

Journal of Organometallic Chemistry, 372 (1989) C23–C28
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20127PC

Preliminary communication

**Synthese von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnTCNE}$ aus $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnXPh}]_n$
 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; n = 1, 2$); Festkörperstruktur und Magnetismus**

Horst Braunwarth, Gottfried Huttner * und Laszlo Zsolnai

*Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 6900 Heidelberg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 6. Juni 1989)

Abstract

$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnTCNE}$ (**1**) which was first reported by M. Herberhold et al., has been obtained from the reaction of $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnXPh}]_n$ ($\text{X} = \text{S}, n = 1; \text{X} = \text{Se}, \text{Te}, n = 2$) with TCNE. The synthesis of the relevant organometallic sulfur, selenium and tellurium derivatives is described. An X-ray diffraction study of the TCNE compound reveals that two $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnNC}-\text{C}(\text{CN})\text{C}(\text{CN})_2$ (**1**) molecules form centrosymmetric dimers containing a coordinated centrosymmetric $(\text{TCNE})_2^{x-}$ pair. The bond lengths, the $\nu(\text{CN})$ spectra and a solid state magnetism of $\mu_{\text{eff}} = 1.1 \mu_{\text{B}}$ (293 K) are all consistent with this structural finding.

Die Verbindung $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnTCNE}$ (**1**, TCNE = Tetracyanoethylen) wurde bereits 1969 von Herberhold et al. beschrieben [1]. Spektroskopisches Verhalten und Bindungsverhältnisse von **1** wurden eingehend von Kaim et al. diskutiert [2]. Die Festkörperstruktur von **1** war bisher nicht bekannt.

Wir haben bei Versuchen den Radikalkomplex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSPh}^{\cdot-}]$ (**2a**) [3] mit TCNE zum Salz $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSPh}^+][\text{TCNE}^-]$ (**3a**) zu oxidieren, **1** als Produkt erhalten. Auch der Versuch die Tellur- und Selenhomologen von **2a**, **2b** bzw. **2c** [3], entsprechend mit TCNE in die Kationen $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnXPh}^+][\text{TCNE}^-]$ **3b** und **3c** $\text{X} = \text{Se}$ und Te zu überführen, führte jeweils nur zu **1**.

1 wird durch Kristallisation aus Toluol/Pentan in Form kupferglänzender Nadeln erhalten. Auf diese Weise gelang auch die Züchtung von Einkristallen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die im Festkörper beobachtete Struktur von **1** zeigt Fig. 1 [4*].

In **1** ist der TCNE-Ligand terminal über einen Nitrilstickstoff an das $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragment gebunden. Auf diese Anordnung war schon früher auf der

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

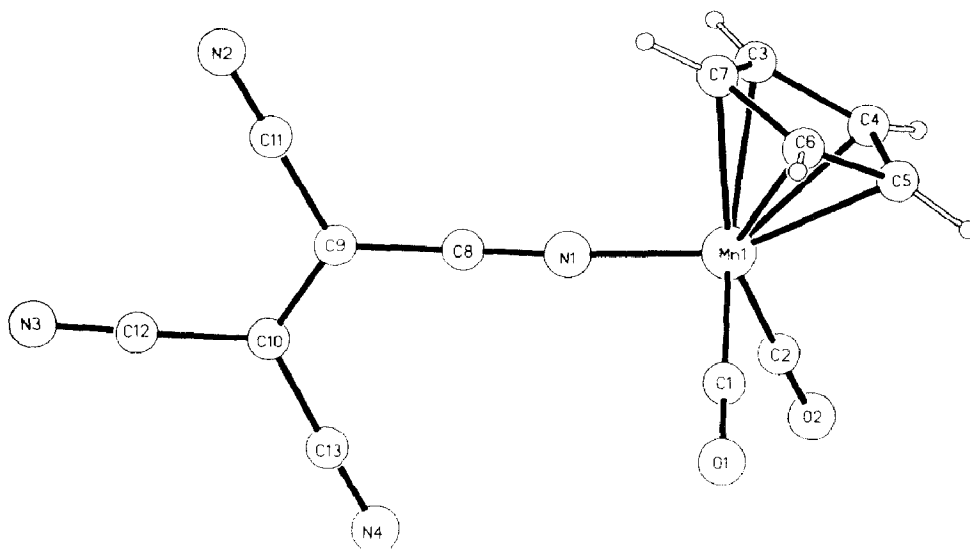


Fig. 1. Struktur von **1** im Festkörper.

Basis von spektroskopischen Daten geschlossen worden [2]. Die durch die Atome des TCNE-Liganden aufgespannte Ebene stimmt annähernd mit der idealisierten Spiegelebene des $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragments überein (Torsionswinkel Tab. 1). In dieser Stellung ist die Wechselwirkung zwischen dem "besten" Mangan-Donororbital [5] und dem konjugierten π -System des TCNE-Liganden maximal.

Im Festkörper von **1** finden sich jeweils zwei Moleküle **1** in enger Nachbarschaft zueinander: Zwei in der Raumgruppe $P2_1/c$ durch ein kristallographisches Inversionszentrum korrelierte Moleküle bilden jeweils ein "Dimer" (Fig. 2). Die Ebenen der TCNE-Liganden dieser beiden Moleküle sind daher notwendigerweise parallel zueinander. Die Symmetrie eines so gebildeten TCNE-Paares ist, wenn man deren Störung durch die Bindung an jeweils ein Organometallfragment ausser acht lässt, D_{2h} : Einander symmetrisch entsprechende Atomgruppen liegen im "Dimeren" jeweils deckungsgleich übereinander. Der Abstand zwischen den Ebenen zweier jeweils nächstbenachbarter TCNE-Liganden beträgt 335 pm.

Tabelle 1

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von **1** (in Klammern ist jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalen angegeben).

Abstände (pm)			
C9–C10	138 (1)	C12–N3	115 (1)
C9–C8	141 (1)	C10–C13	144 (1)
C8–N1	117 (1)	C13–N4	112 (1)
C9–C11	145 (1)	Mn–N1	181.1 (8)
C11–N2	115 (1)	Mn–C _{CO}	183 (1), 185 (1)
C10–C12	144 (1)	Mn–C _{Cp}	214–216
Winkel ($^\circ$)			
C1–Mn–C9–C10	–59	C2–Mn–C9–C10	31.7

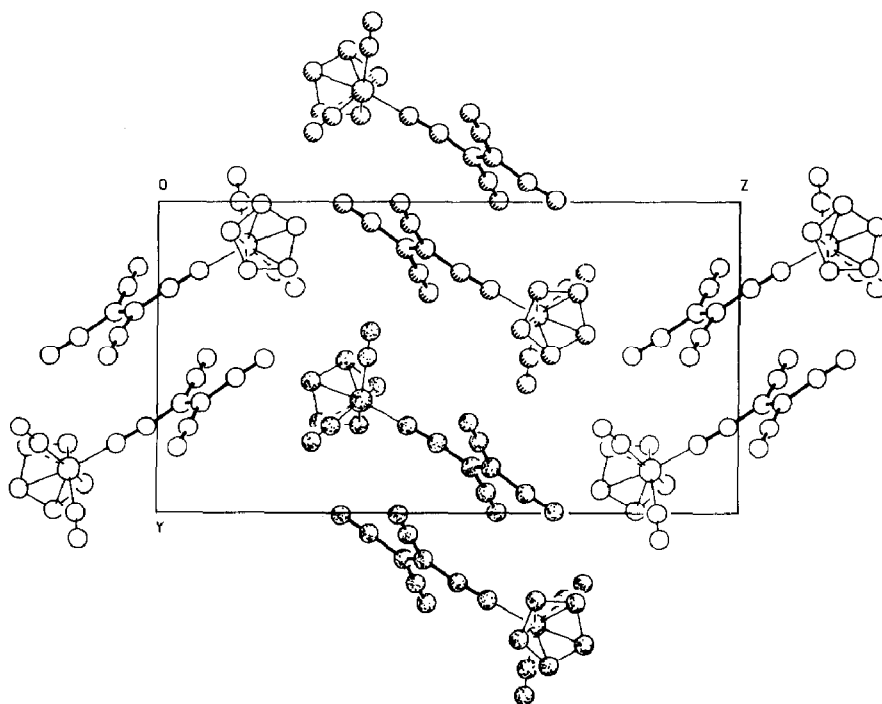


Fig. 2. Darstellung der Festkörperstruktur von **1** (nächstbenachbarte TCNE-Paare sind jeweils gleich gekennzeichnet).

Die Kopplung von zwei TCNE-Einheiten im Kristall von **1** lässt im Vergleich mit den bekannten anionischen Oligomeren $[(TCNQ)_n]^{x-}$ [6] darauf schließen, dass die TCNE-Dimeren in **1** als $[(TCNE)_2]^{x-}$ zu verstehen sind. Die Lage der $\nu(CN)$ -Absorptionen in **1** (Exp. Teil) stützt im Vergleich mit den $\nu(CN)$ -Absorptionen von $(TCNE)^{x-}$, $x = 0,1,2$ [7] diese Deutung. Ebenso entspricht dieser Deutung die Beobachtung, dass **1** im Festkörper paramagnetisch ist [8]. Bei 293 K findet man einen Wert von $\mu_{eff} = 1.1 \mu_B$, der auf eine teilweise Entkopplung der Spins im Sinne von $Cp(CO)_2Mn^+TCNE^-$ hinweist. In Lösung zeigt **1** dagegen kein ESR-Signal und gut aufgelöste NMR-Spektren [4*].

Auf dem für **1** hier gefundenen Syntheseweg lässt sich auch das ebenfalls bekannte $Cp^*(CO)_2MnTCNQ$ (**4**, $Cp^* = C_5(CH_3)_5$, TCNQ = Tetracyanochinodimethan) darstellen [9]. Bisher konnten für die Verbindung **4** keine geeigneten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Der Festkörpermagnetismus von **4** mit $\mu_{eff} = 0.6 \mu_B$ (293 K) lässt wie bei **1** auf ähnliche Kopplungsphänomene schließen. Eine detaillierte magnetische Analyse von **1** und seinem TCNQ-Analoga **4** im Festkörper steht noch aus.

Der Vergleich mit den molekularen Ferromagneten Cp^*_2FeY ($Y = TCNE, TCNQ$) [8] lässt eine solche Untersuchung lohnend erscheinen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas (Schlenkrohrtechnik). Die verwendeten Lösungsmittel wurden unter Stickstoff getrocknet und frisch destilliert verwendet. Das für die Chromatographie verwendete Kieselgel (70–230 mesh) und silanisierte Kieselgel (70–230 mesh, ASTM) wurde 2 Tage am

Hochvakuum (ca. 10^{-1} mbar) von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Die photochemischen Umsetzungen wurden bei 10°C in einer Duranglasapparatur mit einer UV-Lampe (Hanau TQ 150) durchgeführt.

Die IR-Spektren im $\nu(\text{CN})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Strettschwingungsbereich wurden in CaF_2 -Küvetten als Lösungsmittelspektren an einem Perkin-Elmer Spektrometer, Typ 983G, aufgenommen. Die Messungen der Suszeptibilität im Festkörper wurden an einem Bruker Forschungsmagneten BC8 mit einer elektrischen Kompensationswaage Sartorius 3044 durchgeführt. Die Proben wurden dazu in polykristallinem Zustand in Polyacrylbehältern unter Stickstoff abgefüllt und im Hochvakuum bei 6.12 kG vermessen.

Die NMR-Spektren wurden an einem NMR-Spektrometer Bruker AC 200 (Standard intern durch TMS bzw. Lösungsmittel: Aceton- d_6 , δ 2.04 ppm relativ TMS extern) gemessen.

Die Massenspektren wurden an einem Massenspektrometer Finnigan MAT (Typ 312, SS 200 Datensystem) mit einem Direkteinlasssystem mit 70 eV und einer Ionenquellentemperatur von 200°C gemessen. Die m/z -Werte beziehen sich immer auf das häufigste Isotop.

Synthese von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSPh}]$ (2a) und $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnTePh}]_2$ (2b). 2 g (9.8 mmol) $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ werden in ca. 300 ml frisch destilliertem THF gelöst und 3 h bei 10°C bestrahlt. Nach Zugabe von 0.7 ml (7 mmol) Phenylthiol bzw. 2.9 g (7 mmol) Diphenylditellurid wird unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur 14 h gerührt. Anschliessend wird bei Verbindung **2a** 1 Minute lang mit Luft oxidiert. Dabei verfärbt sich die zunächst honigfarbene Lösung nach blau-violett. Nach Zugabe von 10 g Kieselgel wird das Lösungsmittel am Hochvakuum bis zur Rieselfähigkeit abgezogen. Chromatographie bei -25°C (Laufmittel bei **2a** und **2b** Pentan/Ether 4/1) und Kristallisation aus Pentan/Ether bei -30°C ergibt kristallines Produkt.

$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSPh}]$ (**2a**). Ausbeute 620 mg (44% bezogen auf Mangan). Fp. 100°C . Analyse: Gef.: C, 54.67; H, 3.62; Mn, 19.05. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{MnO}_2\text{S}$ (Molmasse 285.22) ber.: C, 54.74; H, 3.53; Mn, 19.26%. IR-Spektrum (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ in cm^{-1} 1995s, 1930 vs. Massenspektrum; Ion m/z (rel.Intensität): M^+ 285 (5), $M^+ - 2\text{CO}$ 229 (100), CpSPh^+ 174 (26), CpS^+ 97 (3), CpMn^+ 120 (44), Cp^+ 65 (6), Mn^+ 55 (15), Ph^+ 77 (1).

$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnTePh}]_2$ (**2b**). Ausbeute 930 mg (25% bezogen auf Mangan). Fp. 145°C (Zersetzung). Analyse: Gef.: C, 40.78; H, 3.08; Mn, 13.67. Summenformel $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{Mn}_2\text{O}_4\text{Te}_2$ (Molmasse 761.52) ber.: C, 41.01; H, 2.65; Mn, 14.43%. IR-Spektrum (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ in cm^{-1} 1940sh, 1920vs, 1876s. Massenspektrum; Ion m/z (rel.Intensität) ($M' = M/2$): M'^+ 383 (3), $M'^+ - 2\text{CO}$ 327 (21), MnTe^+ 185 (6), CpMn^+ 120 (92), Cp^+ 65 (3), Mn^+ 55 (100), Ph^+ 77 (14).

Synthese von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSePh}]_2$ (2c). Siehe [3a].

Synthese von $[\text{Cp}^(\text{CO})_2\text{MnSPh}]$ (2d) und $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MnSePh}]$ (2e)* 1 g (3.6 mmol) $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ wird in ca. 300 ml frisch destilliertem THF gelöst und 3 h bei 10°C bestrahlt. Nach Zugabe von 0.3 ml (2.7 mmol) Phenylthiol bzw. 0.38 g (2.5 mmol) Phenylselenol wird unter Lichtausschluss bei 20°C 14 h gerührt. Anschliessend wird bei Verbindung **2d** durch die Lösung 1 min lang Luft geleitet. Dabei verfärbt sich die honigfarbene Lösung nach blau-violett. Nach Zugabe von 10 g Kieselgel wird das Lösungsmittel am Hochvakuum bis zur Rieselfähigkeit abgezogen. Chromatographie bei -25°C (Laufmittel **2d** und **2e** Pentan/ CH_2Cl_2 4/1) und Kristallisation bei -30°C ergibt kristallines Produkt.

[Cp*(CO)₂MnSPh] (**2d**): Ausbeute: 1 g (78% bezogen auf Mangan). Fp. 82 °C. Analyse: Gef.: C, 59.96; H, 5.64. Summenformel C₁₈H₂₀MnO₂S (Molmasse 355.36) ber.: C, 60.84; H, 5.67%. IR-Spektrum (CH₂Cl₂), $\nu(\text{CO})$ in cm⁻¹ 1978s, 1910s; Massenspektrum: m/z (relative Intensität) M^+ 356 (4), $M^+ - 2\text{CO}$ 300 (26), Cp*Mn⁺ 190 (7), Cp*⁺ 135 (67), Ph⁺ 77 (46), Mn⁺ 55 (25).

[Cp*(CO)₂MnSePh] (**2e**): Ausbeute 950 mg (66% bezogen auf Mangan). Fp. 90 °C. Analyse: Gef.: C, 53.63; H, 4.91. Summenformel C₁₈H₂₀MnO₂Se (Molmasse 402.25) ber.: C, 53.75; H, 5.01%. IR-Spektrum (CH₂Cl₂), $\nu(\text{CO})$ in cm⁻¹ 1971s, 1904vs; Massenspektrum: m/z (relative Intensität) M^+ nicht beobachtet, $M^+ - 2\text{CO}$ 347 (8), Cp*SePh 292 (2), Cp*MnSe⁺ 270(1), Cp*Mn 190 (2), MnSe⁺/Cp* 135 (80), Mn⁺ 55 (10), Ph⁺ 77 (57).

Synthese von [Cp(CO)₂MnTCNE] (1). 950 mg (1.2 mmol) [Cp(CO)₂MnTePh]₂ bzw. 410 mg (0.62 mmol) [Cp(CO)₂MnSePh]₂ bzw. 100 mg (0.35 mmol) [Cp(CO)₂MnSPh] werden mit äquimolaren Mengen TCNE versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Bei Zugabe von TCNE schlägt die Farbe sofort nach grün um. Filtration über silanisiertes Kieselgel ergibt kupferglänzende, analysenreine Nadeln. Ausbeute: 80% (bezogen auf Mangan). Fp. 84 °C. Analyse: Gef.: C, 51.36; H, 1.78; N, 18.61. Summenformel C₁₃H₅MnN₄O₂ (Molmasse 304.75) ber.: C, 51.34; H, 1.66; N, 18.42%. IR-Spektrum (Toluol), $\nu(\text{CN})$ in cm⁻¹ 2205s, 2136s; $\nu(\text{CO})$ in cm⁻¹ 1982vs, 1960sh; ¹H-NMR (Aceton-*d*₆) δ in ppm: 5.55 S; Massenspektrum: m/z (relative Intensität) M^+ 304 (4), $M^+ - 2\text{CO}$ 248 (10), CpMn⁺ 120 (100), Cp⁺ 65 (20) und Mn⁺ 55 (100); UV-VIS (CH₂Cl₂) (cm⁻¹) (ϵ) (mol l⁻¹ cm⁻¹): 12820 (24000), 27030 (7000) und 33330 (11000).

Synthese von [Cp(CO)₂MnTCNE].* 200 mg (0.5 mmol) [Cp*(CO)₂MnSePh] (**2e**) werden mit 64 mg TNCE (0.5 mmol) in 20 ml Toluol gelöst. Die Lösung verfärbt sich sofort nach grün. Mit Pentan/Toluol 2/3 als Laufmittel eluiert man auf silanisiertem Kieselgel eine grüne Zone. Ausbeute: 100 mg (27% bezogen auf **2e**). Analyse: Gef.: C, 57.43; H, 4.07; N, 14.92. Summenformel C₁₈H₁₅MnN₄O₂ (Molmasse 374.28) ber.: C, 57.76; H, 4.04; N, 14.97%. IR-Spektrum (Toluol), $\nu(\text{CN})$ in cm⁻¹ 2223w, 2201s, 2122w, $\nu(\text{CO})$ in cm⁻¹ 1981vs, 1943s. ¹H-NMR Aceton-*d*₆ δ in ppm: 1.87 [S].

Synthese von [Cp(CO)₂MnTCNQ] (4).* 88 mg (0.25 mmol) [Cp*(CO)₂MnSPh] (**2d**) werden in 30 ml Toluol und mit 51 mg (0.25 mmol) TCNQ versetzt. Nach zehnmütigem Rühren verfärbt sich die blau-violette Lösung nach blau-grün. Filtration über silanisiertes Kieselgel ergibt eine klare grüne Lösung, aus der man bei -30 °C aus Toluol/Pentan polykristallines Produkt erhält. Ausbeute 100 mg (89% bezogen auf **2d**). Analyse: Gef.: C, 63.60; H, 4.50; N, 11.52. Summenformel C₂₄H₁₉MnN₄O₂ (Molmasse 450.38) ber.: C, 64.00; H, 4.25; N, 12.44%. IR-Spektrum (Toluol), $\nu(\text{CN})$ in cm⁻¹ 2200s, 2126w, $\nu(\text{CO})$ in cm⁻¹ 1960vs, 1932w; ¹H-NMR (Aceton-*d*₆) δ in ppm 1.81 [S,15H], 6.9–8.0 [M,4H].

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg (SFB 247), und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/M. für die Unterstützung der Arbeit. Frau P. Lau danken wir für entscheidende Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts. Frau S. Fiedler sind wir für die Durchführung der magnetischen Messungen, Frau E. Weiss, Frau K. Rumpf, Frau V. Schumann und Herrn E. Müller für die Durchführung der Elementaranalysen dankbar. Frau G. Neubauer, Herrn Dr. Geist (Heidelberg) und Herrn Pilz (Konstanz) danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

- 1 M. Herberhold, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 2685.
- 2 W. Kaim und R. Gross, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 251.
- 3 Siehe hierzu Experimentellen Teil und: (a) A. Winter, G. Huttner, M. Gottlieb und I. Jibril, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 317; (b) A. Winter, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kroneck und M. Gottlieb, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 986; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 975.
- 4 Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD53892, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Messbedingungen: Syntex P3-Diffraktometer, μ -Mo- K_{α} , λ 71.069 pm. $C_{13}H_5MnN_4O_2$, Molmasse 304.15; Raumgruppe $P2_1/c$: a 670.6 (3), b 1035.3(6), c 1933(1) pm; α 90.00(5), β 90.13(4), γ 90.00(5)°, V 1342×10^{-6} pm³, $Z = 4$; T 298 K; $R_1 = 6.24$, $R_2 = 6.28$.
- 5 B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und D.L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 585.
- 6 (a) L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson und W.E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3374; (b) A.H. Reis (Jr.), L.D. Preston, J.M. Williams, S.W. Petreson, G.A. Candela, L.J. Swartzendruber, und J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2756; (c) J.S. Miller, J.H. Zhang, W.M. Reiff, D.A. Dixon, L.D. Preston, A.H. Reis, Jr., E. Gebert, M. Extine, J. Troup, A.J. Epstein und M.D. Ward, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 4344.
- 7 (a) D.A. Dixon und J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3656; (b) J.S. Miller und D.A. Dixon, *Science*, 235 (1987) 871.
- 8 J.S. Miller, A.J. Epstein und W.M. Reiff, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 201.
- 9 R. Gross und W. Kaim, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 251.