

NOTE

MALEINSÄUREANHYDRID ALS AKZEPTORLIGAND IN CHROM- UND MANGAN-KOMPLEXEN

MAX HERBERHOLD UND CHESTER JABLONSKI

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 12. Juni 1968)

Die Stabilität von Metallkomplexen, in denen das Zentralmetall in einer niedrigen Wertigkeitsstufe vorliegt, ist im allgemeinen an die Anwesenheit von Akzeptorliganden gebunden, durch die über den sogenannten Rückbindungsmechanismus elektrische Ladung vom Zentralmetall "abgesaugt" wird. So beruhen die Akzeptoreigenschaften des besonders vielseitigen Liganden CO auf der relativ niedrigen Energie der antibindenden Orbitale ($p\pi^*$) im Kohlenmonoxid. Es gibt bisher nur wenige einzählige Neutralliganden, die CO hinsichtlich der Akzeptorfähigkeit übertreffen, wie etwa NO oder PF_3 ^{1,2}. Wir möchten über einige IR-spektroskopische Befunde berichten, auf Grund derer auch das Monoolefin Maleinsäureanhydrid ein besserer Elektronenakzeptor ist als CO.

Ein Vergleich der $C\equiv O$ -Valenzschwingungen im IR-Spektrum zahlreicher Monoolefin- π -Komplexe des Typs $LFe(CO)_4$ ^{3,4} (L = aktiviertes Monoolefin) macht deutlich, dass Maleinsäureanhydrid die relativ höchste Lage der vier $\nu(C\equiv O)$ -Frequenzen (C_{4v}) bewirkt und somit unter den bisher untersuchten Monoolefinen in dieser Reihe als stärkste " π -Säure" anzusehen ist. Auf Grund der Reaktivität von Maleinsäureanhydrid und *p*-Benzochinon gegenüber Anionen des Typs $[MX(CO)_5]^-$ (X = Halogen, M = Cr, Mo, W) wurde weiterhin geschlossen, dass der Akzeptorcharakter in der Reihe der Liganden $CO < \text{Maleinsäureanhydrid} < p\text{-Benzochinon}$ zunimmt⁵. Wir haben nun im Verlauf unserer Untersuchungen über die photoinduzierte Komplexbildung aktivierter Monoolefine eine Reihe von Aromaten-chromtricarboxylen der allgemeinen Formel $ArCr(CO)_3$ [$Ar = C_6(CH_3)_6$, 1,3,5- $C_6H_3(CH_3)_3$, $C_6H_5OCH_3$, C_6H_6 , und *p*- $C_6H_4(COOCH_3)_2$], sowie $C_5H_5Mn(CO)_3$ mit Maleinsäureanhydrid (=L) in Lösung umgesetzt (vgl. Tabelle 1). Wegen der Lichtempfindlichkeit der entstehenden Substitutionsprodukte $ArCr(CO)_2L$ bzw. $C_5H_5Mn(CO)_2L$ ist es vorteilhaft, den Ausgangskomplex $ArCr(CO)_3$ bzw. $C_5H_5Mn(CO)_3$ zunächst allein in Tetrahydrofuran (THF) zu bestrahlen und den gebildeten Zwischenkomplex $ArCr(CO)_2THF$ bzw. $C_5H_5Mn(CO)_2THF$ anschliessend in Lösung mit Maleinsäureanhydrid (=L) zur Reaktion zu bringen. Die Ausbeuten bei dieser indirekten Methode (vgl. ^{6,7,8,9}) betragen—wenn man von der wenig beständigen Verbindung des Terephthalsäure-dimethylesters absieht—20–50%. Der Komplex C_5H_5 -

$\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{Maleinsäureanhydrid}$) ist gelb, die Komplexe $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$ sind rot bis rot-orange. Alle Verbindungen sind im festen Zustand luftstabil; sie sind unlöslich in *n*-Hexan, CS_2 , CCl_4 , nur einige lösen sich mässig in C_6H_6 oder CHCl_3 .

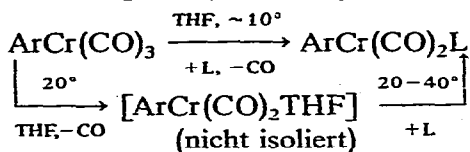


Tabelle 1 zeigt, dass sich die IR-Frequenzen der vollsymmetrischen $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingung (A) in den Ausgangsverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ bzw. $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ nur geringfügig ändern, wenn ein CO-Ligand durch das Monoolefin Maleinsäureanhydrid ersetzt wird. Dies steht im Gegensatz zu den Erfahrungen, die bei

TABELLE 1

IR-VALENZSCHWINGUNGEN $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ UND KRAFTKONSTANTEN $k(\text{C}\equiv\text{O})$ DER KOMPLEXE $\text{ArM}(\text{CO})_3$ (A) UND $\text{ArM}(\text{CO})_2\text{L}$ (B) ($\text{L} = \text{MALEINSÄUREANHYDRID}$)

Komplex			$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm^{-1}) ^a	k	k_i	
M	Ar			($\text{mdyn}/\text{Å}$)	($\text{mdyn}/\text{Å}$)	
Cr	$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$	A	1948	1861	14.43	0.44
		B	1951	1888	14.88	0.49
	$1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	A	1962	1878	14.68	0.43
		B	1962	1902	15.08	0.47
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	A	1969	1884	14.77	0.44
		B	1970	1912	15.22	0.45
	C_6H_6	A	1973	1890	14.86	0.43
		B	1974	1916	15.29	0.46
	$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$	A	1995	1928	15.36	0.35
		B	1992	1948	15.66	0.37
Mn	C_5H_5	A	2026	1934	15.60	0.49
		B	2018	1963	16.00	0.44

^a In CH_2Cl_2 ; Mittelwerte von 3 unabhängigen Messungen, Fehlergrenze $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ (Perkin-Elmer IR 21, LiF-Optik, Eichung nach der Wasserdampfbande der Atmosphäre bei 1869.4 cm^{-1} , vgl. Ref. 16 und 17).

den analogen photoinduzierten Reaktionen mit anderen Monoolefinen gemacht wurden^{10,11}. Tabelle 1 enthält daher weiterhin die entsprechenden $\text{C}\equiv\text{O}$ -Kraftkonstanten, die nach der Cotton-Kraihanzel-Näherung¹² für die lokale Symmetrie C_{3v} und C_{2v} berechnet wurden. Trotz wachsender Kritik^{13,14} an dieser Methode nehmen wir an, dass die Valenzkraftkonstanten k einen besseren Vergleich zwischen den Ausgangskomplexen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ bzw. $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ (lokale Symmetrie C_{3v}) und den Maleinsäureanhydrid-Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ bzw. $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$ (C_{2v}) ermöglichen als die Schwingungsfrequenzen $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$. In allen Fällen ergibt sich ein Anstieg der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzkraftkonstante k , wenn ein CO-Ligand durch Maleinsäureanhydrid ersetzt wird. Dies bedeutet, dass die beiden verbleibenden CO-Gruppen in den substituierten Komplexen weniger stark zur Rückbindung herangezogen werden, da Maleinsäureanhydrid offenbar mehr Elektronendichte vom Zentralmetall absaugen kann als CO.

Die für die Komplexe $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ und $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{Maleinsäureanhydrid}$) berechneten $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzkraftkonstanten k stehen in einer praktisch linearen Beziehung zu den Hammett'schen σ_p -Konstanten der Substituenten am koordinativ gebundenen aromatischen Sechsering (Fig. 1). Offenbar sind diese Valenzkraftkonstanten k ein brauchbares relatives Mass für die Veränderungen, die ein Substituent auf die

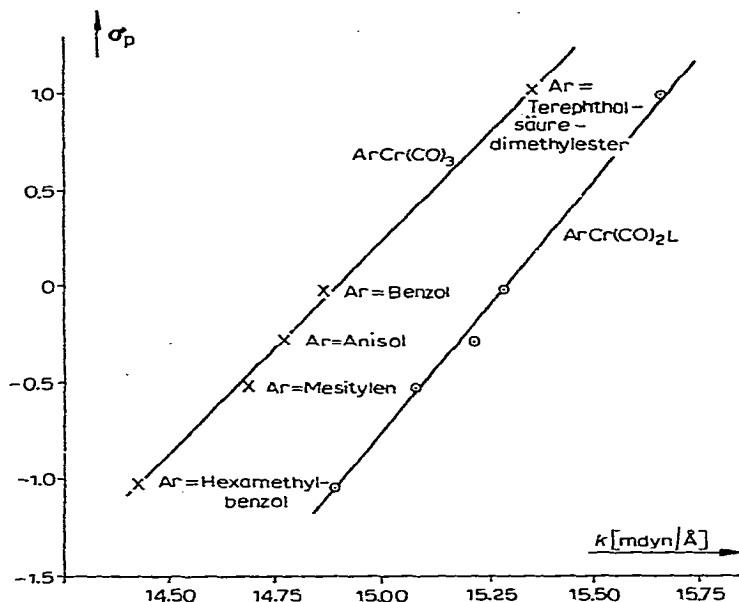


Fig. 1. Beziehung zwischen Valenzkraftkonstante $k(\text{C}\equiv\text{O})$ und Hammett-Konstante σ_p in $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ - und $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen ($\text{L} = \text{Maleinsäureanhydrid}$).

Elektronendichte am Zentralmetall ausübt (vgl. Ref. 15). Die etwas unterschiedliche Neigung der beiden Geraden in Fig. 1 weist darauf hin, dass das stärkere Akzeptorvermögen des Maleinsäureanhydrids gegenüber CO um so mehr ins Gewicht fällt, je elektronenreicher das Zentralmetall Chrom durch die Substituenten am π -gebundenen Aromaten gemacht wird.

DANK

Wir danken dem Direktor des Instituts, Herrn Professor E. O. FISCHER, für sein förderndes Interesse und die Unterstützung dieser Untersuchungen, sowie der Fulbright-Kommission für ein Stipendium zum Studienaufenthalt in Deutschland an C. J.

LITERATUR

- 1 F. A. COTTON, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702.
- 2 T. KRUCK, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 53.
- 3 E. WEISS, K. STARK, J. E. LANCASTER UND H. D. MURDOCH, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 288.
- 4 E. KOERNER VON GUSTORF, M. C. HENRY UND D. J. MCADOO, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 707 (1967) 190.

- 5 F. CALDERAZZO UND R. HENZI, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 483.
- 6 W. STROHMEIER, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 730.
- 7 J. F. GUTTENBERGER UND W. STROHMEIER, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2807.
- 8 J. F. GUTTENBERGER, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 403.
- 9 C. BARBEAU, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 161.
- 10 E. O. FISCHER UND M. HERBERHOLD, in, *Essays in Coordination Chemistry*, Exper. Suppl. IX, Birkhäuser Verlag, Basel, 1964, S. 259.
- 11 W. STROHMEIER UND H. HELLMANN, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1598.
- 12 F. A. COTTON UND C. S. KRAIHAZEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 13 L. M. BOWER UND M. H. B. STIDDARD, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 231.
- 14 L. H. JONES, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1269.
- 15 R. D. FISCHER, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 165; *Z. Naturforsch.*, 18a (1963) 1373.
- 16 IUPAC, *Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infra-Red Spectrometers*. London, 1961.
- 17 L. H. JONES, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 1250.

J. Organometal. Chem., 14 (1968) 457-460