

WOLFGANG BECK

IR-Absorptionsmessungen an Nitrosyltricarbonsylferraten(-I)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 16. Dezember 1960)

*Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. Hieber zum 65. Geburtstag
in aufrichtiger Verehrung gewidmet*

Auf Grund der IR-Absorptionsfrequenzen der isosteren Verbindungen $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\ominus$ und $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ werden die Bindungsverhältnisse des Nitrosyltricarbonsylferrat(-I)-Anions diskutiert und die Metall-Kohlenoxyd-Bindung mit der in anderen Carbonylmetallaten verglichen.

Die IR-Spektren von Carbonylmetallat-Anionen¹⁾ unterscheiden sich charakteristisch von denjenigen der neutralen Metallcarbonyle. Insbesondere ist bei anionischen Kohlenoxydkomplexen mit (formaler) negativer Aufladung des Metallatoms ein *Absinken der CO-Valenzfrequenz* zu beobachten; dieser Befund kann zur Identifizierung von ionogen gebauten Carbonylmetallaten herangezogen werden²⁾. — Bei isosteren Verbindungen erhält man — beim Übergang von Metallcarbonyl/Carbonylmetallat — auch ohne Kenntnis der Kraftkonstanten durch direkten Vergleich der Valenzfrequenzen ein Maß für die Änderung der Metall-C-O-Bindung.

In letzter Zeit wurden IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen an einer Reihe von Carbonylmetallaten durchgeführt^{3,4)}; es erschien daher sinnvoll, die Verhältnisse an dem erst vor kurzem aufgefundenen Nitrosyltricarbonsylferrat(-I)⁵⁾ zu prüfen und speziell die Spektren von Kobaltnitrosylcarbonyl $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\ominus$ zu vergleichen.

In Übereinstimmung mit tetraedrischer Konfiguration (C_{3v}) des $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\ominus$ -Anions zeigen die IR-Spektren der Lösungen verschiedener Salze (vgl. Tab. 1) jeweils zwei CO-Valenzfrequenzen ($A_1 + E$) und eine intensive Bande bei 1650/cm, die der NO-Valenzschwingung der Rasse A_1 zuzuordnen ist.

Bei den in KBr oder Nujol aufgenommenen Festsubstanzen tritt die längerwellige CO-Frequenz entweder sehr breit auf, oder es ist — besonders mit LiF-Optik — eine Aufspaltung in zwei Banden zu beobachten. Demnach handelt es sich hier um die E-Schwingung, deren Entartung im Kristall durch Symmetriestörung aufgehoben ist. Bemerkenswert ist ferner, daß im Spektrum der Festsubstanzen auch die NO-Bande deutlich in bis zu vier Einzelbanden aufgespalten ist ($[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$: 1659,

1) W. HIEBER, W. BECK und G. BRAUN, *Angew. Chem.* **72**, 795 [1960].

2) O. VOHLER, *Chem. Ber.* **91**, 1161 [1958]; W. HIEBER und W. BECK, *ebenda* **93**, 458 [1960].

3) W. F. EDGELL, J. HUFF, J. THOMAS, H. LEHMANN, C. ANGELL und G. ASATO, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 1254 [1960].

4) H. STAMMREICH, K. KAWAI, Y. TAVARES, P. KRUMHOLZ, J. BEHMOIRAS und S. BRIL, *J. chem. Physics* **32**, 1482 [1960].

5) W. HIEBER und H. BEUTNER, *Z. Naturforsch.* **15b**, 323 [1960].

Tab. 1. CO- und NO-Valenzfrequenzen von Nitrosyltricarboxylferraten(-I)

Substanz	Lösung in Diäthylenglykol-dimethyläther [cm ⁻¹] Int. *)	Lösung in Aceton [cm ⁻¹] Int. *)
Na[Fe(CO) ₃ NO]·Dioxan	1983 m-s	1984 m-s
	1880 ss	1881 ss
	1658 sh } 1651 s }	1658 sh } 1651 s }
		1647 sh }
[Ni <i>o</i> -phen ₃][Fe(CO) ₃ NO] ₂	1984 m-s	1985 m-s
	1881 ss	1881 ss
	1657 sh } 1647 s }	1661 sh } 1654 s }
[Fe <i>o</i> -phen ₃][Fe(CO) ₃ NO] ₂	1984 m-s	1983 m-s
	1881 ss	1878 ss
	1651 sh } 1645 s }	1660 sh } 1651 s }
N(CH ₃) ₄ [Fe(CO) ₃ NO]	1984 m-s	1984 m-s
	1881 ss	1881 ss
	1658 sh } 1651 s }	1657 sh } 1651 s }
	1645 sh }	

*) s = stark, ss = sehr stark, m = mittel, sh = Schulter.

1650, 1643, 1634/cm in KBr; Na[Fe(CO)₃NO]·Dioxan: 1658 (sh), 1651 (sh), 1642, 1633/cm in Nujol). COTTON und Mitarbeiter⁶⁾ stellten bei Pentacyanonitrosylferrat Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O eine ähnliche Aufspaltung der NO-Absorption fest. Sie führen diesen Befund auf das Vorliegen von Ionen zurück, die sich — auf Grund verschiedener Umgebung im Kristall — unterscheiden lassen. Ein solcher Effekt könnte auch in unserem Falle für die Aufspaltung verantwortlich sein.

In Tab. 2 sind die CO- und NO-Valenzfrequenzen von Co(CO)₃NO⁷⁾ und [Fe(CO)₃NO]⁸⁾ sowie zum Vergleich die ν_{C-O} einiger anderer isosterer Typen aufgeführt. Aus näherungsweise ermittelten Kraftkonstanten wurde mit der von H. SIEBERT⁸⁾ angegebenen Beziehung der CO- und NO-Bindungsgrad (*N*) abgeschätzt. Für Ni(CO)₄, [Co(CO)₄]⁹⁾ und [Fe(CO)₄]²⁻ wurde N_{CO} aus den von L. H. JONES⁹⁾ und H. STAMMREICH⁴⁾ mitgeteilten Kraftkonstanten berechnet.

Die Ergebnisse zeigen, daß für die CO-Gruppe in Kobaltnitrosylcarbonyl und Nickeltetracarbonyl eine 2¹/₂-fach-Bindung anzunehmen ist. Wenn man bedenkt, daß hiernach den mesomeren Grenzformeln $M \leftarrow C \equiv \overset{\ominus}{O}$ und $M \rightleftharpoons C = \overset{\oplus}{O}$ etwa gleiches Gewicht zukommt und daß außerdem für beide Verbindungen gleiche M—C- und C—O-Abstände festgestellt wurden, so erscheint dieser Wert recht plausibel.

⁶⁾ F. A. COTTON, R. R. MONCHAMP, R. J. M. HENRY und R. C. YOUNG, J. inorg. nucl. Chem. 10, 28 [1959].

⁷⁾ W. F. EDGELL, Ch. MAGEE und G. GALLUP, J. Amer. chem. Soc. 78, 4185 [1956]; O. VOHLER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1957.

⁸⁾ Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 [1953]. Die Methode der Bestimmung des Bindungsgrades *N* nach SIEBERT besitzt den Vorteil, daß Ungenauigkeiten bei der Ermittlung der Kraftkonstanten nur eine geringe Rolle spielen; obwohl die angegebenen, wohl etwas zu großen Kraftkonstanten nur als grobe Näherungen anzusehen sind, dürfte daher der Fehler für *N* nicht mehr als ca. 10% betragen.

⁹⁾ J. chem. Physics 28, 1215 [1958].

Tab. 2. CO- und NO-Valenzfrequenzen, ungefähre Kraftkonstanten und Bindungsgrade isosterer Carbonylverbindungen

Molekül	ν_{C-O} [cm ⁻¹]	f_{CO} [mdyn/Å]	N_{CO}		ν_{N-O} [cm ⁻¹]	f_{NO} [mdyn/Å]	N_{NO}	
			a)	b)			a)	b)
Co(CO) ₃ NO	2109, 2047	~17.3	2.5 ₈	2.5 ₈	1825	~14.6	1.9 ₇	1.9 ₀
[Fe(CO) ₃ NO] [⊖]	1984, 1881	~14.8	2.2 ₆		1651	~12.0	1.6 ₈	
Ni(CO) ₄ ⁹⁾	2128, 2057	17.3	2.5 ₈	2.5 ₈				
[Co(CO) ₄] ^{⊖4)}	1918, 1883	13.22	2.0 ₆					
[Fe(CO) ₄] ^{2⊖}	1788	11.40	1.8 ₃					
C ₅ H ₅ Mn(CO) ₃ ¹⁰⁾	2035, 1953	~15.8	2.3 ₉					
[C ₅ H ₅ Cr(CO) ₃] [⊖]	1876, 1695	~12.5	1.9 ₇					
[C ₅ H ₅ V(CO) ₃] ^{2⊖}	1748, 1645	~11.4	1.8 ₃					

a) Fußn.⁸⁾ Gleichung (15); b) Fußn.⁸⁾ Gleichung (14).

Das Absinken des CO-Bindungsgrades bei den entsprechenden Carbonylmetallat-Anionen bestätigt die Vorstellung, daß mit steigender, formaler negativer Aufladung des Metallatoms verstärkte dative π -Bindungen vom Metall zum CO wirksam werden. Dabei resultiert für [Fe(CO)₄]^{2⊖} und [C₅H₅V(CO)₃]^{2⊖} sogar ein CO-Bindungsgrad < 2; demzufolge dürfte hier zur Beschreibung des Bindungszustandes neben $M \rightleftharpoons C = \bar{O}$ die Grenzstruktur $M \rightleftharpoons C - \bar{O} | \ominus$ in Betracht zu ziehen sein. Aus der Erniedrigung des NO-Bindungsgrades beim [Fe(CO)₃NO][⊖]-Anion geht hervor, daß zur Entlastung des Metallatoms auch die NO-Gruppe negative Ladung in antibindende π -Orbitale übernehmen kann. Die NO-Bindung läßt sich mit der im roten Roussinschen Salz¹¹⁾ vergleichen ($N_{NO} = 1.76$).

Entsprechend dem bei Carbonylmetallaten größeren Anteil mesomerer M...C-Mehrfachbindungen wurde in den Reihen Ni(CO)₄ → [Co(CO)₄][⊖] → [Fe(CO)₄]^{2⊖} und Fe(CO)₅ → [Mn(CO)₅][⊖] eine Verschiebung der M—C-Valenzschwingungen (sowie auch der δ_{M-C-O}) nach kürzeren Wellen beobachtet^{3,4)}. Ein Gang in der gleichen Richtung ist den Spektren der isosteren Verbindungen Co(CO)₃NO⁷⁾ und [Fe(CO)₃NO][⊖] — selbst ohne Zuordnung der im längerwelligen Infrarot auftretenden Banden — zu entnehmen (Tab. 3).

Tab. 3. IR-Absorptionsfrequenzen von Co(CO)₃NO und [Fe(CO)₃NO][⊖] im CsBr-Bereich

Co(CO) ₃ NO	596 m, 564 ss, 529 m, 481 s, 467 s, 441 s, 391, 309/cm (gasförmig)
Na[Fe(CO) ₃ NO]·Dioxan	660 ww, 632 s, 545 w(sh), 531 m—s, 517/cm w (fest in Nujol)

Gegenüber den angeführten, ionogen gebauten Nitrosyltricarboxylferraten ist das Quecksilber-, Salz¹²⁾ Hg(Fe(CO)₃NO)₂ eine typisch unpolare Verbindung und zeigt damit große Ähnlichkeit mit Kobaltcarbonylquecksilber, Hg(Co(CO)₄)₂. Abgesehen vom chemischen Verhalten dieser Verbindung, kommt der unpolare Charakter in der hier höheren Frequenzlage der CO- und NO-Valenzschwingungen eindeutig zum Ausdruck (ν_{C-O} : 2071, 2051, 2014, 2007, 1988/cm; ν_{N-O} : 1785, 1770/cm; Lösung in Cyclohexan). Eine eingehende Diskussion der Struktur von Hg(Fe(CO)₃NO)₂ soll an anderer Stelle erfolgen.

¹⁰⁾ R. D. FISCHER, Chem. Ber. 93, 165 [1960].

¹¹⁾ A. JAHN, Z. anorg. allg. Chem. 301, 301 [1959].

¹²⁾ W. HIEBER und H. BEUTNER, unveröffentlicht.

Experimentelles: Die IR-Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen Mod. 21 mit NaCl-, LiF- und CsBr-Optik aufgenommen. Die Vorbereitung der luftempfindlichen Substanzen erfolgte in Stickstoffatmosphäre.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. HIEBER bin ich für die Unterstützung mit Institutsmitteln zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dipl.-Chem. H. BEUTNER danke ich für die Überlassung der Substanzen.

HEINZ P. FRITZ

Spektroskopische Untersuchungen an organometallischen Verbindungen, IV¹⁾

Infrarot-Spektren von Komplexen einiger Allyl-Derivate

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 2. Dezember 1960)

*Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. Hieber zum 65. Geburtstag in
aufrichtiger Verehrung gewidmet*

Die Spektren von acht π -„en-yl“-Komplexen werden angegeben und diskutiert. Früher beschriebene Dien-Komplexe der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}Ni$ und $C_{11}H_{14}Pd$ konnten als $C_5H_5NiC_5H_7$ und $C_5H_5PdC_6H_9$ bestätigt werden.

Im $[C_3H_5PdCl]_2$ wurde erstmals ein π -Komplex beschrieben²⁾, in dem der Allylrest als π -Elektronen-Donor-Ligand fungiert. Vor kurzem wurde dann eine früher als Butadien-Komplex angesehene Verbindung $C_4H_7Co(CO)_3$ ³⁾ als Methylderivat des inzwischen ebenfalls dargestellten $C_3H_5Co(CO)_3$ ⁴⁾ erkannt⁵⁾. Des weiteren konnte bei einer Reihe von zum Teil cyclischen Olefin-Komplexen das Vorliegen einer „en-yl“-Struktur gesichert werden⁶⁾.

Ähnlich der Situation bei den Cyclopentadienylen erhebt sich hier die Frage nach der elektronischen Struktur der neuartigen Liganden; ob nämlich ein π -Allyl-Anion oder -Radikal anzunehmen ist. Man hätte zunächst mit 3 annähernd sp^2 -hybridisierten C-Atomen zu rechnen, deren drei π -Elektronen beim Radikal im Grundzustand nach der einfachen MO-Theorie das bindende Orbital doppelt und das nicht-bindende

¹⁾ III. Mitteil.: H. P. FRITZ, Y. HRISTIDU, H. HUMMEL und R. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. **15 b**, 419 [1960].

²⁾ J. SMIDT und W. HAFNER, Angew. Chem. **71**, 284 [1959], sowie R. HÜTTEL und J. KRATZER, Angew. Chem. **71**, 456 [1959], und I. I. MOISEJEW, E. A. FEDOROWSKAJA und JA. K. SYRKIN, J. anorg. Chem. (russ.) **4**, 2641 [1959].

³⁾ H. B. JONASSEN und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **80**, 2586 [1958].

⁴⁾ R. F. HECK und D. S. BRESLOW, J. Amer. chem. Soc. **82**, 750 [1960].

⁵⁾ D. W. MOORE, H. B. JONASSEN, T. B. JOYNER und A. J. BERTRAND, Chem. and Ind. **1960**, 1304.

⁶⁾ Die sinnvollste Nomenklatur dieses Verbindungstyps scheint das Vorsetzen eines π -vor die Bezeichnung des α,β -ungesättigten Radikals.