

Preliminary communication

Übergangsmetall - Carben - Komplexe

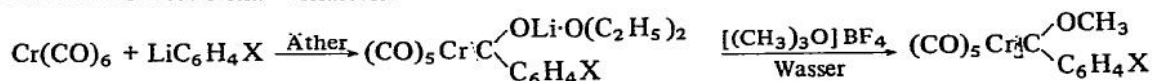
XXIII*. Ringsubstituierte Methoxyphenylcarben-pentacarbonylchrom(0)-Komplexe

E.O. FISCHER, H.J. KOLLMEIER, C.G. KREITER, J. MÜLLER und R.D. FISCHER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 26. Februar 1970)

Aus spektroskopischen Befunden² und aus der Röntgenstrukturanalyse³ an Methoxyphenylcarben-pentacarbonylchrom(0) geht hervor, daß der Carbenligand ein wesentlich höheres σ -Donor/ π -Akzeptor Verhältnis besitzt als ein CO-Ligand. Der Abstand der Cr-C_{Carben}-Bindung beträgt 2.05 Å, was einer Bindungsordnung von ca. 1.2 entspricht. Der Elektronenmangel am Carbenkohlenstoffatom wird hauptsächlich durch π -Wechselwirkung mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs ausgeglichen. Die C_{Carben}-OCH₃-Bindung wird dadurch gegenüber einer Einfachbindung beträchtlich verkürzt. Die drei vom Carbenkohlenstoff ausgehenden Bindungen liegen praktisch in einer Ebene; der Phenylring ist im Kristall senkrecht zu dieser Ebene angeordnet. Wir haben nun untersucht, in welcher Weise die Bindungsverhältnisse in Methoxyphenylcarben-pentacarbonylchrom(0) durch *p*-, *m*- und *o*-ständige Substituenten im Phenylring verändert werden. Die Veränderungen, welche die einzelnen Substituenten hervorrufen, wurden aufgrund der IR-, der ¹H-NMR- und der Elektronen-Spektren ermittelt. An einigen Verbindungen wurden zusätzlich die Ionisierungspotentiale bestimmt. Die untersuchten, neu dargestellten Carbenkomplexe sind mit ihren physikalischen und spektroskopischen Daten in Tabelle 1 angegeben. Sie wurden nach folgendem allgemeinen Reaktionsschema⁴ erhalten.



X = *p*-, *m*- und *o*-ständige Substituenten

Die Zuordnung der CO-Valenzschwingungen und die Berechnung der Kraftkonstanten geschah aufgrund der Annahme, daß die Komplexe quasioctaedrische Struktur besitzen und daß damit für die Cr(CO)₅-Gruppe annähernd lokale C_{4v}-Symmetrie vorliegt⁶. Die Lage der $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ Banden und die Werte der CO-Kraftkonstanten (k_1 entspricht der zum Carbenliganden *trans*-ständigen, k_2 den vier *cis*-ständigen CO-Gruppen) zeigen deutlich, daß Substituenten am Ring das σ -Donor/ π -Akzeptor Verhältnis des Carbenliganden beträchtlich verändern. Für *para*- und *meta*-ständige Substituenten mit negativen σ -Konstanten findet man zwischen den Kraftkonstanten und den σ -Werten eine nahezu lineare Abhängigkeit. Da die σ -Konstanten *para*-ständiger Substituenten die Wirkung mesomerer und

★XXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE 1
 PHYSIKALISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER RINGSUBSTITUIERTEN
 METHOXYPHENYL-CARBEN-PENTACARBONYLCHROM(0)-KOMPLEXE (CO)₅CrC(OCH₃)_R

| Komplex | F.P. (°C) | $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm ⁻¹) in n-Hexan Kraftkonstanten (mdyn/Å) | | | | | | σ -Konstante (nach Jaffé ⁵) | I.P. (eV) | $\bar{\nu}_{\text{max}}$ (cm ⁻¹) | log ϵ_{max} |
|--|--------------|--|----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|---|-----------|--|-----------------------------|
| | | A ₁ | A ₁ | E | B ₁ | k ₁ | k ₂ | | | | |
| R = <i>p</i> -(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ | 131 (Zers.) | 2054 | 1943 | 1935 | 1976 | 15.17 | 15.74 | 0.33 | -0.600 | 22150 | 4.35 |
| = <i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄ | 103 | 2058 | 1954 | 1941 ^a | 1981 | 15.48 | 15.86 | 0.30 | -0.268 | 23250 | 3.95 |
| = <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ | 71 | 2061 | 1959 | 1950 ^b | 1985 | 15.60 | 15.90 | 0.29 | -0.170 | 24000 | 3.86 |
| = C ₆ H ₅ | 46 | 2062 | 1963 | 1952 ^a | 1986 | 15.76 | 15.94 | 0.28 | 0.0 | 24500 | 3.85 |
| = <i>p</i> -FC ₆ H ₄ | 64 | 2062 | 1963 | 1951 ^a | 1986 | 15.76 | 15.94 | 0.28 | +0.062 | 24000 | 3.93 |
| = <i>p</i> -ClC ₆ H ₄ | 107 | 2063 | 1964 | 1952 ^a | 1986 | 15.78 | 15.95 | 0.28 | +0.227 | 24000 | 3.93 |
| = <i>p</i> -BrC ₆ H ₄ | 109 | 2063 | 1965 | 1953 ^a | 1987 | 15.80 | 15.96 | 0.28 | +0.232 | 24025 | 3.84 |
| = <i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ | 102 | 2065 | 1971 | 1955 ^a | 1990 | 16.01 | 16.04 | 0.27 | +0.551 | 24450 | 3.91 |
| = <i>m</i> -(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ | 43 | 2060 | 1956 | 1948 | 1984 | 15.57 | 15.89 | 0.29 | -0.211 | 24500 | 4.06 |
| = <i>m</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄ | - | 2063 | 1964 | 1952 ^a | 1987 | 15.79 | 15.95 | 0.28 | +0.280 | 24500 | 3.91 |
| = <i>m</i> -ClC ₆ H ₄ | 49 | 2064 | 1968 | 1954 ^a | 1988 | 15.89 | 15.96 | 0.28 | +0.373 | 24300 | 3.88 |
| = <i>o</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄ | 43 | 2064 | 1969 | 1955 ^a | 1989 | 15.95 | 16.00 | 0.27 | - | 24320 | 3.92 |
| = <i>m</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄ | 73 | 2062 | 1948 | 1954 | 1987 | 15.52 | 15.96 | 0.28 | - | 25100 | 3.98 |
| = <i>o</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ | 56 | 2069 | 1969 | 1956 | 1994 | 16.03 | 16.09 | 0.27 | - | 24950 | 4.02 |
| Cr(CO) ₆ | | | | | | | | | | | |
| Cr ^{atomar} | | | | | | | | | | | |

^aBei diesen Komplexen beobachtet man eine Aufspaltung der *E*-Schwingung in eine scharfe intensive Bande und eine um 5–12 cm⁻¹ tiefer gelegene, schwächere Schulter. Zur Berechnung der Kraftkonstanten wurde die angegebene, höhere Bande verwendet.

induktiver Effekte beinhalten, während *meta*-ständige Substituenten die Elektronendichte im Ring nur induktiv beeinflussen können, schließen wir aus diesem Ergebnis, daß bei Substituenten in *para*-Stellung beide Effekte für die Ladungsübertragung auf das Metall verantwortlich sind. In Lösung besteht offenbar für den Phenylring die Möglichkeit um seine Bindung zum Carbenkohlenstoff zu rotieren. Dabei nehmen wir an, daß diese Rotation nicht völlig frei ist, sondern daß die koplanare Anordnung des aromatischen Systems zum sp^2 -hybridisierten Carben-C-Atom energetisch begünstigt ist.

Befinden sich in *para*- oder *meta*-Stellung Substituenten mit positiven σ -Konstanten am Ring, erhält man nicht den erwarteten linearen Anstieg der CO-Kraftkonstanten. Dieser Befund zeigt, daß durch Elektronenabzug vom Carbenkohlenstoff die Chrom- C_{Carben} -Rückbindung nicht beliebig erhöht werden kann. Die Vermutung, daß das Carben-C-Atom stattdessen die Möglichkeit der π -Wechselwirkung mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs stärker in Anspruch nimmt, läßt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestätigen. Für Methoxyphenylcarben-pentacarbonylchrom(0) findet man in Aceton- d_6 bei 30° ein scharfes Signal bei $\tau = 5.28$, das den Protonen der *O*-Methylgruppe zuzuordnen ist. Beim Abkühlen der Lösung wird dieses Signal zunächst breiter und teilt sich dann in zwei Signale (Intensitätsverhältnis 2/5), die bei -50° wieder völlig scharf sind. Die Koaleszenztemperatur liegt bei -32° . Für diese reversible Erscheinung machen wir *cis-trans* Übergänge, hervorgerufen durch Rotation um die $C_{\text{Carben}}-\text{OCH}_3$ -Bindung, verantwortlich⁷.

Die Koaleszenztemperatur gibt einen ungefähren Hinweis auf die Größe der Aktivierungsenergie der Rotation und damit auch auf den π -Bindungsanteil der $C_{\text{Carben}}-\text{OCH}_3$ -Bindung. Substituenten mit negativen σ -Konstanten bewirken gegenüber dem unsubstituierten Komplex ein deutliches Absinken der Koaleszenztemperatur, während Substituenten mit positiven σ -Konstanten ein Ansteigen derselben zur Folge haben. Lediglich die Wirkung *para*-ständiger Halogenatome fanden wir geringer als erwartet.

Substituenten in *ortho*-Stellung am Phenylring zeigen größen- und richtungsmäßig ebenfalls den für sie erwarteten Einfluß auf das σ -Donor/ π -Akzeptor Verhältnis des Carbenliganden. Da jedoch in diesen Komplexen das Erreichen der koplanaren Anordnung von Carben- und Phenylringebene aus sterischen Gründen stark erschwert sein dürfte, sind gewisse Abweichungen gegenüber den analogen *p*-substituierten Komplexen zu erwarten.

Neben den IR-Spektren bieten die Ionisierungspotentiale eine weitere Möglichkeit, die Größe der Ladungsübertragung vom Carbenliganden auf das Metall abzuschätzen. In Tabelle 1 sind die von uns massenspektroskopisch gemessenen Ionisierungspotentiale (I.P.) der neuen Chrom-Carben-Komplexe zusammen mit den Werten für Chromhexacarbonyl und $C_{\text{r atomar}}$ angeführt. Je mehr die Elektronen des Zentralatoms durch die Gesamtheit der Liganden energetisch destabilisiert werden, desto leichter läßt sich ein Elektron bei der Ionisierung abspalten und desto tiefer liegt das I.P.⁸ Die relativ niedrige Lage der I.P.-Werte für die Chrom-Carben-Komplexe beweist, daß die verschiedenen Carbenliganden gegenüber dem CO-Liganden effektiv stärkere Ladungsüberträger darstellen. Darüber hinaus ersieht man aus den gefundenen I.P.-Werten einen deutlichen Einfluß der Substituenten am Phenylring. Die Ionisierungspotentiale bestätigen unabhängig die aus den IR-Spektren erhaltenen Ergebnisse. Substituenten, welche die Elektronendichte im Ring erhöhen, erniedrigen die I.P. Dabei besteht zwischen der Größe ihrer σ -Konstanten und den I.P.-Werten eine nahezu lineare Beziehung. Substituenten, die Ladung vom Ring abziehen, haben dagegen einen geringeren Anstieg der I.P.-Werte zur Folge, als nach ihren σ -Konstanten zu erwarten wäre.

Die Elektronenspektren der Komplexe zeigen im sichtbaren Absorptionsbereich eine scharfe und intensive Bande zwischen 22000 cm^{-1} und 25000 cm^{-1} . Ausser in zwei Fällen (bei $R = p-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$ und $R = p-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), bei denen eine zweite scharfe Bande auftritt,

erscheint ausserdem nur eine weniger intensive, flache Schulter bei höheren Wellenzahlen. Die Absorptionsmaxima und die molaren Extinktionskoeffizienten der bei tieferen Wellenzahlen gelegene Bande sind in Tabelle 1 angegeben. Die Lage dieser Bande variiert deutlich mit der Natur des Substituenten am Phenylring. Schon früher war eine noch stärkere Abhängigkeit dieser Absorptionsfrequenz von der Natur des Heteroatoms im Carbenliganden beobachtet worden⁹. Aufgrund ihrer Lage und vor allem ihrer hohen Intensität schreiben wir die längerwellige Bande einem erlaubten Übergang von charge-transfer Charakter zu. Die vorerst zumindest bei einigen Komplexen erkennbare, parallele Zunahme von Ionisierungspotentialen und Absorptionsfrequenzen spricht für die bereits früher vorgeschlagene Zuordnung⁹ im Sinne einer ($\pi-\pi^*$)-Elektronenüberführung vom Zentralatom in den Carbenliganden.

Angesichts der besonders kleinen Ionisierungspotentiale der freien Aromaten *N,N*-Dimethylanilin (I.P.=7.14 eV) und Anisol (I.P.=8.22 eV)¹⁰ erscheint es uns denkbar, die bei den entsprechenden Carbenkomplexen auftretenden, überraschend intensiven, kürzerwelligen Absorptionen bei 28000 cm⁻¹ (log ϵ_{\max} =4.41) bzw. 32000 cm⁻¹ (log ϵ_{\max} = 4.11) einer konkurrierenden Elektronenanregung aus dem Aromatensystem zuzuschreiben.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Zurverfügungstellung eines Zeiss-Spektralphotometers PMQ II sowie eine wertvolle Sachbeihilfe zur Förderung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 E.O. Fischer und H.J. Kollmeier, *Angew. Chem.*, im Erscheinen
- 2 E.O. Fischer und A. Maasböhl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2245
- 3 O.S. Mills und A.D. Redhouse, *J. Chem. Soc., A.* (1968) 642
- 4 R. Aumann und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 954
- 5 vgl. H.A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse 1964, S. 584
- 6 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432
- 7 C.G. Kreiter und E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 780, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 8 (1969) 761
- 8 J. Müller und M. Herberhold, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 399
- 9 E.O. Fischer, *Plenary lecture, XIIth I.C.C.C., Sidney, August 1969*, Butherworths London, im Erscheinen.
- 10 R.W. Kiser, *Introduction to Mass Spectrometry and its Applications*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., (1965), p. 308.

J. Organometal. Chem., 22 (1970) C39–C42