

Charge Transfer-Komplexe des Octaethylferrocens

D. Stein, H. Sitzmann *

FB Chemie der Universität, Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern (Deutschland)

und R. Boese

FB8 der Universität-GH, Universitätsstraße 3–5, W-4300 Essen (Deutschland)

(Eingegangen den 2. Juli 1991)

Abstract

The reaction of octaethylferrocene (**1**) and 7,7',8,8'-tetracyano-*p*-chinodimethane (TCNQ) gives a 1:1 charge-transfer complex $[(C_5Et_4H)_2Fe]^+[TCNQ]^-$ (**2a**). The crystal structure of **2a** has been determined at 110 K (*a* 8.967(1), *b* 9.074(1), *c* 10.997(2) Å, α 102.12(1), β 102.04(1), γ 98.64(1)°, *V* 827.8(2) Å³, *Z* = 1) and shown to consist of one-dimensional $D^+A^-D^+ \cdots$ stacks. The reaction of **1** with 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7',8,8'-tetracyano-*p*-chinodimethane (TCNQ-F₄) gives a 1:1 charge-transfer complex with a dimeric anion, that crystallizes in the monoclinic space group *P*2₁/*c* (*a* 15.193(3), *b* 16.303(2), *c* 15.157(7) Å, β 115.84(2)°, *V* 3379(1) Å³, *Z* = 4, determined at 103 K). The known charge-transfer complex of decaethylferrocene with TCNQ has independently been subjected to a crystal structure analysis at 110 K.

Zusammenfassung

Umsetzung von Octaethylferrocen mit 7,7',8,8'-Tetracyano-*p*-chinodimethan (TCNQ) ergibt einen 1:1 Charge Transfer-Komplex $[(C_5Et_4H)_2Fe]^+[TCNQ]^-$ (**2a**). Die Kristallstruktur von **2a** bei 110 K (*a* 8.967(1), *b* 9.074(1), *c* 10.997(2) Å, α 102.12(1), β 102.04(1), γ 98.64(1)°, *V* 827.8(2) Å³, *Z* = 1) zeigt eindimensionale $D^+A^-D^+ \cdots$ -Stapel. Mit 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7',8,8'-tetracyano-*p*-chinodimethan (TCNQ-F₄) ergibt **1** einen 1:1 Charge Transfer-Komplex mit dimerem Anion, der in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* kristallisiert (*a* 15.193(3), *b* 16.303(2), *c* 15.157(7) Å, β 115.84(2)°, *V* 3379(1) Å³, *Z* = 4, Meßtemperatur 103 K). Der bekannte 1:1 Charge Transfer-Komplex von Decaethylferrocen mit TCNQ wurde unabhängig bei 110 K strukturell charakterisiert.

Einleitung

Durch die Alkylierung von Cyclopentadien [1] und die Umsetzung von 3-Lithio-3-hexen mit Ethylpropionat [2] sind Tetra- [1] und Pentaethylcyclopentadienylliganden [1,2] inzwischen verhältnismäßig leicht zugänglich. Unter Verwendung von überschüssigem Nickel-tetracarbonyl kann 3-Hexin zu 2,3,4,5-Tetraethylcyclopentenon und zu 1,2,3,4,5-Pentaethylcyclopentadien umgesetzt werden [3,1].

Tabelle 1

Strukturanalyse von **2a,b** und **3**; Meßbedingungen und Zelldaten

	2a	2b	3	3 [3]
Kristallgröße (mm ³)	0.36 × 0.29 × 0.23	0.35 × 0.29 × 0.24	0.37 × 0.26 × 0.22	0.37 × 0.24 × 0.37
Meßtemperatur (K)	110	103	110	203
Anzahl der Reflexe				
insgesamt	2196	4417	2460	5835
beobachtet	2110	3608	2370	4659
Kriterium	$F_o > 4\sigma(F)$	$F_o > 4\sigma(F)$	$F_o > 4\sigma(F)$	
<i>Zelldaten</i>				
<i>a</i> (Å)	8.967(1)	15.193(3)	9.378(2)	9.416(2)
<i>b</i> (Å)	9.074(1)	16.303(2)	9.868(2)	9.966(2)
<i>c</i> (Å)	10.997(2)	15.157(7)	11.747(2)	11.710(2)
α (°)	102.12(1)	90	94.17(1)	93.83(1)
β (°)	102.04(1)	115.84(2)	109.04(1)	109.29(1)
γ (°)	98.64(1)	90	109.66(1)	109.05(1)
<i>V</i> (Å ³)	827.8(2)	3379(1)	947.2(3)	961.4
<i>Z</i>	1	4	1	1
<i>d</i> _{ber.} (g cm ⁻³)	1.171	1.587	1.036	1.158
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>R</i>	0.0249	0.0328	0.0302	0.034
<i>R</i> _w	0.0305	0.0346	0.0364	0.041

Wegen des anhaltenden Interesses an Charge Transfer-Komplexen von Ferrocenen mit organischen Elektronenakzeptoren wurde Octaethylferrocen [1] mit 7,7',8,8'-Tetracyano-*p*-chinodimethan (TCNQ) und mit dessen 2,3,5,6-Tetrafluorderivat (TCNQ-F₄) umgesetzt und die entstandenen Charge Transfer-Komplexe strukturell charakterisiert.

Ergebnisse

Lösungen von Octaethylferrocen (**1**) reagieren bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent TCNQ oder TCNQ-F₄ zu einer intensiv blaugrünen Lösung, aus der in beiden Fällen beim Abkühlen der entsprechende Charge Transfer-Komplex auskristallisiert. Von den schwarzgrünen, metallisch glänzenden Kristallen der 1:1-Komplexe [(C₅Et₄H)₂Fe]⁺[TCNQ]⁻ (**2a**) und [(C₅Et₄H)₂Fe]⁺[TCNQ-F₄]⁻ (**2b**) wurden Tieftemperatur-Einkristallstrukturanalysen angefertigt. In Tabelle 1 sind Meßbedingungen und Zelldaten für **2a,b** und für [(C₅Et₅)₂Fe]⁺[TCNQ]⁻ (**3**), welches von Miller et al. bei 203 K untersucht wurde [3], aufgeführt.

Figur 1 zeigt Stereoprojektionen der Elementarzellen von **2a,b** und **3**.

Diskussion

Im Kristall besteht **2a** aus linearen D⁺A⁻D⁺A⁻-Ketten analog zu den Strukturen von [(C₅Me₅)₂Fe]⁺[TCNQ]⁻ [4], [(C₅Me₄H)₂Fe]⁺[TCNQ]⁻ [5] und [(C₅Et₅)₂Fe]⁺[TCNQ]⁻ [3, diese Arbeit].

Das Eisenatom besetzt ein kristallographisches Inversionszentrum. Die beiden koordinierten Fünfringe sind planar und parallel, aus der Inversionssymmetrie des

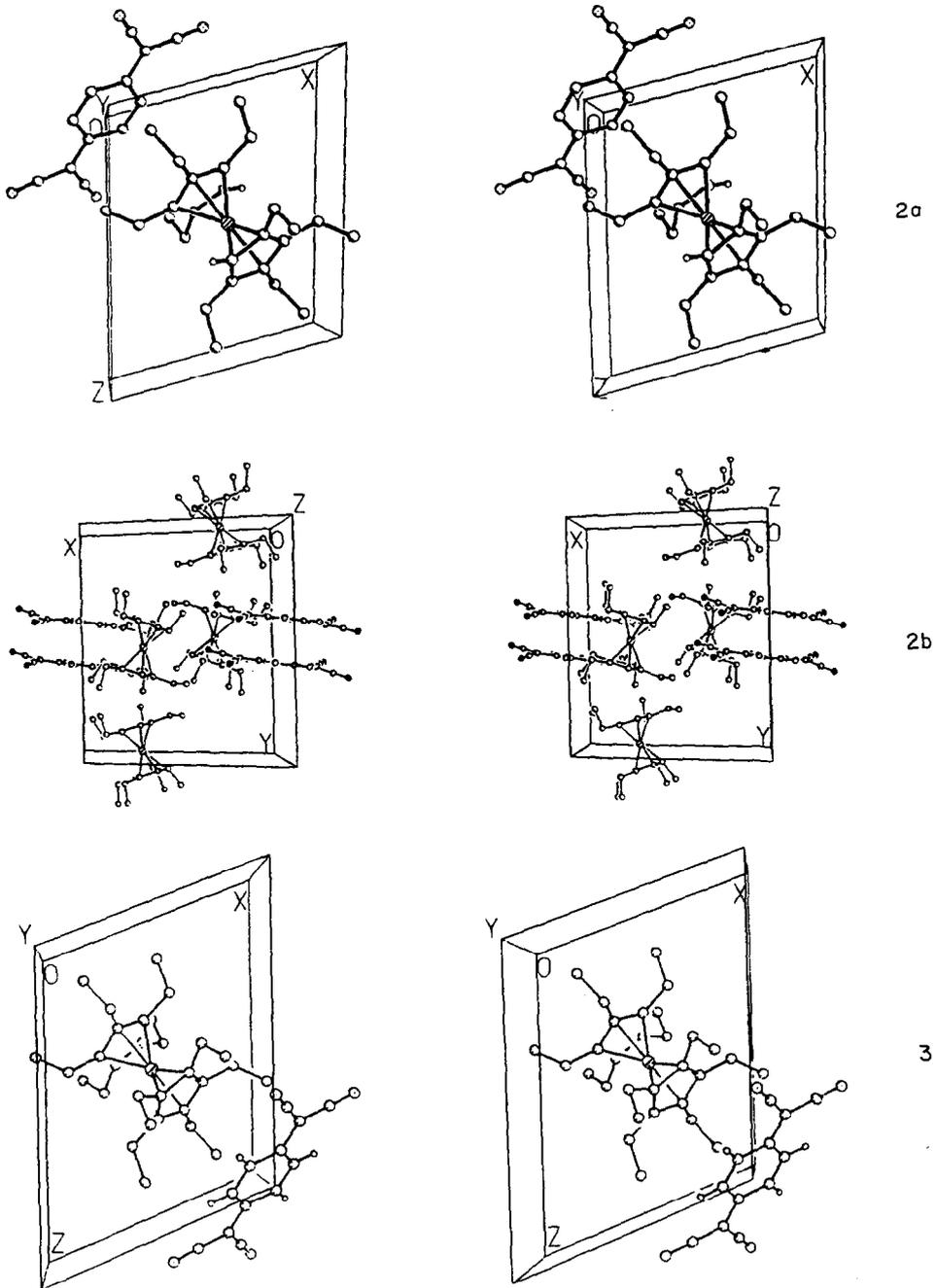


Fig. 1. Stereoprojektion der Elementarzellen von 2a,b und 3.

Octaethylferriceniumkationen ergeben sich die ideale Staffelung der Liganden und die *trans*-Anordnung der Ring-H-Atome im Kristall. Der Abstand des Zentralatoms zu den Fünfringebenen beträgt 1.711 Å, die C-C-Abstände im Ring zeigen bei einem Mittelwert von 1.430 mit 1.423(2) bis 1.440(2) Å die für d^7 -Metal-

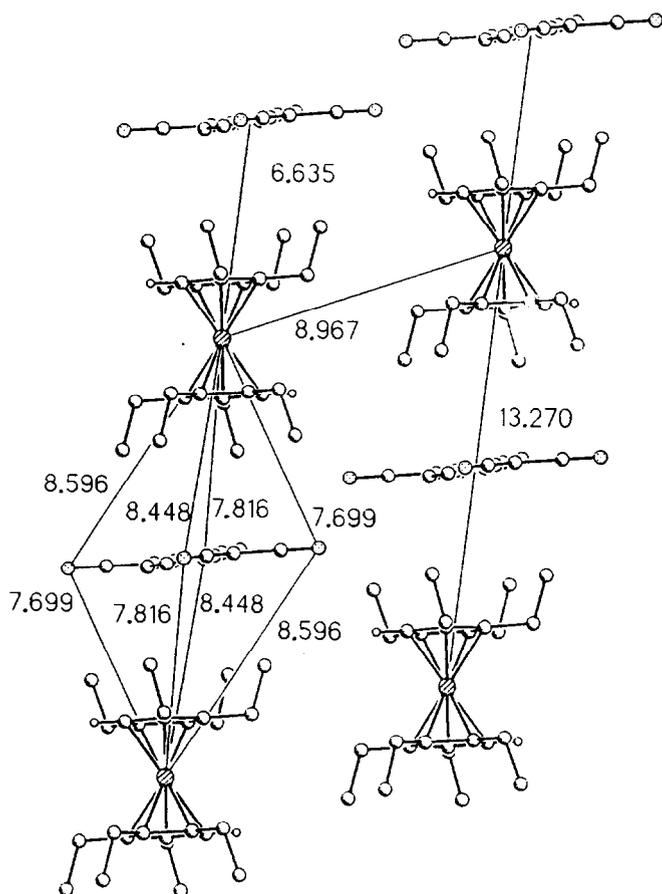


Fig. 2. Stapelung von 2a entlang der Zelldiagonalen.

locene erwartete Jahn–Teller-Verzerrung, die ähnlich z.B. an Decaethyl- [3,6] und Decamethylferriceniumionen [4] und am Decamethylmanganocen [7] beobachtet wurde. Die Ring-C–CH₂- und CH₂–CH₃-Abstände reichen von 1.495(3) bis 1.506(3) und von 1.522(2) bis 1.528(2) Å mit Mittelwerten von 1.501 und 1.525 Å. Auch das TCNQ-Anion liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum, die gefundenen Abstände betragen 1.364(3) (HC–CH), 1.428(3) (HC–CC), 1.422(3) (C–C(CN)₂), 1.412(3) und 1.424(3) (C–CN), 1.159(3) und 1.154(3) Å (C–N) und sind mit den Werten vergleichbar, die bei [(C₅Me₅)₂Fe]⁺[TCNQ][–] [4] und [(C₅Et₅)₂Fe]⁺[TCNQ][–] [3] gefunden wurden.

Im Kristall liegt eine Stapelstruktur vor mit Abständen von 13.27 Å zwischen benachbarten Eisenatomen innerhalb eines Stapels und 8.97, 9.07 und 11.00 Å zwischen verschiedenen Stapeln. Weitere wichtige Abstände sind in Fig. 2 eingetragen [8].

Die Einkristallstrukturanalyse von [(C₅Et₅)₂Fe]⁺[TCNQ][–], gemessen bei 203 K, wurde kürzlich beschrieben [3]. Unabhängig davon haben wir die gleiche Substanz hergestellt und bei 110 K röntgenographisch untersucht. Ein Vergleich

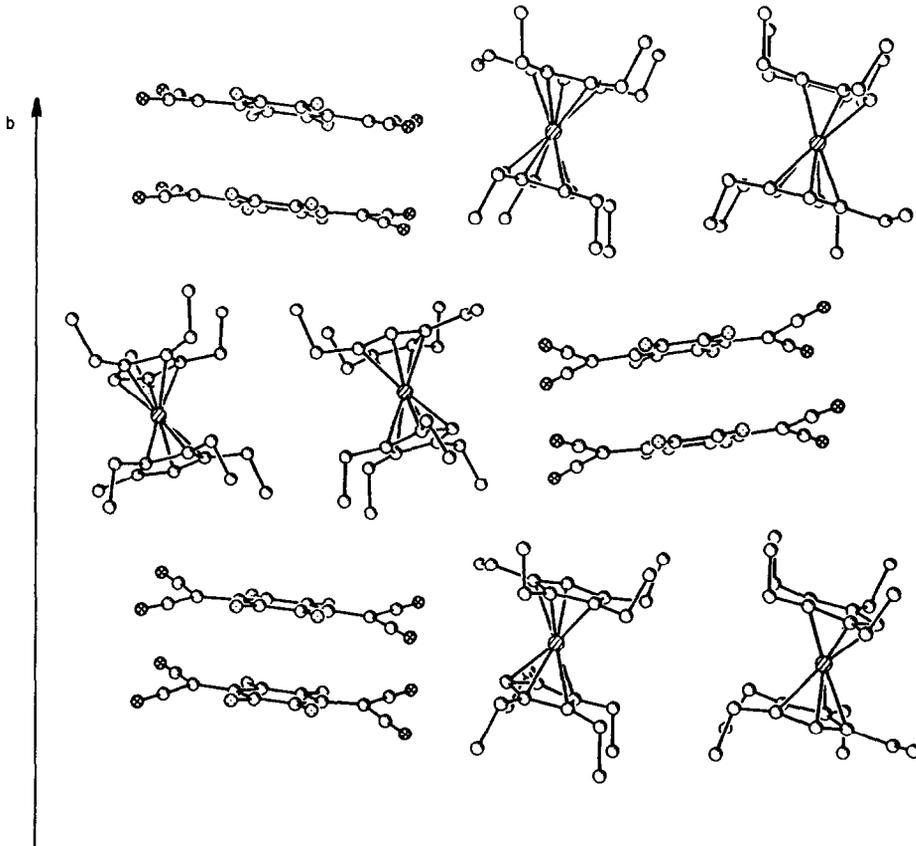


Fig. 3. Stapelung von **2b** entlang der *b*-Achse.

der Zelldaten zeigt, daß sich die beiden kurzen Achsen *a* und *b* beim Abkühlen von 203 auf 110 K von 9.416(2) auf 9.378(2) und von 9.966(1) auf 9.868(2) Å verkürzen, wobei sich die Zelle in *c*-Richtung von 11.710(2) auf 11.747(2) Å streckt. Insgesamt schrumpft dabei das Zellvolumen von 961.4 auf 947.2(3) Å³, die Länge der diametral durch die Zelle verlaufenden Stapelachse nimmt von 13.224 auf 13.126 Å ab. Die interne Geometrie der Decaethylferricenium- und der TCNQ-Ionen ändert sich dabei nicht merklich [8].

Enantiomerenpaare chiraler Octaethylferriceniumkationen besetzen im Kristall von **2b** kristallographische Inversionszentren und stapeln sich, abwechselnd mit dimeren TCNQ-F₄-Anionen, entlang der *b*-Achse (Fig. 3). Die Tetraethylcyclopentadienylringe im Kation stehen ekliptisch und sind um 1.8° gegeneinander geneigt. Auffällig ist die Abwinkelung einer der acht Ethylgruppen zum Ring-H-Atom (Fig. 4), während die sieben übrigen Ethylsubstituenten nach außen weisen. Die Fe–C- und die C–C-Abstände im Ring (2.068(3)–2.129(3) und 1.417(3)–1.503(5) Å) entsprechen einem 17e⁻-Metalloccen mit ausgeprägter Jahn–Teller-Verzerrung, Fe–Fe-Distanzen betragen 8.491 Å innerhalb eines Enantiomerenpaares und 16.298 Å in Stapelrichtung.

Auch die dimeren Anionen belegen kristallographische Inversionszentren. Die planaren Sechsringe eines Dimers sind entlang der kurzen Achse gegeneinander

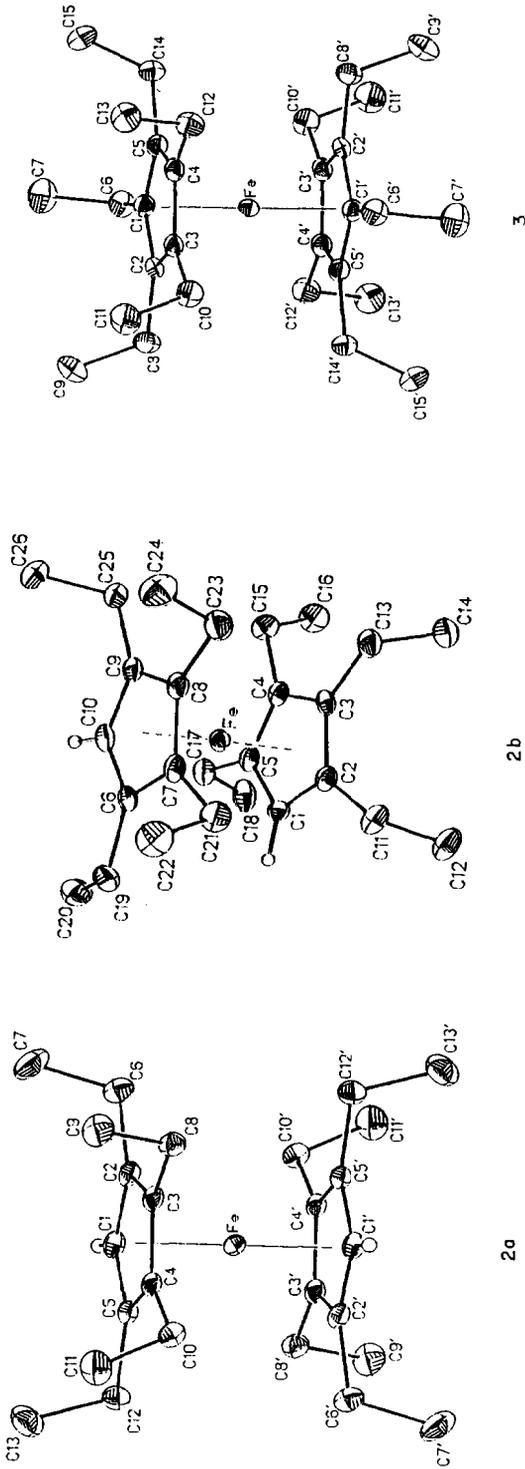


Fig. 4. Ferriceniumkationen von 2a,b und 3.

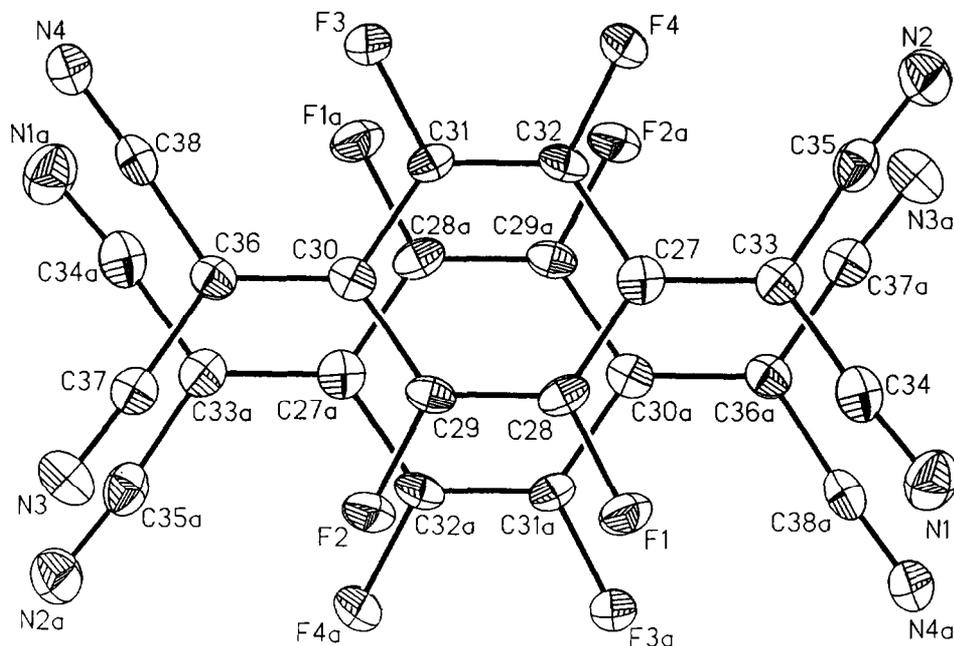


Fig. 5. Dimeres Anion von **2b**, Projektion auf die Sechsringlebene.

verschoben (Fig. 5, siehe dazu $[(C_5Me_5)_2Fe]^+_2[(TCNQ)_2]^{2-}$ [4]), während beim $[(C_5Et_5)_2Fe]^+_2[(TCNQ)_2]^{2-}$ scherenförmiges Auseinanderlaufen der Längsachsen beobachtet wurde [6]. Abweichungen der exocyclischen Atome aus der Sechsringlebene sind in Tab. 2 aufgeführt, weitere Angaben zur Struktur wurden hinterlegt [8*].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in Inertgasatmosphäre durchgeführt.

Tabelle 2

Auslenkung aus der Sechsringlebene (Å) (negatives Vorzeichen für Auslenkung zum Zentrum des Dimeren)

C33	-0.075	N2	-0.466
C34	0.170	N3	0.419
C35	-0.280	N4	-0.291
C36	-0.033	F1	-0.050
C37	0.202	F2	-0.044
C38	-0.170	F3	0.030
N1	0.376	F4	0.026

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

Umsetzung von Octaethylferrocen mit TCNQ

Beim Zutropfen einer Lösung von 76 mg (0.37 mmol) TCNQ in 10 ml Acetonitril zu einer Lösung von 153.3 mg (0.37 mmol) Octaethylferrocen in 20 ml Acetonitril bei 40 °C bildete sich eine tief dunkelgrüne Lösung, die über Filterflocken abfiltriert und i. Vak. auf 5 ml eingengt wurde. Beim Abkühlen der Lösung von 20 °C auf -40 °C (Kühlprogramm, 1.5 °C/h) fielen dunkelblaue Kristalle von metallischem Glanz an, welche nach Abpipettieren der Mutterlauge dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet wurden. Die Ausbeute an **2a** betrug 126.3 mg (0.20 mmol, 56%). C, H, N-Analyse: Gef.: C, 74.60; H, 7.60; N, 9.30. $C_{38}H_{46}FeN_4$ ber.: C, 74.26; H, 7.54; N, 9.12%.

Umsetzung von Octaethylferrocen mit TCNQ-F₄

Beim Zutropfen einer Lösung von 118 mg (0.43 mmol) TCNQ-F₄ in 10 ml Acetonitril zu einer Lösung von 176.5 mg (0.43 mmol) Octaethylferrocen in 20 ml Acetonitril bei 40 °C entstand eine dunkelgrüne Lösung, die über Filterflocken abfiltriert und auf 6 ml eingengt wurde. Beim Abkühlen von 20 auf -40 °C (Kühlprogramm, 1.5 °C/h) bildeten sich dunkelblaue Kristalle von metallischem Glanz, die nach Abpipettieren der Mutterlauge dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden. Die Ausbeute an **2b** betrug 157 mg (0.23 mmol, 53%). C, H, N-Analyse: Gef.: C, 66.50; H, 6.10; N, 8.20. $C_{38}H_{42}F_4FeN_4$ ber.: C, 66.47; H, 6.16; N, 8.16%.

Umsetzung von Decaethylferrocen mit TCNQ

Beim Zutropfen einer Lösung von 50.4 mg (0.25 mmol) TCNQ in 5 ml Acetonitril zu einer Suspension von 115.3 mg (0.25 mmol) Decaethylferrocen in 15 ml Acetonitril bei 40 °C entstand eine dunkelgrüne Lösung, die über Filterflocken abfiltriert und i. Vak. auf 5 ml eingengt wurde. Beim Abkühlen der Lösung von 20 auf -40 °C (Kühlprogramm, 1.5 °C/h) schieden sich dunkelblaue Kristalle von metallischem Glanz ab, welche abdekantiert, dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden. Die Ausbeute an **3** betrug 75 mg (0.11 mmol, 45%). C, H, N-Analyse: C, 75.70; H, 8.40; N, 8.70. $C_{42}H_{54}FeN_4$ ber.: C, 75.11; H, 8.10; N, 8.35%.

Dank

Wir danken Herrn Professor Scherer für seine wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit und der Friedrich Ebert-Stiftung für ein Promotionsstipendium (D. S.).

Literatur und Bemerkungen

- 1 D. Stein und H. Sitzmann, J. Organomet. Chem., 402 (1991) 249.
- 2 D. Stein und H. Sitzmann, J. Organomet. Chem., 402 (1991) C1.
- 3 K.-M. Chi, J.C. Calabrese, W.M. Reiff und J.S. Miller, Organometallics, 10 (1991) 688.
- 4 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.
- 5 J.S. Miller, D.T. Glatzhofer, D.M. O'Hare, W.M. Reiff, A. Chakraborty und A.J. Epstein, Inorg. Chem., 28 (1989) 2930.

- 6 D. Stein, H. Sitzmann, R. Boese, E. Dormann und H. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 412 (1991) 143.
- 7 D.P. Freyberg, J.L. Robbins, K.N. Raymond und J.C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 892.
Tiefemperatur-Kristallstruktur: M. Augart, R. Boese und G. Schmid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 595 (1991) 27.
- 8 Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen von **2a**, **2b** und **3** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55630, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.