]. Von diesen Verbindungen konnte lediglich für das Vanadinbromid-System eine Strukturanalyse geringer Qualität erhalten werden [12]; die Ursache für das unbefriedigende Kristallisationsverhalten der hier beschriebenen σ -Komplexe liegt möglicherweise in einer Konformationsisomerie (6). Der auffallende Unterschied zwischen Festkörper und gelöster Substanz lässt jedoch auch die Möglichkeit offen, daß die Strukturen von kristalliner und gelöster Verbindung unterschiedlich sein können. Die übrigen hier beschriebenen Verbindungen besitzen keinen Metallglanz im Festkörper; es handelt sich jeweils um blaue, mikrokristalline Verbindungen.

Mit Ausnahme von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{TCNE})$ zeigen die hier beschriebenen einkernigen TCNE-Komplexe vergleichbares Löslichkeitsverhalten, die Verbindungen lösen sich noch gut in Toluol. Die deutlich schwerere Löslichkeit des Komplexes $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{TCNE})$ in unpolaren Medien trotz des Hexamethylbenzol-Liganden lässt vermuten, daß Elektronenübertragung hier bereits zu einem deutlich ionischen Charakter des Komplexes führt – elektrochemische Daten werden diese Vermutung untermauern. Im Vergleich zu den einkernigen TCNE-Komplexen erweisen sich die analogen TCNQ-Systeme weniger stabil gegenüber Dissoziation (8) in koordinierenden Lösungsmitteln; die Isolation eines einkernigen $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{TCNQ})$ -Komplexes gelang nicht. Ursache hierfür ist die erwähnte geringere π -Elektronendichte an den C(Olefin)- und N(Nitril)-Zentren im größeren Liganden-System [48].

Mit zunehmendem Methylsubstitutionsgrad am Cyclopentadienylring nimmt die (kinetische) Stabilisierung der Komplexe $(\text{C}_5\text{Me}_n\text{H}_{5-n})(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{TCNE})$ und $-(\text{TCNQ})$ zu; $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{TCNX})$ -Komplexe weisen die größte Stabilität auf, während mit $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}$ wegen unvermeidlicher Charge-Transfer-induzierter Bildung mehrkerniger Komplexe [31,54] selbst säulenchromatographisch keine rei-

nen Produkte erhalten werden konnten. Im Falle des TCNQ-Liganden erwies sich selbst das $(C_5Me_5)(CO)_2Mn$ -System als sehr dissoziationslabil (8). Obwohl Herberhold [26,27] die Bestrahlungen von $(C_5H_5)(CO)_3Mn$ und $M(CO)_6$ bereits in Gegenwart des Liganden TCNE durchführte, wurden den angegebenen Daten zufolge die gleichen Verbindungen erhalten.

Infrarot-Schwingungsspektroskopie

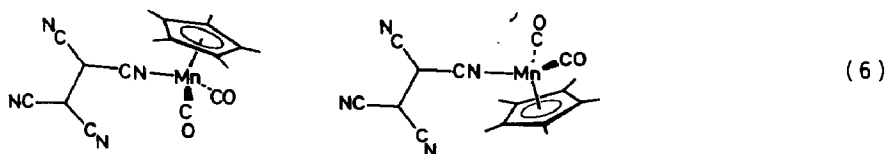
Die Infrarot-Schwingungsspektroskopie stellt zunächst eine wertvolle Methode dar, um bei den vorliegenden TCNE- und TCNQ-Komplexen den Koordinationstyp festzulegen. Sowohl CN- als auch CC-Streckschwingungs-Intensitäten und -Muster bei den Liganden hängen in charakteristischer Weise von der Elektronenstruktur und Molekülsymmetrie ab [4,7,25,35]; entsprechendes gilt für die CO-Streckschwingungsbanden der Carbonylmetall-Fragmente. In Tabelle 1 sind die aus IR-schwingungsspektroskopischen Untersuchungen erhaltenen Daten zusammengestellt; in einigen Fällen liefern die Festkörperspektren (KBr) gegenüber den Lösungsmittelspektren (THF) eine deutlich bessere Auflösung der $C\equiv N$ - und $C=C$ -Schwingungsbanden (Fig. 1-3).

(i) *Symmetrie.* Wie aus Fig. 2 und Tabelle 1 ersichtlich, weisen die TCNE-Komplexe der elektronenreichen Carbonylmetallfragmente $(\eta^5-C_5Me_nH_{5-n})(CO)_2Mn$ IR-intensive $C=C(TCNE)$ -Streckschwingungsbanden im Bereich von ca. 1400 cm^{-1} auf. Dies stellt einen ersten wichtigen Hinweis auf die unsymmetrische (σ -)Koordination des Carbonylmetallfragmentes dar; ein π -Komplex mit symmetrischer η^2 -Koordination sollte diese Bande aufgrund der Auswahlregeln für Infrarot-Schwingungsspektren nicht oder nur noch in sehr schwacher Form zeigen [2,12,55]. Während im IR-Lösungsspektrum für den stabilen Komplex $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Mn(TCNE)$ eine Auflösung im CC-Streckschwingungsbereich nur angedeutet ist (Fig. 1A), werden in KBr eindeutig drei Banden beobachtet (Fig. 2). Die intensivste, etwas breitere Bande bei 1425 cm^{-1} ist dabei der Ringschwingung [55] des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zuzuordnen; $(C_5Me_5)(CO)_3Mn$ zeigt diese Bande bei 1385 cm^{-1} in KBr.

Das Auftreten zweier scharfer $C=C(TCNE)$ -Streckschwingungsbanden bei 1398 und 1385 cm^{-1} kann auf die Präsenz zweier Konformationsisomere zurückgeführt werden: Wie mehrfach theoretisch [56] und experimentell [57,58] gezeigt wurde, müssen für eine effektive π -Wechselwirkung (3A) in σ -koordinierten Komplexen



(5)



(6)

Tabelle 1

IR-Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von TCNE und TCNQ und ihren Carbonylmetall-Komplexen

(A) TCNE:

Verbindung	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CC}(\text{TCNE}))$	Medium
<i>Ligand:</i>				
TCNE	2255vw		1570(Raman)	KBr ^a
	2216s			
	2250s		^d	THF
	2210m			
TCNE ⁻ /K ⁺	2253w		1370	KBr ^a
	2198s			
	2178s			
	2171s			
TCNE ²⁻ /2Na ⁺	2160s		1260m	KBr ^a
	2095s			
<i>Komplexe:</i>				
(C ₅ Me ₅)(CO) ₂ Mn(TCNE)	2225w	1998s	1425vs ^b	KBr
	2200s	1965vs	1398m	
	2120m		1385m	
	2230vw	1985vs	1420s ^b	THF
	2205s	1950s	1380sh	
	2125m		1365sh	
(C ₅ MeH ₄)(CO) ₂ Mn(TCNE)	2230vw	1975vs	1415s ^b	THF
	2205m	1905s		
	2130s			
(C ₆ Me ₆)(CO) ₂ Cr(TCNE)	2215w	1965s	1420m ^c	KBr
	2195s	1915s	1385m ^c	
	2210w	1960vs	1440m ^c	THF
	2190s	1895s		
(TCNE)Cr(CO) ₅	2210vw	2055s	^d	THF
	2190s	1965vs		
		1940sh		
(TCNE)W(CO) ₅	2210vw	2060s	^d	THF
	2190s	1955vs		
		1930sh		

(B) TCNQ:

Verbindung	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CC}(\text{TCNQ}))$	Medium
<i>Ligand:</i>				
TCNQ	2228		1545	Film ^e
			1540	
TCNQ ⁻ /Na ⁺	2225	2197	1540	THF
			1578	Film ^e
			1505	
			1475	
TCNQ ²⁻ /2Na ⁺	2164	2096	1343	Film ^e
			1598	
			1498	
			1503	
			1435	
			1353	
			1303	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbindung	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CC}(\text{TCNE}))$	Medium
<i>Komplexe:</i>				
$(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{TCNQ})$	2200m	1970s	1585m	THF
	2110w	1935s		
$(\text{TCNQ})\text{Cr}(\text{CO})_5$	2190s	2060s	1575m	THF
	2160w	1945vs	1480w	
		1905s	1430m	
			1340w	
$(\text{TCNQ})\text{W}(\text{CO})_5$	2195s	2055s	1580m	KBr
	2165m	1930vs,br	1510m	
	2190s	2065s	1575m	THF
	2160w	1935vs	1480m	
		1900s	1435w	
		1340m		

^a Aus Lit. 4. ^b Ringschwingung des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden. ^c Ringschwingung des Hexamethylbenzol-Liganden. ^d Nicht beobachtet. ^e Aus Lit. 35.

$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{L})$ die π -Ebene des Liganden und die Spiegelebene des Metallfragments zusammenfallen (5), so daß bei einem einkernigen σ -koordinierten TCNE-Komplex zwei ausgezeichnete Konformere (6) möglich werden.

Im Falle des Komplexes $(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{TCNE})$ sind $\text{C}=\text{C}(\text{TCNE})$ -Streckschwingungsbanden in KBr und THF nicht erkennbar; möglicherweise kommen diese im Bereich der Ringschwingungsbanden des Hexamethylbenzol-Liganden bei 1420 und 1385 cm^{-1} zu liegen. Somit lässt sich auch bezüglich der Konformationsisomerie hier keine eindeutige Aussage treffen; aufgrund des größeren Hexamethylbenzol-Liganden ist jedoch das Auftreten von nur einem Isomeren (6) denkbar.

Bei den konjugierten Polynitrilen TCNE und TCNQ sind die Nitril-Schwingungsbanden $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ aufgrund von Schwingungskopplung und Auswahlregeln (Symmetrie) aufgespalten [55,59]. Entsprechend der Symmetrie D_{2h} weisen freies TCNE und TCNQ zwei IR-aktive Nitril-Schwingungsbanden auf, wobei die jeweils

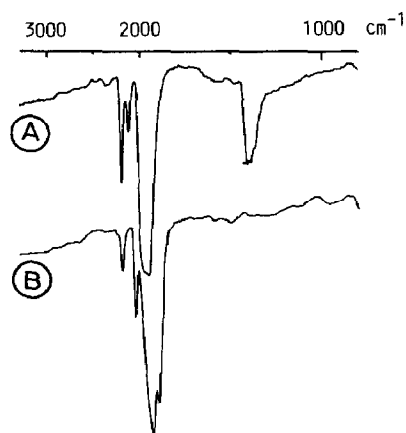


Fig. 1. Infrarot-Schwingungsspektren von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{TCNE})$ (A) und $(\text{CO})_5\text{W}(\text{TCNE})$ (B) in THF.

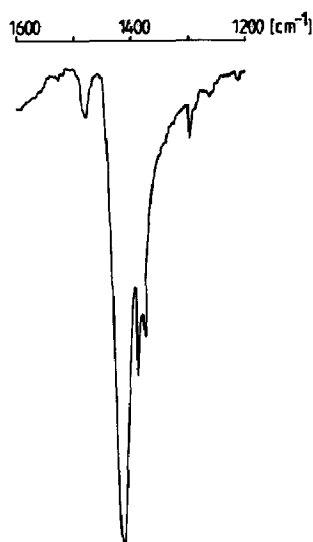


Fig. 2. Ausschnitt aus dem Infrarot-Schwingungsspektrum von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{TCNE})$ im KBr (Bereich: 1600–1200 cm^{-1}).

energiereichere Bande (B_{2u}) intensiver ist als die energieärmere (B_{1u}) [59]. Für lokal C_s -symmetrische Spezies wie etwa einkernige σ -koordinierte Komplexe beträgt die maximale Zahl dieser Banden im IR-Spektrum dagegen vier, wie Untersuchungen an $\text{Cp}_2\text{HalV}(\text{TCNE})$ gezeigt haben [12]. Während im Falle der einkernigen Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_n\text{H}_{5-n})(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{TCNE})$ drei CN-Streckschwingungsbanden nachweisbar sind, beobachtet man für die Komplexe $(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{TCNE})$ und $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{TCNQ})$ nur zwei solche Banden, möglicherweise aufgrund von Überlappung.

Anders die Situation für die einkernigen Komplexe $(\text{TCNE})\text{M}(\text{CO})_5$: π -Komplexierung der Carbonylmetallfragmente geht zunächst aus dem Fehlen einer $\text{CC}(\text{TCNE})$ -Streckschwingungsbande im Infrarot-Spektrum hervor (Fig. 1B) [8–12], entsprechend der hohen lokalen Symmetrie eines symmetrisch η^2 -koordinierten Tetracyanethen-Liganden. Raman-spektroskopische Untersuchungen scheiden für die empfindlichen Komplexe wegen starker Absorption im Sichtbaren aus.

Einen weiteren Hinweis auf π -Koordination in den $(\text{TCNE})\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexen liefern die Nitril-Streckschwingungsbanden. Wie schon von Herberhold berichtet [26], zeigen diese Komplexe aufgrund der hohen Symmetrie nur eine relativ breite Nitril-Streckschwingungsbande im Infrarot-Spektrum (Fig. 1B) [2]; dieses offenbare Zusammenfallen zweier Banden wurde auch schon bei strukturanalytisch eindeutig belegten π -Komplexen gefunden [8–11]. Generell ist die Reduktion der Aufspaltung bei π -Koordination charakteristisch: Während für den σ -Komplex $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{TCNQ})$ eine Aufspaltung der beiden Nitrilbanden von ca. 90 cm^{-1} auftritt, ist diejenige von $(\text{TCNQ})\text{M}(\text{CO})_5$ mit 30 cm^{-1} deutlich kleiner.

Für die Komplexe $(\text{TCNQ})\text{M}(\text{CO})_5$ beobachtet man also das Auftreten von zwei Nitril-Schwingungsbanden (Fig. 3), wobei die energiereichere Bande größere Intensität aufweist. Dieses Muster entspricht dem des freien Liganden [35], so daß hier eine sehr symmetrische Koordination vermutet werden kann; damit wäre entweder eine η^6 -Koordination mit am Metallfragment koordiniertem Sechsring oder ein sehr

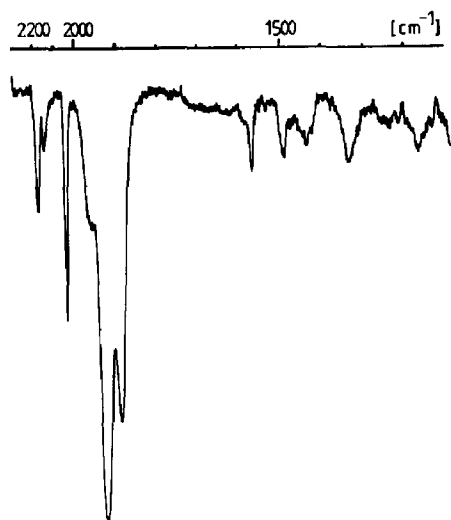
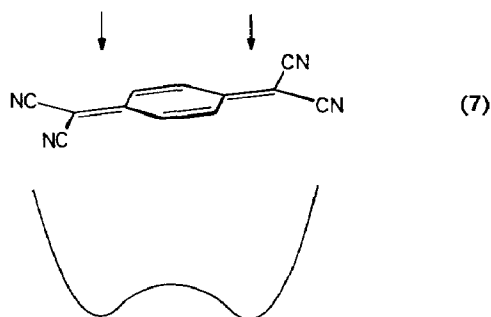


Fig. 3. Infrarot-Schwingungsspektrum von $(\text{CO})_5\text{W}(\text{TCNQ})$ in THF.

rascher Platzwechsel zwischen äquivalenten Positionen über den externen Doppelbindungen des TCNQ vereinbar. Da in ersterem Fall eine formale Koordinationszahl von 11 auftreten würde, die externen Nicht-Nitril-Kohlenstoffatome andererseits bei weitem die höchste π -Elektronendicht im π^* (LUMO)-Akzeptororbital aufweisen [48], wird die zuletzt genannte Alternative für wahrscheinlicher gehalten. Möglicherweise existiert jedoch nur eine sehr kleine Energiebarriere für den Platzwechsel zwischen den externen Doppelbindungen (7). Die Frage, über welche Doppelbindungen des TCNQ die π -Koordination der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragmente erfolgt, lässt sich also mit Hilfe der IR-Spektroskopie allein nicht eindeutig klären.



Entsprechend der lokalen Symmetrie von C_{2v} am Metallzentrum weisen TCNE- und TCNQ-Komplexe der $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_n\text{H}_{5-n})(\text{CO})_2\text{Mn}$ - und $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}$ -Fragmente zwei IR-aktive Carbonyl-Streckschwingungen (A_1 , B_1) auf. Ungewöhnlich ist die geringe Aufspaltung von nur 35 cm^{-1} zwischen beiden CO-Schwingungsbanden in den Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{TCNE})$ und (TCNQ) gegenüber der "normalen" [41,49,60] Aufspaltung von ca. $60\text{--}70\text{ cm}^{-1}$ in $(\eta^5\text{-C}_5\text{MeH}_4)(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{TCNE})$ und $(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{TCNE})$; kleine Aufspaltung kann auf eine kleine Wechselwirkungskonstante k_1 zurückgeführt werden, was nach Cotton und Kraihanzel [61] eine besonders starke π -Wechselwirkung zwischen Carbonylmetallfragment und Ligand widerspiegelt.

Die Infrarot-Schwingungsspektren der Pentacarbonylmetall-Komplexe des TCNE und TCNQ zeigen die für eine $M(CO)_5$ -Gruppierung (Punktgruppe C_{4v}) charakteristischen drei IR-aktiven Carbonyl-Streckschwingungsbanden (A_1 (totalsymmetrisch), E_1 , A_1) [61]. Da bei einer η^2 -(π -)Koordination der Carbonylmetallfragmente siebenfach koordiniertes Metall vorliegt, weist die für strenge O_h -Symmetrie IR-verbotene [61] totalsymmetrische Carbonyl-Schwingung bei 2060 cm^{-1} eine deutlich höhere Intensität im Vergleich zu "normalen" $M(CO)_5(\eta^1-L)$ -Komplexen [1] mit sechsfach koordiniertem Metallzentrum auf (Fig. 1B). Die Ähnlichkeit des IR-Carbonylschwingungsmusters von $M(CO)_5$ -Komplexen mit TCNE und TCNQ (Fig. 1, 3) spricht für eine vergleichbare η^2 -(π -)Koordination in beiden Fällen.

(ii) *Elektronenstruktur.* Gerade im Falle von TCNE und TCNQ sind $C\equiv N$ - und $C=C$ -schwingungsspektroskopische Daten sehr geeignet zur Festlegung des Oxidationszustandes [40]; zahlreiche Ergebnisse für die freien Liganden und ihre Komplexe haben gezeigt, wie zunehmende Elektronenaufnahme zur niederenergetischen Verschiebung insbesondere von $\nu(C=C)$, aber auch $\nu(C\equiv N)$ entsprechend einer Bindungsverlängerung und Reduktion des Mehrfachbindungs-Charakters führen kann [4,7,35]. Für $\nu(C\equiv N)$ kann eine Verringerung der π -Konjugation durch Metallacyclopropan-Bildung gerade wegen Elektronenaufnahme zu einer Verschiebung zu höheren Frequenzen führen, wie sie für nicht mehr konjugierte Nitril-Gruppen typisch sind [8–11]. Für Carbonylmetallfragmente gilt, daß Oxidation eine Anhebung der $C=O$ -Schwingungsfrequenzen nach sich zieht [58,62]; Strukturdaten [62] stützen diesen Effekt, der als Verminderung der π -Rückbindung und damit Annäherung an freies (dissoziiertes) CO interpretiert werden kann. In den einkernigen TCNE- und TCNQ-Komplexen der Metallfragmente $(C_6Me_6)(CO)_2Cr$ und insbesondere $(C_5Me_5H_{5-n})(CO)_2Mn$ sind die CC - und CN -Streckschwingungsfrequenzen signifikant zu niedrigeren Energien verschoben, wobei die gemessenen Werte in dem für die TCNE- und TCNQ-Radikalanionen typischen Bereich liegen [4,35]. Andererseits erfolgt für die Mangan-Verbindungen eine Verschiebung der CO -Schwingungsfrequenzen zu höheren Werten gegenüber den Werten für typische Mn^I -Komplexe [41] wie etwa $(C_5Me_5H_{5-n})(CO)_2Mn(\text{Pyrazin})$ [49]; die Werte aus Tabelle 1 stimmen gut mit einer erhöhten Oxidationsstufe am Metall überein, wie sie bei ESR-spektroskopisch aktiven Mn^{II} -Spezies gefunden wurden [58]. Auch für den Komplex $(C_6Me_6)(CO)_2Cr(\text{TCNE})$ beobachtet man gegenüber der Cr^0 -Ausgangsverbindung eine Verschiebung der CO -Schwingungsfrequenzen um ca. 100 cm^{-1} zu höheren Energien. Allein diesen Daten zufolge wären die Carbonyl/Carbocyclo-enthaltenden Komplexe entsprechend (2B) zu formulieren, d.h. mit einer intramolekularen Einelektronenübertragung vom Metallfragment zum Liganden. Die Veränderung von $\nu(C\equiv N)$ durch Koordination ist im $(C_6Me_6)(CO)_2Cr$ -System jedoch deutlich geringer als bei den Mangan-Komplexen, was auf den bereits stark ionischen Charakter dieses Komplexes zurückzuführen ist.

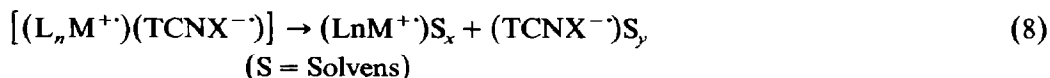
Auch im Falle der Komplexe $M(CO)_5(\text{TCNE})$ und $-(\text{TCNQ})$ sind die Nitril-Schwingungsbanden noch signifikant zu niedrigeren Energien verschoben. Eine generelle Verschiebung der CO -Schwingungsbanden zu höheren Energien wird allerdings nicht beobachtet, vielmehr kommen die CO -Banden in etwa bei den für Chrom(0)- und Wolfram(0)- π -Komplexe charakteristischen Werten zu liegen; $W(CO)_5(\eta^2-C_2H_4)$ oder $W(CO)_5(\eta^2-C_4H_6)$ besitzen in *n*-Hexan CO -Schwingungsfrequenzen bei 2088 , 1973 und 1953 cm^{-1} bzw. 2087 , 1975 und 1955 cm^{-1} [63].

Die Komplexe $(\text{TCNQ})\text{M}(\text{CO})_5$ wie auch das $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{TCNQ})$ zeigen in THF mehrere $\text{C}=\text{C}(\text{TCNQ})$ -Schwingungsbanden in dem für das Radikal-anion TCNQ^- typischen Bereich [35]. Hier erweist sich als besonders vorteilhaft, daß die charakteristischen Fingerprint-Banden des größeren TCNQ -Liganden im Bereich von $1600\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ auch bei hoher Symmetrie noch auftreten und zur Festlegung von Oxidationszuständen herangezogen werden können.

Magnetische Resonanz

Weitere Hinweise auf die Koordination von TCNE lassen sich aus ^{13}C -NMR-Daten des $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{TCNE})$ -Komplexes ableiten: $\delta(\text{CO})$ 232.2, $\delta(\text{CN})$ 117.7, $\delta(\text{CC})$ 104.5, 104.6, $\delta[\text{C}(\text{Cp})]$ 88.7, $\delta(\text{CH}_3)$ 11.1 ppm (in C_6D_6). Im Vergleich zum freien TCNE -Liganden mit $\delta(\text{CN})$ 112.0 und $\delta(\text{CC})$ 107.8 ppm erfahren die nicht äquivalenten Ethen-Kohlenstoffe durch Koordination des $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragmentes eine *Hochfeld*-verschiebung, während zumindest eines der Nitrilkohlenstoffatome im Sinne einer Reduktion der Bindungsordnung [7] zu *tiefem Feld* verschoben ist. Die Aufspaltung der ^{13}C -NMR-Signale des TCNE -Liganden im Komplex mit dem $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragment belegt somit zusätzlich die IR-spektroskopisch abgeleitete $\text{N}(\sigma)$ -Koordination des Organometall-Fragmentes wie auch die Aufnahme von Elektronendichte durch den Akzeptor-Liganden.

Niedrig liegende (paramagnetische) Charge-Transfer-angeregte Zustände [29] und die Neigung zur Dissoziation zu freien Radikalanion-Liganden und paramagnetischen d^5 -Fragmenten in Lösung haben NMR-Untersuchungen der anderen hier beschriebenen Verbindungen bislang verhindert. Für $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{TCNQ})$ beispielsweise konnte eine Dissoziation gemäß Gl. 8 in TCNQ^- [48] und ein low-spin Mn^{II} -Fragment [58] ESR-spektroskopisch direkt nachgewiesen werden [16], das ESR-Spektrum einer elektrochemisch reduzierten Form (Fig. 4) wird im folgenden Abschnitt diskutiert.



Da durch Elektronenspinresonanz selbst Spuren durch Dissoziation entstandener paramagnetischer Verunreinigungen (8) sichtbar sind, wurden einige der Komplexe auch magnetischen Suszeptibilitäts-Messungen unterworfen. Während $(\text{TCNE})\text{W}(\text{CO})_5$, $(\text{TCNE})\text{Cr}(\text{CO})_5$ und $(\text{TCNQ})\text{W}(\text{CO})_5$ eindeutig diamagnetische Verbindungen sind, stellt $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{TCNE})$ trotz scharfer ^{13}C - und ^1H -NMR-Signale ($\delta(\text{CH}_3)$ 1.21 ppm) [16] und trotz formaler 18 Valenzelektronen-Konfiguration bei Raumtemperatur eine paramagnetische Verbindung dar ($\mu_{\text{eff}} = 2.20\text{ BM}$). Weitergehende Untersuchungen [30] haben gezeigt, daß es sich auch hier nicht um eine Aufhebung der Spinpaarung (2B) im Festkörper, sondern um einen Ligandenfeld-Störungseffekt handelt; über dieses ungewöhnliche Resultat bezüglich der Elektronenstruktur solcher paramagnetischer 18 Valenzelektronen-Carbonylkomplexe mit *gerader* Gesamtelektronenzahl wird in Kürze berichtet [30].

Elektrochemische Untersuchungen

Aus cyclovoltammetrischen Messungen lassen sich Aussagen über den Mechanismus von Redoxreaktionen machen, man erhält Informationen über Reaktivitäten (Reversibilität, Kinetik), über die Anzahl der übertragenen Elektronen und über Reduktions- und Oxidationspotentiale [64].

Tabelle 2

Elektrochemisch ermittelte Redoxpotentiale der Liganden TCNE und TCNQ sowie einkerniger TCNE-Komplexe ^a

Komplex	$E_{\text{ox}}^{\text{Pa}}$	$E_{\text{red}}^{0/-}$	$E_{\text{red}}^{-/2-}$
(TCNE)W(CO) ₅	+1.37	+0.32	<i>b</i>
(TCNE)Cr(CO) ₅	+1.19	+0.26	<i>b</i>
TCNE		+0.24	-0.77
(C ₅ Me ₅)X(CO) ₂ Mn(TCNE)	+0.96	-0.14	<i>b</i>
(C ₆ Me ₆)X(CO) ₂ Cr(TCNE)	+0.84	-0.45	<i>b</i>
TCNQ		+0.22	-0.37

^a Elektrolyt: Acetonitril/0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat; Potentiale in V an Glaskohlenstoffelektrode gegen SCE (gesättigte Kalomelektrode). Reduktions-Prozesse sind reversibel mit $\Delta E = 60-80$ mV; Oxidationen sind irreversibel (E^{Pa} : anodisches Peakpotential). ^b Keine reversible Zweitreduktion.

Im vorliegenden Fall erwiesen sich lediglich einige TCNE-Komplexe als hinreichend stabil in den polaren Elektrolyt-Lösungen. Dabei zeichnen sich die einkernigen TCNE-Komplexe in Acetonitril durch reversibles Verhalten bei der ersten Reduktion aus (Fig. 4), während die Oxidation stets völlig irreversibel verläuft. Die cyclovoltammetrisch ermittelten Potentiale sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Für den Komplex (TCNE)W(CO)₅ beobachtet man eine *Erleichterung* der Reduktion im Vergleich zum freien TCNE-Liganden, durch die Metallkoordination findet eine Verschiebung des Reduktionspotentials zu positiveren Werten statt. Dieser Befund entspricht dem "Normalfall" [41,19], daß nämlich in Abwesenheit von vorangehender Elektronenübertragung die Reduktion eines Liganden durch σ - oder π -Koordination eines primär elektrophilen Metallzentrums erleichtert wird (anodische Verschiebung) [40]. Der elektrochemisch erzeugte Radikalanion-Komplex [(TCNE)W(CO)₅]^{-•} zeigt ein ESR-Spektrum (Fig. 4), welches dem des TCNE^{-•} [7,48] ähnlich ist; die deutlich sichtbare unsymmetrische Linienverbreiterung aufgrund ungenügend ausgemittelter anisotroper Beiträge von *a* und *g* [65] sowie die Erhöhung des *g*-Faktors von 2.0024 in TCNE^{-•} auf ca. 2.0040 sind mit einem Schwermetall-enthaltenden Radikalkomplex vereinbar [40,66]. Die Zunahme der Gesamtspektrenbreite und insbesondere die Aufspaltung in zahlreiche, zum Teil überlappende Linien zeigen jedoch eine unsymmetrische, d.h. σ -Koordination an; in diesem Falle wäre mit 4 nicht äquivalenten ¹⁴N-Zentren und einer theoretischen Linienzahl von $3^4 = 81$ zu rechnen. Neutrale σ -koordinierte Radikalkomplexe des TCNE sind von Krusic et al. beschrieben worden [67], im Falle des hier vorliegenden anionischen Beispiels eines 5*d*-Metalls sind zur *detaillierten* Interpretation der Hyperfeinstruktur Doppelresonanz-(ENDOR)-Untersuchungen notwendig [65]. Eindeutig hat jedoch bei der Reduktion ein elektrochemisch nicht wahrnehmbarer ($\sigma \rightarrow \pi$)-Koordinationswechsel [68] stattgefunden.



Ursache hierfür ist, daß eine Besetzung des antibindenden π^* -Orbitals des TCNE mit großen MO-Koeffizienten an C=C [48] die π -Rückbindung (3B) erheblich vermindert, während die Reduktion zum Radikalanion die σ -Basizität der Nitril-Stickstoffzentren erhöhen sollte [40,41].

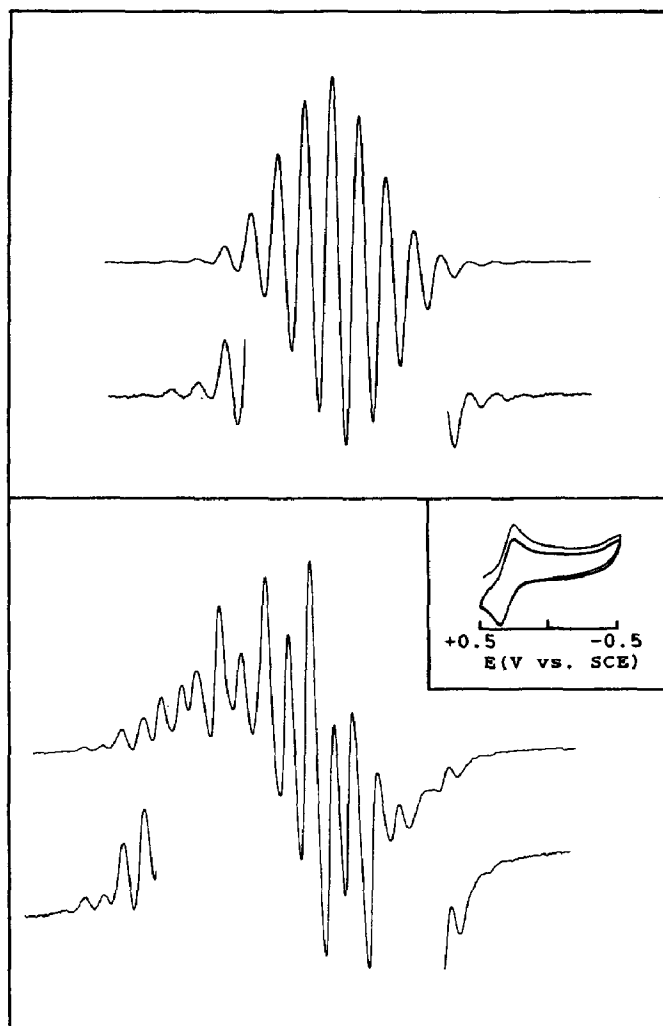
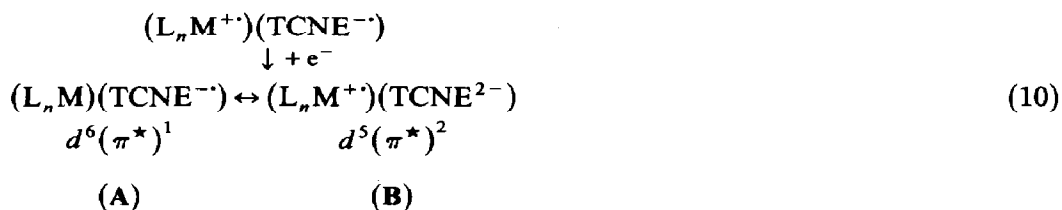


Fig. 4. ESR-Spektren von elektrochemisch erzeugtem $\text{TCNE}^{\bullet-}$ (oben) und dem Komplex $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{TCNE})]^{\bullet-}$ (unten) in Acetonitril, jeweils mit verstärktem Randbereich. Das Insert zeigt ein Cyclovoltammogramm für die Reduktion von $(\text{CO})_5\text{W}(\text{TCNE})$.

Das Reduktionspotential von $(\text{TCNE})\text{Cr}(\text{CO})_5$ fällt nahezu mit demjenigen des freien Liganden TCNE zusammen, was nahe legt, daß dieser Komplex bereits einen Grenzfall des intramolekularen Elektronentransfers [69] darstellt. Der elektronenabziehende Effekt des elektrophilen Metallzentrums wird hier durch π -Rückbindung gerade kompensiert (\rightarrow Zunahme des kovalenten Charakters).

Tabelle 2 illustriert, daß die σ -Komplexe $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{TCNE})$ und $(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{TCNE})$ im Vergleich zum freien TCNE-Liganden deutlich *weniger leicht* reduziert werden, durch Koordination erfolgt hier also eine Verschiebung des Reduktionspotentials zu wesentlich *negativeren* Werten. Dies kann als Bestätigung für die Formulierung (2B) der Komplexe mit reduziertem Liganden und oxidierten Metallzentren angesehen werden; nach Komplexierung und Elektronenübertragung im Grundzustand ist Reduktion des oxidierten Metalls oder des schon reduzierten

Liganden möglich – beides sollte jedoch erst bei ziemlich negativem Potential erfolgen.



ESR-Untersuchungen des elektrochemisch erzeugten Radikalanions $[(C_5Me_5)(CO)_2Mn(TCNE)]^{-}$ zeigen außer einer geringen Konzentration von wieder durch Dissoziation entstandenem freien TCNE-Radikalanion kein bei Raumtemperatur sichtbares Signal, so daß – im Gegensatz zum $W(CO)_5$ -System (9) – von einem erheblichen linienverbreitendem Beitrag [70,71] der “metallzentrierten” d^5 -Resonanzform (10B) ausgegangen werden muß.

Die gegenüber $(C_5Me_5)(CO)_2Mn(TCNE)$ nochmals deutlich größere kathodische Verschiebung des Reduktionspotentials für den Komplex $(C_6Me_6)(CO)_2Cr(TCNE)$ legt nahe, daß hier ein besonders hohes Ausmaß an Elektronentransfer vom Metall zum TCNE-Liganden stattgefunden hat ($E_{red}(\text{Ligand}) - E_{red}(\text{Komplex}) = +0.69$ V); entsprechend den Formulierungen (2B,C) sollte es sich – wie auch die geringere Löslichkeit nahelegt – nun um einen Komplex mit hohem ionischen Bindungsanteil handeln.

Eine Bildung diskreter mehrkerniger ($n \leq 4$) Komplexe wird nur für die Mangan-Verbindungen beobachtet, bei welchen das Ausmaß der Metall-Ligand-Wechselwirkung und der kovalente Charakter der Bindung offenbar am stärksten ausgeprägt sind [29,30]; mit einem Überschuß an Metallfragment entstehen in Reaktionen von $(C_6Me_6)(CO)_2Cr[P(OCH_3)_3]$ und $M(CO)_5(THF)$ ($M = Cr, W$), mit TCNE oder TCNQ in Methylenchlorid oder THF Polymerisationsprodukte.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsweise und verwendete Geräte sind zuvor ausführlich beschrieben worden [41]. ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Bruker WH 300 registriert (interner Lösungsmittelstandard). ESR-Untersuchungen erfolgten an einem Spektrometer Varian E 109 im X-Band, die magnetischen Messungen wurden mittels eines SQUID-Magnetometers SHE 905 durchgeführt.

Kommerziell nicht erhältliche Ausgangsverbindungen sind nach Litervorschriften hergestellt worden:

1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien [72]

$(\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl)tricarbonylmangan [73]

$(\eta^6$ -Hexamethylbenzol)(trimethylphosphit)dicarbonylchrom [74]

Elektrochemische und IR-spektroskopische Daten der Verbindungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst, NMR- und ESR-Resultate sind im Text diskutiert.

1. $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Mn(TCNE)$

0.55 g (2 mmol) $(C_5Me_5)(CO)_3Mn$ wurden in 250 ml THF durch 3-stündiges Bestrahlen bei $-30^\circ C$ in einem Fallfilm-Photoreaktor zum Komplex $(\eta^5$ -

$C_5Me_5)(CO)_2Mn(THF)$ [75] umgesetzt. Bei Raumtemperatur wurde diese Lösung des Solvats mit 0.25 g (2 mmol) festem TCNE versetzt, dabei änderte sich die Farbe momentan von rot nach grün. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand einer Tieftemperatur-säulenchromatographischen Reinigung unterworfen, mit Toluol/Ether (2/1) erhielt man eine intensiv grün gefärbte Fraktion. Einengen und Umkristallisation aus Toluol/Hexan (1/2) bei $-28^\circ C$ lieferte 430 mg (57%) der relativ luftstabilen Verbindung in Form kupferfarbener, glänzender Nadeln.

$(C_5Me_5)(CO)_2Mn(TCNE)$ Analyse: $C_{18}H_{15}O_2N_4Mn$ (374.28); ber. (gef.): C, 57.76 (57.63); H, 4.04 (3.98); N, 14.97 (15.14); Mn, 14.68 (14.60)%.

2. $(\eta^5-C_5MeH_4)(CO)_2Mn(TCNE)$

Aus 1.09 g (5 mmol) $(C_5MeH_4)(CO)_3Mn$ wurde durch 3-stündiges Bestrahlen in 250 ml THF in einem Fallfilm-Photoreaktor bei $-30^\circ C$ der THF-Solvenskomplex $(C_5MeH_4)(CO)_2Mn(THF)$ [37] erzeugt und mit 0.64 g (5 mmol) festem Tetracyanethen versetzt, wobei sich die Farbe der Lösung sofort nach blaugrün änderte. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand einer Tieftemperatur-Säulenchromatographie unterworfen, mit Toluol/Ether (3/1) erhielt man eine grüne Fraktion. Einengen und Umkristallisation aus Toluol/Hexan (1/2) bei $-28^\circ C$ lieferte 400 mg (26%) der relativ luftstabilen Verbindung in Form kupferglänzender Nadeln. Laut Elementaranalyse und Spektroskopie ist die so erhaltene Verbindung immer noch mit geringer Menge des zweikernigen Komplexes verunreinigt.

3. $(\eta^6-C_6Me_6)(CO)_2Cr(TCNE)$

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die Mitteilung von Amos und Connelly [28]. 0.30 g (0.76 mmol) $(C_6Me_6)Cr(CO)_2[P(OCH_3)_3]$ wurden in 60 ml Methylchlorid gelöst und mit 0.10 g (0.76 mmol) festem Tetracyanethen versetzt, wobei sofort eine Farbänderung von gelb nach grün eintrat. Nach 10-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung eingeeengt. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan (1/2) bei $-28^\circ C$ lieferte kupferglänzende Nadeln. Aufgrund hoher Luft- und Dissoziationsempfindlichkeit konnte hier keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

4. $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Mn(TCNQ)$

Aus 0.55 g (2 mmol) $(C_5Me_5)(CO)_3Mn$ wurde durch 3-stündiges Bestrahlen in einem Fallfilm-Photoreaktor der THF-Solvenskomplex erzeugt und mit 0.4 g (2 mmol) festem TCNQ umgesetzt. Die Lösung färbte sich türkisblau, nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand einer Tieftemperatur-säulenchromatographischen Reinigung unterworfen. Mit reinem THF konnte das Produkt als türkisblaue Zone eluiert werden. Einengen und Umkristallisation aus THF/Hexan (1/2) bei $-28^\circ C$ lieferte 250 mg (28%) der blauen Verbindung. Der Komplex war mit einer geringen Menge der zweikernigen Verbindung verunreinigt, die aufgrund der Labilität des Komplexes in Lösung nicht vollständig abgetrennt werden konnte; aus diesem Grunde sowie wegen der Lichtempfindlichkeit der Verbindung konnte auch hier keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

5. $(TCNE)Cr(CO)_5$ und $(TCNE)W(CO)_5$

Aus 1.00 g (4.56 mmol) $Cr(CO)_6$ oder (2.84 mmol) $W(CO)_6$ wurden durch Bestrahlen die THF-Solvate $(THF)M(CO)_5$ [76] erzeugt und mit je einem Äquivalent Tetracyanethen versetzt, hierauf trat eine sofortige Farbänderung von orange bzw. gelb über grün nach blau ein. Nach 2-stündigem Rühren unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur wurden die blauen Lösungen eingeeengt und die Rückstände aus Toluol/Hexan (1/2) bei $-28^\circ C$ umkristallisiert. Aufgrund der Dissoziationslabilität von $(TCNE)Cr(CO)_5$ in THF wurden nur 100 mg (7%) der königsblauen, mikrokristallinen Verbindung erhalten; im Falle des stabileren $(TCNE)W(CO)_5$ -Komplexes konnten 310 mg (24%) eines ebenfalls königsblauen, relativ luftstabilen Pulvers isoliert werden.

$(TCNE)Cr(CO)_5$ Analyse: $C_{11}CrN_4O_5$ (320.14); ber. (gef.): C, 41.27; (40.92); N, 17.50 (16.88)%.

$(TCNE)W(CO)_5$ Analyse: $C_{11}N_4O_5W$ (450.10); ber. (gef.): C, 29.23; (29.30); N, 12.40 (12.16)%.

6. $(TCNQ)Cr(CO)_5$ und $(TCNQ)W(CO)_5$

Aus 0.50 g (2.26 mmol) $Cr(CO)_6$ bzw. (1.42 mmol) $W(CO)_6$ wurden durch Bestrahlen die THF-Solvate gewonnen und mit je einem Äquivalent Tetracyano-*p*-chinodimethan umgesetzt, hierbei änderte sich die Farbe von orange bzw. gelb nach grün. Nach 2-stündigem Rühren unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur wurden die grünen Lösungen eingeeengt und die Rückstände einer Säulenchromatographie bei $-40^\circ C$ unterworfen, mit reinem THF eluiert man dunkelgrüne Zonen. Einengen und Umkristallisation aus Ether/Hexan bei $-28^\circ C$ lieferte 50 mg (6%) der dunkelblauen, mikrokristallinen Verbindung $(TCNQ)Cr(CO)_5$. Aufgrund der hohen Labilität dieses Komplexes konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden. Im Falle des W-Analogen wurden dagegen 160 mg (21%) eines dunkelblauen, mikrokristallinen und relativ luftstabilen Pulvers isoliert.

$(TCNQ)W(CO)_5$ Analyse: $C_{17}H_4N_4O_5W$ (528.09); ber. (gef.): C, 38.67 (38.12); H, 0.76 (1.03); N, 10.61 (10.48)%.

Dank

Das Projekt "Elektrontransfer-Katalyse" wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert. Für Unterstützung danken wir ferner der Hermann-Willkomm-Stiftung, der Stiftung Volkswagenwerk sowie der Flughafen Frankfurt/Main AG. Frau Dr. J. Jordanov und Dipl.-Chem. E. Roth danken wir für die Durchführung ESR-spektroskopischer und magnetischer Messungen am C.E.N.G. Grenoble, Herrn G. Zimmermann (Universität Frankfurt) für ^{13}C -NMR-Messungen, Herrn Dr. Wolmershäuser (Universität Kaiserslautern) für röntgenkristallographische Untersuchungen sowie Herrn Prof. Dr. D. Astruc (Bordeaux) für wertvolle Diskussionen.

Literatur

- 1 B. Olbrich-Deußner und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) 335.
- 2 W.H. Baddley, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 7.
- 3 J.K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, 1978.

- 4 W. Beck, R. Schlodder und K.H. Lechler, *J. Organomet. Chem.*, 54 (1973) 303.
- 5 A.J. Fatiadi, *Synthesis*, (1986) 249; A.J. Fatiadi, *Synthesis*, (1987) 959.
- 6 J.S. Miller, A.J. Epstein und W.M. Reiff, *Acc. Chem. Res.*, 21 (1988) 114.
- 7 J.S. Miller, J.C. Calabrese, H. Rommelmann, S.R. Chittipeddi, J.H. Zhang, W.M. Reiff und A.J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 769.
- 8 W.H. Baddley, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4545.
- 9 W.H. Baddley, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3705.
- 10 W.H. Baddley und L.M. Venanzi, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 33.
- 11 P. Uguagliati und W.H. Baddley, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5446.
- 12 M.F. Rettig und R.M. Wing, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2685.
- 13 A.L. Crumbliss und F. Basolo, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1676.
- 14 B. Demerseman, M. Pankowski, G. Bouquet und M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 117 (1976) C10.
- 15 S.I. Amer, T.P. Dasgupta und P.M. Henry, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1970.
- 16 R. Groß und W. Kaim, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 257; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 251.
- 17 E. Adman, M. Rosenblum, S. Sullivan und T.N. Margulis, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4540.
- 18 R.L. Brandon, J.H. Osiecki und A. Ottenberg, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 1214.
- 19 J.W. Fitch und J.J. Lagowski, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 864.
- 20 G. Dessy, V. Fares, A. Flamini und A. Giuliani, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 433; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 426.
- 21 J.B. Torrance, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 1026.
- 22 H. Endres, in J.S. Miller (Hrsg.), *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 3, Plenum Press, New York 1983, S. 263.
- 23 W. Pukacki, M. Pawlak, A. Graja, M. Lequan und R.M. Lequan, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 1328.
- 24 A.R. Siedle und G.A. Candela, *Inorg. Chim. Acta*, 35 (1979) 125.
- 25 W. Sacher, U. Nagel und W. Beck, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 895.
- 26 M. Herberhold, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 773.
- 27 M. Herberhold, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 314; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 305.
- 28 K.L. Amos und N.G. Connelly, *J. Organomet. Chem.*, 194 (1980) C57.
- 29 B. Olbrich-Deußner, R. Groß und W. Kaim, *Manuskript in Vorbereitung*.
- 30 R. Groß, J. Jordanov, W. Kaim, B. Olbrich-Deußner und E. Roth, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 31 M. Chanon (Hrsg.), *Importance of Paramagnetic Organometallic Species in Activation, Selectivity and Catalysis*, Verlag D. Reichel Dordrecht, im Druck.
- 32 W. Kaim, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985) 160.
- 33 I. Rips und J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, 87 (1987) 2090.
- 34 R. Groß und W. Kaim, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4865.
- 35 M.S. Khatkale und J.P. Devlin, *J. Chem. Phys.*, 70 (1979) 1851.
- 36 W. Kaim, S. Ernst und S. Kohlmann, *Chem. Unserer Zeit*, 21 (1987) 50.
- 37 J.W. Hershberger, R.J. Klinger und J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 61.
- 38 H. Taube, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 315; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 329.
- 39 L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, 1987.
- 40 W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.*, 76 (1987) 187.
- 41 R. Groß und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 347.
- 42 J. Chatt, C.T. Kan, G.J. Leigh, C.J. Pickett und D.R. Stanley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2032.
- 43 M.K. Lloyd, J.A. McCleverty, D.G. Orchard, J.A. Connor, M.B. Hall, I.H. Hillier, E.M. Jones und G.K. McEwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1743.
- 44 J.P. Collman und L.S. Hegeudus, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books: Mill Valley (California) 1980.
- 45 F. Hartl und A. Vlcek Jr., *Inorg. Chim. Acta*, 118 (1986) 57.
- 46 A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 285.
- 47 J.A. Connor und P.I. Riley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 634.
- 48 P.H. Rieger, I. Bernal und G.K. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3918.
- 49 R. Groß und W. Kaim, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 498.
- 50 P.L. Gaus, N. Marchant, M.A. Marsinek und M.O. Funk, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3269.
- 51 D. Astruc, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 662; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 643; M. Chanon und M.L. Tobe, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 27; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 1.
- 52 P.M. Zizelman, C. Amatore und J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3771.

- 53 J.K. Kochi, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 139.
- 54 S. Ernst und W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta*, 144 (1988) 223.
- 55 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke; *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1982.
- 56 D.S. Marynick und C.M. Kirkpatrick, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 1993.
- 57 K.G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.*, 38 (1981) 1.
- 58 D. Sellmann, J. Müller und P. Hofmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 708; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 691. R. Groß und W. Kaim, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 83 (1987) 3549. W. Kaim und R. Groß, *Comm. Inorg. Chem.*, 7 (1988) 269.
- 59 P. Heim und F. Dörr, *Tetrahedron Lett.*, 42 (1964) 3095.
- 60 M. Herberhold und H. Brabetz, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3896 und 3909.
- 61 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 62 N.G. Connelly und M.D. Kitchen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 931.
- 63 I.W. Stolz, G.R. Dobson und R.K. Sheline, *Inorg. Chem.*, 6 (1963) 1264.
- 64 J. Heinze, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 823; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 831.
- 65 D. Gourier und E. Samuel, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3018.
- 66 W. Kaim, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 910.
- 67 P.J. Krusic, H. Stoklosa, L.E. Manzer und P. Meaking, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 667.
- 68 W. Kaim und V. Kasack, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 712; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 700.
- 69 R. Groß und W. Kaim, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 3596.
- 70 W. Kaim, V. Kasack, H. Binder, E. Roth und J. Jordanov, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1174.
- 71 A. Bencini und D. Gatteschi, *Trans. Met. Chem.*, 8 (1982) 1.
- 72 Dissertation J. Weichmann, Universität Frankfurt/Main 1983.
- 73 R.B. King, M.Z. Igbal und A.D. King Jr., *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 53; I. Bernal, J.D. Korp und W.A. Herrmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 71 (1968) 109.
- 74 W. Strohmeier und F.-J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.
- 75 E.O. Fischer und M. Herberhold, *Experientia Supplementum IX* (1964) 259; W.A. Herrmann, R. Serrano und J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) C57
- 76 W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 730.