

Die Ergebnisse wurden mit der magnetischen Waage nach GOUY gewonnen. Die Suszeptibilitäten wurden nach einer relativen Methode durch Vergleich mit der Suszeptibilität von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ermittelt.

Energiedaten der Vinylverbindungen: Die in Abbild. 1 angegebenen Energiedaten von Olefinen wurden der Literatur^{13,19)} entnommen.

Olefin	1. Ionis.-Pot. (eV)	Erstes starkes Absorptionsmaximum im UV-Spektrum
Tetramethyläthylen	8.3	6.6
Dimethyläthylen	9.2	6.8
Propylen	9.6	6.9
Äthylen	10.5	7.5
Vinylmethylketon ²⁰⁾	9.9	≥ 5.8
Acrolein ²⁰⁾	10.3	≥ 6.0
Acrylnitril	10.75	5.7

¹⁹⁾ J. C. MORRISON und A. J. NICHOLSON, *J. chem. Physics* **20**, 1021 [1952] (Ionisierungspotentiale); M. T. ROGERS, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2544 [1947]; *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), Thieme-Verlag Stuttgart, Bd. III, Teil 2 (UV-spektrale Daten).

²⁰⁾ Die „Carbonyl-Vorbanden“ der CO-haltigen Vinylogen wurden nicht berücksichtigt.

HEINZ P. FRITZ und GERHARD N. SCHRAUZER

Zur Kenntnis von Bis-acrylnitril-nickel(0), IV¹⁾

Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Nickel(0)-Komplexen des Acrylnitrils und Acroleins

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 24. September 1960)

Es werden die IR-Spektren von Nickelkomplexen der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{Lig.})_2$ und $\text{Ni}(\text{Lig.})_2 \cdot n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (mit $n = 1$ und 2 und $\text{Lig.} = \text{Acrylnitril}$ und Acrolein) angegeben. Ferner werden Frequenzzuordnungen vorgenommen. Für die Komplexe $\text{Ni}(\text{Lig.})_2$ ist auf Grund der Spektren eine zentrosymmetrische Anordnung der Liganden wahrscheinlich.

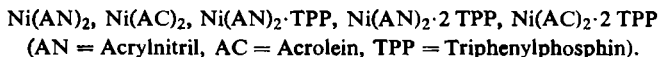
In früheren Veröffentlichungen¹⁻³⁾ wurden die Entdeckung einer neuen Klasse von Nickelkomplexen beschrieben und deren Eigenschaften mitgeteilt. Die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse machen eine Struktur wahrscheinlich, in der das nullwertige

1) III. Mitteil.: G. N. SCHRAUZER, *Chem. Ber.* **94**, 642 [1961], vorstehend.

2) G. N. SCHRAUZER, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 1008 [1960].

3) G. N. SCHRAUZER, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5310 [1959].

Nickelatom möglicherweise zentrosymmetrisch an die zwei vinylogenen Liganden gebunden ist. Zur weiteren Stützung dieser Strukturauffassung schien eine möglichst vollständige Analyse der Infrarotspektren wünschenswert. Deshalb wurden Messungen an den folgenden Komplexen durchgeführt:

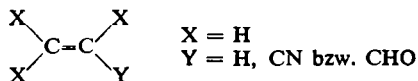


Während vom Acrylnitril das Raman-Spektrum vollständig^{4,5)} und das IR-Spektrum im NaCl-Bereich^{6,7)} bekannt sind, liegen in der Literatur für Acrolein nur spärliche Frequenzangaben vor⁸⁾. Es stehen aber auch für AN Messungen im langwelligeren IR aus, so daß zunächst die noch fehlenden Daten des AN und des AC bestimmt und zugeordnet werden mußten. Diese Messungen dienten später als Grundlage für die Zuordnung einiger Banden in den Komplexen.

A. FREQUENZEN DER FREIEN LIGANDEN

Acrylnitril: In Tab. 1 sind die von uns im Bereich der LiF-, NaCl- und CsBr-Prismen erhaltenen Meßwerte den bereits bekannten Daten⁴⁻⁷⁾ gegenübergestellt, und die Zuordnung der Normalschwingungen wird angegeben⁹⁾.

Acrolein: Wie sich in bekannter Weise ableiten läßt, sind im Schwingungsspektrum des $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ — vgl. Tab. 2 — 18 Normalschwingungen (NS) zu erwarten, von denen 7 ν -, 6 δ - und 5 γ -Schwingungen sein müssen. Davon gehören bei der angenommenen Symmetriegruppe C_s 13 Frequenzen der Klasse A'' an. Sie sind alle IR-aktiv. Bei der Zuordnung wurden die Daten des Äthylens und der Vinylgruppe im Acrylnitril herangezogen. Beide Verbindungen haben ein mit Acrolein gemeinsames Grundgerüst:



Die so durchgeführte Zuordnung zeigt Tab. 3. Die Frequenzen des Grundgerüsts C_2H_3 und der Aldehydgruppe sind getrennt angegeben. Im übrigen zeigt das IR-Spektrum des dampfförmigen Acroleins keine Anomalien; die Banden liegen in den für ungesättigte Aldehyde zu erwartenden Bereichen. Im flüssigen Zustand deuten die breite Bande bei 3515/cm und das Absinken der CO-Valenzfrequenz von 1715/cm (Dampf) auf 1675/cm (Flüssigkeit) auf das Vorliegen zwischenmolekularer Wechselwirkung über die Aldehydgruppe.

4) A. W. REITZ und R. SKRABAL, Mh. Chem. 70, 398 [1957].

5) B. TIMM und R. MECKE, Z. Physik 97, 221 [1935].

6) H. W. THOMPSON und P. TORKINGTON, J. chem. Soc. [London] 1944, 597.

7) F. HALVERSON, R. F. STAMM und J. J. WHALEN, J. chem. Physics 16, 808 [1948].

8) M. BOURGUEL und L. PIAUX, Bull. Soc. chim. France [2] 2, 1958 [1935].

9) Nach R. MECKE und F. KERKHOFF, in Landolt-Börnstein, „Zahlenwerte und Funktionen“, 6. Aufl., 1. Band, 2. Teil, S. 279. — In allen hier gebrachten Tabellen werden die Intensitäten in einer von 1 bis 10 reichenden Skala angegeben. 0 und 00 bedeuten schwache, kaum noch merkliche Absorptionen; br eine breite Bande und sh eine Schulter. Ferner bedeuten, falls nicht anders vermerkt, ν Valenz-, δ CH-Deformations(|l)- und γ CH-Deformations(\perp)-Schwingungen nach K. W. F. KOHLRAUSCH.

Triphenylphosphin: In der letzten Spalte der Tab. 4 und 5 finden sich die von uns für TPP gefundenen Frequenzen. Diese interessieren hier nur soweit, als man nach ihrer Berücksichtigung die zum Ni(Lig.)₂-Grundkörper gehörigen Frequenzen bestimmen kann. Es seien nur etwa die Banden der Phenylgruppen bei 1473, 742 und 692/cm, sowie die zur Bindung P-Phenyl gehörige Bande bei 1430/cm erwähnt.

Tab. 1. IR-Frequenzen und Zuordnungen für Acrylnitril

Raman-Spektrum, flüss.	l. c. ⁶⁾		IR-Spektren eigene Messungen		Zuordnung
	flüss.	gasf.	flüss.	gasf.	
238 7 br					ν_{CN}
385 1					δ_{CN}
			506 0		
561 3			557 0 br	557 0 br	δ_{CC}
628 2			617 4		
		690	677 1	680 8	ν_1
	742			776 0	
		782		794 0	ν_2
	805	800		858 0	
		862			
	873	870	869 1	867 0	ν_{C-C}
		878		878 0	
		907			
965 0	960—980	954		953 } 10	ν_3
	1038	971	967 10	970 } 10	
		1086	1082 2		
1099 2	1097	1095	1090 2	1091 0	δ_1
		1105		1102 0	
				1268 00	δ_2
1275 4	1288			1287 00	
	1330				
	1372				
1406 4		1412	1412 6	1400 } 3	δ_3
	1420	1430		1420 } 3	
1607 10	1610		1610 3	1609 2 sh	$\nu_{C=C}$
				1623 3	
	ca. 1650			1647 sh	
			1660 2 br	1660 sh	
				1901 } 3	
				1913 } 3	
	1938		1940 3 br		
2224 10 br	2232		2235 9	2239 } 1	ν_{CN}
	2283		2286 2	2250 } 1	
				2296 00	
2989 0			2988 1		ν_1
3036 2			3035 2	3040 00 sh	
				3048 00 sh	
			3072 5	3057 1	ν_2
			3098 sh		
3115 3			3117 2	3121 } 2	ν_3
				3138 } 2	

Tab. 2. IR-Frequenzen des Acroleins

flüss.		gasf.		flüss.		gasf.	
331	5br	n. u.		1616	6	1617	6
551	sh	553	6	1675	10	1715	} 10
568	3	570	5	1701	sh	1732	
597	4	588	7	1829	3	1820	} 6
733	1 br	730	1 br			1833	
		798	2 br			1911	} 6
		904	5			1932	
914	5	920	8	1954	3		
971	} 7	957	8	2028	0		
990		992	6	2070	1	2060	2
1068	0			2288	0 br	2285	0 br
1086	0	1147	} 9	2435	1	2410	1
1153	9	1156		1164	sh	2692	3
				2706	5	2710	sh
1240	0			2760	7	2750	7
		1259	2	2815	8	2791	} 10
1276	4					2813	
1308	0			2846	sh	2938	} 13
		1350	2	2990	2	3010	
1361	8	1368	1	3060	2		
1404	sh	1409	0			3099	} 4
1421	8	1419	sh	3365	4	3144	
		1429	5			3410	sh
		1468	0			3412	3
1488	0	1487	0	3515	4 br		
		1542	} 2				
		1560					

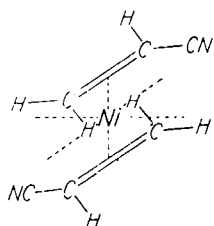
Tab. 3. Frequenzzuordnung für Acrolein nach C_s

Rasse und Aktivität	Schwingungsbezeichnung	Frequenzen in cm ⁻¹	
		flüss.	gasf.
A''	γ _{X1}	597	588
dp, M _z	γ _{X2}	?	(904)
	γ _{X3}	971	957
A'	δ _Y	551	533
p, M _{xy}	δ _{X1}	1153	1147/1156
	δ _{X2}	1361	1409
	δ _{X3}	1421	1429
A'	ν _Y	733	730
p, M _{xy}	ν _{X1}	3060	3099/3114
	ν _{X2}	2990	2988/3010
	ν _{X3}	2815	2791/2813
	ν _{CC}	1616	1617
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} = \text{Y} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array} $			
A''	γ _{CO}	331	n. u.
	γ _{CH}	990	992
A'	δ _{CO}	568	570
	δ _{CH}	914	920
	ν _{CO}	1675	1715/1732
	ν _{CH}	2760	2750

B. FREQUENZEN DER KOMPLEXE

Zur Symmetrie der Struktureinheiten: Läßt man intermolekulare Wechselwirkungen im Gitter der Komplexe unberücksichtigt, so sind für die Symmetrie der Struktureinheiten $\text{Ni}(\text{Lig.})_2$ die Punktgruppen C_i , C_s , C_2 sowie die niederste Symmetrie C_1 diskutierbar. Dies gilt sowohl für $\text{Lig.} = \text{AN}$ als auch AC , doch soll am Beispiel des AN das Problem näher behandelt werden.

Für $\text{Ni}(\text{AN})_2$ sind 39 Normalschwingungen möglich, von denen 9 auf Schwingungen des gesamten Molekülgerüsts und je 15 auf solche der beiden Liganden entfallen. Bei der Symmetriegruppe C_i (I) sind von den 39 Normalschwingungen 21 IR-aktiv,



I. Mögliche Symmetrie der Struktureinheit von $\text{Ni}(\text{AN})_2$

davon 5 Gerüst- und zweimal 8 Ligandenschwingungen. Nach der g-u-Regel dürften binäre Kombinationen nicht auftreten. Für die drei restlichen Punktgruppen sind sämtliche Normalfrequenzen sowie alle ihre Kombinationen IR-aktiv. Im Falle von fehlender Kopplung der Ligandenschwingungen über das Zentralmetall hinweg, sollten sich diese in Form des Spektrums eines Einzelliganden darstellen; d. h., es sollten bei C_i nur 8, bei den restlichen Symmetriegruppen 15 Ligandenfrequenzen beobachtet werden. Binäre Kombinationen müßten jedoch bei allen Symmetrien auftreten, da auch bei C_i durch Kombination der jeweiligen g- und u-Komponente solche Oberschwingungen IR-aktiv werden. Das Kriterium des Fehlens oder Vorhandenseins binärer Kombinationen kann also nicht zur Festlegung der Symmetrie herangezogen werden. Bei zunehmender Kopplung müssen die NS auf Grund der Gleich- und Gegentakt-Schwingungen der beiden Liganden mehr und mehr aufspalten. Wie die Meßwerte zeigen (vgl. Tab. 4 und 5), tritt eine derartige Aufspaltung aber nicht erkennbar in Erscheinung. Demnach sollte also eine Kopplung zwischen den Schwingungen beider Liganden nur gering sein.

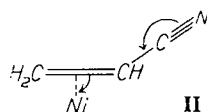
Das Kriterium des Fehlens oder Vorhandenseins binärer Kombinationen kann also nicht zur Festlegung der Symmetrie herangezogen werden. Bei zunehmender Kopplung müssen die NS auf Grund der Gleich- und Gegentakt-Schwingungen der beiden Liganden mehr und mehr aufspalten. Wie die Meßwerte zeigen (vgl. Tab. 4 und 5), tritt eine derartige Aufspaltung aber nicht erkennbar in Erscheinung. Demnach sollte also eine Kopplung zwischen den Schwingungen beider Liganden nur gering sein.

Aus den Ligandenspektren läßt sich auf Grund der Zahl der intensiven Banden kein Beweis für eine der diskutierten Symmetrien erbringen. Dies gelingt dagegen durch Betrachtung der Gerüstschwingungen des Gesamtmoleküls. Bei einer größeren Zahl π -komplexer Organometallverbindungen¹⁰⁾ liegen die symmetrischen Metall-Ligand-Valenzschwingungen im Bereich von 480 bis 330/cm, die symmetrischen bei etwa 350–300/cm und die Deformationsschwingungen des linearen Lig.-Metall-Lig.-Systems unterhalb von 250/cm. Die Kipp-Frequenzen der Liganden werden in etwa gleicher Lage wie die Valenz-Schwingungen beobachtet. Bei den Komplexen vom Typ $\text{Ni}(\text{Lig.})_2$, sowie deren TPP-Addukten wurde stets um 450/cm eine intensive Bande gefunden, die auf Grund ihrer Intensität als NS angesehen werden kann. Sie soll also der asymmetrischen Ni-Lig.-Valenzschwingung des als Dreimassen-Modell aufgefaßten Komplexes zugeordnet werden. Da bei den zur Diskussion stehenden Symmetriegruppen mit Ausnahme von C_i sämtliche, d. h. 9, innere Schwingungen IR-aktiv sein müßten, also sicher mehr als eine bis 250/cm beobachtbar sein sollte, scheiden die Punktgruppen C_s , C_2 und C_1 wohl sicher aus. Es ist somit die Symmetrie

¹⁰⁾ H. P. FRITZ und R. SCHNEIDER, Chem. Ber. 93, 1171 [1960].

C_1 wahrscheinlich, was auch in Einklang mit der früher¹⁾ postulierten Struktur der Komplexe steht.

Die Frequenzen der Komplexliganden. Acrylnitrilkomplexe: Die Zuordnung einiger Ligandenbanden im Spektrum des $Ni(AN)_2$ (Tab. 4) erfolgte durch Gegenüberstellung mit den Banden des freien AN¹¹⁾. In den Komplexen beobachtet man im allgemeinen eine Erniedrigung der Valenz- und teilweise auch der Deformations-schwingungen. Dieses Verhalten läßt sich durch die geänderten Bindungsverhältnisse im komplex gebundenen Liganden zwanglos deuten. So tritt z. B. die $C=C$ -Valenzschwingung im flüss. AN bei 1610/cm, im Komplex jedoch bei 1446/cm auf. Die Erniedrigung um 164/cm ist somit etwa ebenso groß wie bei anderen Olefin-Metall-Komplexen^{12,13)}. Die Lage der Bande entspricht ferner auch den bei Cyclopentadienyl- und Benzol-Metall-Komplexen gefundenen Werten^{14,15)}. Die Einreihung der Komplexe vom Typ $Ni(Lig.)_2$ in die Klasse der Übergangsmetall- π -Komplexe besteht demnach zu Recht. Die für Vinyl-Verbindungen typische γ_3 findet sich beim flüss. AN bei 967/cm. Sie verschiebt sich im Komplex nach unserer versuchsweisen Zuordnung nach 916/cm. Von besonderem Interesse ist ferner das Verhalten der CN -Valenzfrequenz bei der Komplexbildung. Sie erscheint beim dampfförmigen AN mit schwacher Intensität bei 2239/cm, beim flüss. AN sehr intensiv bei 2235/cm und beim $Ni(AN)_2$ bei 2200/cm¹¹⁾. Die Anlagerung eines oder zweier Moleküle TPP bewirkt schließlich ein noch weiteres Absinken auf 2191 bzw. 2175/cm. Diese geringen Änderungen sind auf die bei der Komplexbildung immer stärker werdende Delokalisation im Sinne von II zurückzuführen¹⁶⁾.



Der stets etwas bei höheren Frequenzen auftretende Begleiter der Nitrilbande bleibt erhalten, und auch die Bandenbreite bleibt in allen Fällen unverändert. Zusammen mit der Verschiebung der $C=C$ -Frequenz und den bereits^{1,2,3)} herangezogenen Argumenten spricht das Verhalten der ν_{CN} stark gegen eine direkte Beteiligung der Nitrilgruppen an der Bindung der Liganden zum Metall *). Die Ergebnisse der IR-Analyse legen eine vom Ni vorwiegend an die Vinylgruppe des AN gerichtete Bindung nahe.

Die Lage der asymmetrischen Valenzschwingung läßt sich, wie bereits erwähnt, gut abschätzen. Wir haben sie deswegen der bei etwa 451/cm mit hoher Intensität

11) Früher veröffentlichte IR-Daten^{1,2,3)} von AN, AC und deren Nickelkomplexen weisen zuweilen kleine Unterschiede mit den hier angegebenen auf. Die Werte liegen innerhalb der Meßgenauigkeit.

12) H. J. TAUFEN, M. J. MURRAY und F. F. CLEVELAND, J. Amer. chem. Soc. 63, 3502 [1941].

13) J. CHATT und L. A. DUNCANSON, J. chem. Soc. [London] 1953, 2939.

14) H. P. FRITZ, Chem. Ber. 92, 780 [1959].

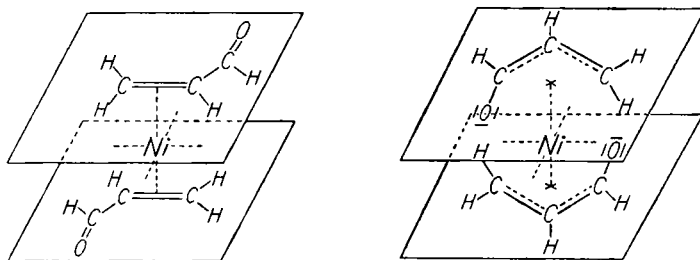
15) H. P. FRITZ, W. LÜTTKE, H. STAMMREICH und R. FORNERIS, Chem. Ber. 92, 3246 [1959].

16) Die Delokalisation könnte insbesondere in den TPP-Komplexen die Nickel-Ligand-Bindung in Richtung auf das β -Kohlenstoffatom verschieben.

*) Im Acrylnitril-Addukt des $PdCl_2$ erfolgt die Bindung dagegen eindeutig über die Nitrilgruppe, wie die Verschiebung der ν_{CN} auf 2285/cm zeigt³⁾. Die $Pd-N$ -Valenzschwingung findet sich bei 417/cm; $Pd-C$ -Bindungen, deren Valenzschwingungen um 500/cm liegen, sind nicht nachzuweisen. Die Lage der Doppelbindungsfrequenz und der Vinylbanden wird durch die Komplexbildung nicht bzw. nur unwesentlich beeinflusst.

auf tretenden Bande zugeordnet. Sie sinkt bei der Anlagerung von TPP an $\text{Ni}(\text{AN})_2$ von 451 über 445 (1:1-Addukt) nach 440/cm (1:2-Addukt) ab. Die praktisch lineare Abnahme der $\text{Ni}-\text{C}$ -Frequenz deutet wohl auf eine gleichartige Bindung der beiden TPP-Moleküle im Komplex hin. Es wird die Ni -Ligand-Bindung also bei der Anlagerung von TPP an $\text{Ni}(\text{AN})_2$ gelockert. Dies dürfte auf die durch die $\text{Ni}-\text{P}$ -Bindung hervorgerufene Schwächung der dativen π -Bindungen zurückzuführen sein; der Effekt ist jedoch nur gering. Die in den TPP-Komplexen schwächere Elektronen-Rückbindung zeigt sich auch durch die bereits erwähnte kleine Verschiebung der ν_{CN} -Bande an, da jetzt die koordinative σ -Bindung etwas an Gewicht gewinnt.

Die Schwingungen der $\text{Ni}-\text{P}$ -Bindung liegen vermutlich außerhalb unseres Meßbereiches; sie wären also durch Raman-Messungen erfassbar.



III. Strukturmöglichkeiten für Bis-acrolein-nickel(0)

Acrolein-Komplexe: Die Spektren von $\text{Ni}(\text{AC})_2$ und $\text{Ni}(\text{AC})_2 \cdot 2 \text{ TPP}$ zeigen einige auffällige Veränderungen gegenüber den Beobachtungen bei den AN-Komplexen. So verschwindet die für Aldehyde charakteristische Bande im CH -Valenzbereich bei ca. 2700/cm vollständig, während sich die $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz von 1675 nach 1518/cm erniedrigt (diese Zuordnung erfolgte ohne Schwierigkeiten durch Vergleich der stärksten Banden in diesem Bereich (vgl. Tab. 5)). Demgegenüber ändert sich die $\text{C}=\text{C}$ -Frequenz von 1616 nach 1605/cm nur unwesentlich. Das gleiche gilt auch für die γ_{CH} -Deformations-Schwingung, die von 971/cm – weniger als beim $\text{Ni}(\text{AN})_2$ – auf 931/cm absinkt. Daraus müßte der Schluß gezogen werden, daß die Bindung $\text{Ni}-\text{AC}$ über die Carbonylgruppe erfolgt. Die Betrachtung der Ni -Ligand-Valenzschwingung lehrt jedoch, daß eine dem $\text{Ni}(\text{AN})_2$ ähnliche Bindung vorliegen muß. Es zeigt sich nämlich, daß wiederum eine Bande bei 444/cm auftritt. Sie liegt somit in dem Bereich der Valenzschwingungen der AN-Komplexe. Die Anlagerung von TPP führt hier jedoch nicht mehr eindeutig erkennbar zu einer Lockerung der Bindung $\text{Ni}-\text{AC}$, wenn die Valenzschwingung im $\text{Ni}(\text{AC})_2 \cdot 2 \text{ TPP}$ der bei 467/cm auftretenden Bande zugeordnet wird. Man müßte dann sogar eher eine schwache Bindungsverfestigung annehmen. Das unterschiedliche Verhalten des AC dürfte mehrere Ursachen haben. Zunächst ist zu bedenken, daß die Bindung $\text{Ni}-\text{AC}$ nach den Liganden-Austauschversuchen¹⁾ schwächer als die Bindung $\text{Ni}-\text{AN}$ ist. Auch hat AN ein kleineres Dipolmoment als Butyronitril, was auf eine Beteiligung der Resonanzform $^{\ominus}\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}=\text{N}^{\oplus}$ schließen läßt¹⁷⁾. Beim AC liegen die Ver-

¹⁷⁾ E. C. HURDIS und C. P. SMYTH, J. Amer. chem. Soc. 65, 89 [1943].

hältnisse jedoch gerade umgekehrt. Sie machen eine Beteiligung der Grenzstruktur $\oplus\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}^\ominus$ wahrscheinlich¹⁷⁾. Man könnte somit sagen, daß die koordinative σ -Bindung Ni-AN die Positivierung der CN-Gruppe verursacht, während

Tab. 4. IR-Frequenzen von Acrylnitril und dessen Komplexen

AN _n üss.	Ni(AN) ₂	Ni(AN) ₂ ·TPP	Ni(AN) ₂ ·2 TPP	TPP
	438 sh	432 3	428 4	430 4
	451 6	445 4	440 3	
	462 sh			
506 0		486 5	473 1	491 6
		502 5	504 6	
			513 5	517 5
	532 1	525 6	529 4	
		537 2	538 4	538 1
	548 1			
	582 2	604 0	606 2	
617 4	622 0			
	647 00			
677 1	669 0			
		695 10	693 10	692 9
	702 4	702 sh		
	707 2 sh			
	737 00	721 3	721 2	
		749 8	740 7	742 10
			750 5	747 9 sh
	764 00	774 2		753 8 sh
869 1	830 5	846 1	844 1	851 3
	889 0	890 3	893 1	
	916 6	914 3		
		928 3		
967 10	960 0	997 2	995 2	994 6
		1025 4	1024 2	1024 4
	1071 1	1068 1		
1090 2	1099 0	1092 5	1088 5	1087 7
		1157 5	1154 1	1151 2
	1285 00			1265 1
				1277 1
			1302 2	1305 2
		1327 4	1330 2	1320 1
	1338 8			
1412 6	1408 00			
		1435 8	1430 8	1430 7
	1446 8			
		1478 5	1478 5	1473 6
	1539 0			
	1574 0	1588 3	1581 2	1581 4
1616 2	1647 0			1655 1
				1754 1
1660 2 br				1811 1
	1854 00			1882 1
1940 3 br				1951 1
				1978 1
2225 9	2200 10	2191 6	2175 3	
2286 2	2230 2	2210 2	2202 1	
2988 1		2970 2	2907 1	2975 1
3035 2			3010 1	3012 1
3072 5	3050 1	3068 2		3040 1
3098 sh				
3117 2				

Tab. 5. IR-Frequenzen von Acrolein und dessen Komplexen

ACflüss.	Ni(AC) ₂	Ni(AC) ₂ ·2 TTP	TTP
331 5 br	426 4 444 10 452 sh	442 1 467 504 3 515 5 537 5	430 4 491 6 517 5 538 1
551 sh 568 3 597 4	601 8	614 1 693 10	615 2 692 9
733 1 br	722 5 748 0 sh	721 5 742 7 748 sh 750 sh 847 2	742 10 747 9 sh 753 8 sh 851 3
	863 } 3 868 } 904 0		
914 5	931 3 976 1	934 3 970 1 995 2 1024 2 1068 1 1100 4 1117 3	915 1 994 4 1024 6 1068 4 1087 7
971 } 7 991 }		1155 0 1180 4	1151 2 1173 7
1153 9	1166 6 1208 3		1265 1 1277 1
1276 4			1305 2 1320 1
1308 0	1322 8	1304 1	
1361 8	1383 7	1362 3	1386 0
1404 sh 1421 8 1488 0	1460 00 1518 10 1605 5	1430 7 1457 3 1475 3 1581 0 1621 7	1430 7 1473 6 1581 4
1616 6			1655 1 1754 1 1811 1 1882 1 1951 1 1978 1
1829 3		1911 1	
1954 3 2028 0 2070 1 2288 0 br 2435 1 2706 5 2760 7 2815 8 2990 2 3060 2 3365 4 3515 4			2975 1 3012 1 3040 1

bei der Bindung Ni—AC die dative π -Bindung die Carbonylgruppe negativ polarisiert. Da die Anlagerung von TPP namentlich die dativen π -Bindungen etwas schwächen dürfte, ist in der Verbindung Ni(AC)₂·2 TPP eine Depolarisierung der Carbonylgruppe unter gleichzeitiger Verstärkung der koordinativen σ -Bindung zu erwarten. Dies ist tatsächlich auch der Fall; die C=O-Frequenz findet sich eindeutig bei 1621/cm und liegt damit sogar wieder in der Nähe des freien AC (C=O: 1675/cm). Obwohl die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchung unsere Strukturvorstellungen weiter erhärten, ist eine endgültige Klärung der Problematik der neuartigen Nickelkomplexe erst durch Röntgenstrukturanalyse zu erwarten.

Methodik

Die Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Infrarotspektralphotometer, Mod. 21, der mit LiF-, NaCl- bzw. CsBr-Optik ausgerüstet war, im Bereich von 5000 bis 250/cm aufgenommen. Die Komplexe wurden wegen ihrer zum Teil hohen Luftempfindlichkeit unter N₂-Schutz als Nujol- oder Hostafon-Aufschlammungen vermessen; für AN und AC dienten hierzu teils normale Flüssigkeitsküvetten, teils 10-cm-Gasküvetten mit entsprechenden Fenstern. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur sowie z. T. bei etwa 60° vorgenommen. Wegen der zum Teil sehr geringen Löslichkeit der Verbindungen konnten keine Raman-Aufnahmen gemacht werden.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG danken wir für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und deren Förderung durch Institutsmittel. Herr Prof. Dr. E. O. FISCHER stellte uns den IR-Spektrographen in dankenswerter Weise zur Verfügung; das Gerät wurde von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, gestiftet.

An dieser Stelle sei auch Herrn R. B. COFFEY (Monsanto Chemical Company, Dayton, Ohio, USA) für seine Mitarbeit zu Beginn unserer Untersuchungen gedankt.