

## HEINZ P. FRITZ und CORNELIUS G. KREITER

Spektroskopische Untersuchungen an organometallischen Verbindungen, XIV<sup>1)</sup>Infrarot-Spektren von  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{PdCl}_2]_2$  und  $[\text{C}_2\text{D}_4\text{PdCl}_2]_2$ 

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 15. Januar 1963)

Die IR-Spektren von  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{PdCl}_2]_2$  und  $[\text{C}_2\text{D}_4\text{PdCl}_2]_2$  im Bereich von 4000 bis 260/cm werden angegeben und diskutiert. Auf Grund der Verschiebungsfaktoren der  $2\nu_{\text{CC}}$  vom  $\text{h}_4$ - zum  $\text{d}_4$ -Komplex ergeben sich Hinweise auf Hybridisierungsänderungen zwischen freiem und komplex gebundenem Olefin.

Das IR-Spektrum von komplex gebundenem Äthylen wurde bisher auf zwei verschiedene Weisen gedeutet. Während einerseits eine Frequenzzuordnung der Normalschwingungen des Äthylens versucht worden war, die sich stark an die Interpretation der Schwingungsspektren von Dreiring-Verbindungen anlehnt<sup>2)</sup>, wurde andererseits das Spektrum aus dem des freien Äthylens abgeleitet<sup>3,4)</sup>.

Durch Aufnahme des IR-Spektrums einer perdeuterierten Übergangsmetall-Äthylens-Verbindung sollten sich die Frequenzzuordnungen überprüfen lassen. Wir schlossen uns dabei der zweiten der erwähnten Methoden an und wählten als Komplex-Verbindung das leicht rein darstellbare  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{PdCl}_2]_2$  bzw. sein  $\text{d}_4$ -Homologes.

Bisher liegt noch keine vollständige Strukturanalyse des  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{PdCl}_2]_2$  vor, doch wurden die Abmessungen dieser Verbindung soweit ermittelt, daß zumindest die allgemeine Lage des Äthylens im Molekül gesichert ist<sup>5)</sup>. Die Unkenntnis aller Molekülabmessungen sowie des Raman-Spektrums läßt keine Normalkoordinaten-Analyse zu, so daß auch wir, wie die früheren Bearbeiter, Näherungsbetrachtungen anwenden müssen.

Zur Deutung der Schwingungen des komplex gebundenen Äthylens sei nur der Molekülausschnitt betrachtet, der vom Olefin und dem Palladiumatom gebildet wird. Er besitzt die lokale Symmetrie  $\text{C}_{2v}$ . 12 der 15 möglichen Normalschwingungen dieses Gebildes lassen sich direkt aus den entsprechenden Grundschwingungen des Äthylens der Symmetriegruppe  $\text{V}_h$  ableiten. Die drei verbleibenden sind unschwer als zwei Gerüstschwingungen des  $\text{PdC}_2$ -Dreirings und eine zusätzliche Deformationsschwingung des Äthylensliganden einzuordnen. Die Änderung der Schwingungsrassen des Äthylens durch die Symmetrierniedrigung bei der Komplexbildung ist aus der Korrelationstabelle, Tab. 1, ersichtlich.

1) XIII. Mitteil.: E. O. FISCHER, H. P. FRITZ, J. MANCHOT, E. PRIEBE und R. SCHNEIDER, Chem. Ber. **96**, 1418 [1963].

2) A. A. BABUSCHKIN, L. A. GRIBOW und A. D. GEL'MAN, J. anorg. Chem. [russ.] **4**, 1542 [1959]; C. A. **54**, 9399<sup>a</sup> [1960].

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

4) D. B. POWELL und N. SHEPPARD, Spectrochim. Acta [London] **13**, 69 [1958].

5) J. N. DEMPSEY und N. C. BAENZIGER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4984 [1955].

Tab. 1. Korrelationstabelle für freies und komplexes Äthylen [ $V_h - C_{2v}$ ]

$V_h$			$C_{2v}$			
Äthylen			Äthylen als Ligand			„PdC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> “
Rasse	Aktiv.	Zahl der Schwingg.	Rasse	Aktiv.	Zahl der Schwingg.	Zahl der Schwingg.
A <sub>g</sub>	p, ia	3	A <sub>1</sub>	p, M <sub>z</sub>	4	5
A <sub>u</sub>	vb, ia	1				
B <sub>1g</sub>	dp, ia	2	A <sub>2</sub>	dp, ia	3	3
B <sub>1u</sub>	vb, M <sub>z</sub>	1				
B <sub>2g</sub>	dp, ia	1	B <sub>1</sub>	dp, M <sub>x</sub>	3	4
B <sub>2u</sub>	vb, M <sub>y</sub>	2				
B <sub>3g</sub>	dp, ia	0	B <sub>2</sub>	dp, M <sub>y</sub>	2	3
B <sub>3u</sub>	vb, M <sub>x</sub>	2				

Aus Tab. 1 folgt, daß im IR-Spektrum des Äthylens im Komplex außer den 5 schon im freien Olefin IR-aktiven Normalschwingungen noch 4 weitere auftreten müssen. Tatsächlich lassen die IR-Spektren, Tab. 2, ohne weiteres 9 Banden erkennen, die nach Lage und Intensität den entsprechenden Normalfrequenzen des Äthylens zuzuweisen sind.

 Tab. 2. IR-Spektren von [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PdCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und [C<sub>2</sub>D<sub>4</sub>PdCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in cm<sup>-1</sup>

[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PdCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> PdCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PdCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> PdCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
3083 w	2278 sw	972 w	966 sw
3012 w	2188 w		939 sw
2922 w	2179 w	826 w	818 ss
2278 sw			772 s
2053 w	2064 w		765 m
1525 w	1587 w		729 w, br
1439 s		723 m, br	722 w, br
1422 m	1372 m	670 m	669 m
1305 sw		465 m	466 s
1256 w		450 m	450 s
1199 w		426 m	425 sh
1153 w, br			383 m
	1076 s	352 ss	343 ss
1028 sh	1067 m	347 ss	
1021 ss	1023 m	341 sh	
989 sw	978 sw	304 m	306 s
		299 m	298 sh
		272 } ss	270 s
		267 }	

Es bedeutet: sw sehr schwache, w schwache, m mittelstarke, s starke, ss sehr starke Absorption, sh eine Schulter und br breite Bandenform.

In Tab. 3 sind diese Normalfrequenzen von Äthylen und Äthylen-d<sub>4</sub><sup>6)</sup> den entsprechenden der beiden komplex gebundenen Moleküle gegenübergestellt. Die Frequenzbezeichnung erfolgt dabei nach HERZBERG<sup>6)</sup>.

Man sieht, daß bei der Komplexbildung Frequenzverschiebungen auftreten, die sich bei den normalen und den deuterierten Verbindungen entsprechen. Lediglich

<sup>6)</sup> G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, S. 326, van Nostrand, Princeton 1960.

Tab. 3. Zuordnung der infrarot-aktiven Normalfrequenzen von komplex gebundenem Äthylen in  $[C_2H_4PdCl_2]$  sowie Verschiebungsfaktoren  $\nu_{CC-H_4}/\nu_{CC-D_4}$ 

Rasse $[C_2v]$	Frequenz-Nr.	$C_2H_4$	$[PdC_2H_4]$	$C_2D_4$	$[PdC_2D_4]$	$\frac{C_2H_4}{C_2D_4}$	$\frac{[PdC_2H_4]}{[PdC_2D_4]}$
A <sub>1</sub>	$\nu_1$	3019	3012	2251	2188	1.35	1.35
	$\nu_2$	1623	1525	1515	1372	1.07	1.11
	$\nu_3$	1342	1422	981	1067	1.37	1.34
	$\nu_7$	949	1021	720	772	1.32	1.32
B <sub>1</sub>	$\nu_{11}$	2990	2922	2200	2179	1.35	1.34
	$\nu_{12}$	1444	1439	1078	1076	1.34	1.34
	$\nu_8$	943	1028	780	818	1.21	1.25
B <sub>2</sub>	$\nu_9$	3106	3083	2345	2278	1.33	1.35
	$\nu_{10}$	995	972	(740)	765	(1.35)	1.27

bei  $\nu_{10}$  findet sich keine Übereinstimmung, was jedoch an dem für  $C_2D_4$  unsicheren Wert für diese Schwingung liegen dürfte<sup>6)</sup>. Außerdem fallen die stärkeren Verschiebungen der Faktoren der  $CH_2$ -Nickschwingung  $\nu_8$  und der  $CC$ -Valenzfrequenz  $\nu_2$  auf. Letztere zeigt auch bei Propen und  $K[C_3H_6PtCl_3] \cdot H_2O$ <sup>7)</sup> ähnliches Verhalten.

Nimmt man nun an, daß in den Äthylen-Komplexen die 4 H-Atome nicht mehr in der Ebene der Kohlenstoffatome liegen, so sollte damit eine Änderung der Hybridisierung an den C-Atomen verbunden sein. Diese aber dürfte „in Richtung“ der  $sp^3$ -Hybridisierung eintreten. Bestimmt man nun die Verschiebungsfaktoren der  $CC$ -Bindungen im Olefin, Komplex oder Alkan, so ergibt sich das in Tab. 4 dargestellte Schema.

Tab. 4. Verschiebungsfaktoren von  $\nu_{CC}$ 

Hybridisierungsgrad	Acetylen	Äthylen	Äthan	$[PdC_2H_4]$	Cyclopropan	Äthylenoxyd	Propen	Propan	$[PtC_3H_6]$
sp	1.12								
$sp^2$		1.07					1.04		
				1.11					1.07
$sp^3$			1.17		1.24	1.25		1.21	
Lit.	8)	6)	9)		10)	11)	7)	1.22*)	12)

\*) Werte für asymmetrische bzw. symmetrische  $CC$ -Valenzfrequenzen.

Aus dem Vergleich der Faktoren von Acetylen, Äthylen und Äthan erkennt man, daß der Verschiebungsfaktor nicht so sehr von dem prozentualen Massenzuwachs der  $CH_n$ -Gruppen ( $n = 1, 2, 3$ ) bei der Deuterierung abhängt — eine solche Abhängigkeit ließe eine stetige Zunahme vom Acetylen zum Äthan hin erwarten —, sondern vielmehr die Symmetrieverhältnisse bzw. die Hybridisierung eine beherrschende Rolle spielen. Die für die komplex gebundenen Olefine bestimmten Werte liegen nun tatsächlich so, daß sie sich denen der entsprechenden Alkane nähern. Darin

7) D. M. ADAMS und J. CHATT, J. chem. Soc. [London] 1962, 2821.

8) I. c.<sup>6)</sup>, S. 292.

9) I. c.<sup>6)</sup>, S. 344.

10) R. C. LORD und A. W. BAKER, J. chem. Physics 23, 1636 [1955].

11) R. C. LORD und B. NOLIN, J. chem. Physics 24, 656 [1956].

12) H. L. MCMURRY und V. THORNTON, J. chem. Physics 19, 1014 [1951].

sehen wir einen starken Hinweis darauf, daß die komplexe Bindung bei den Olefinen eine gewisse Hybridisierungsänderung an den unmittelbar beteiligten C-Atomen verursacht. Diese Änderung zahlenmäßig ausdrücken zu wollen, scheint jedoch nicht sinnvoll. Bei Dreiringen tritt, wie die Faktoren von Cyclopropan und Äthylenoxyd zeigen, ein zusätzlicher, die Verschiebung vergrößernder Effekt auf, dessen Größe kaum festzulegen ist. Somit kann nur qualitativ ausgesagt werden, daß sich die H-Atome in einer nicht die beiden C-Atome enthaltenden und sicherlich vom Zentralmetall weg verschobenen Ebene aufhalten dürften.

Weiterhin folgt aus den Verschiebungsfaktoren, daß die um 1500/cm in den IR-Spektren von sämtlichen bislang untersuchten Äthylenkomplexen beobachtete Bande<sup>13)</sup>, die schon früher der CC-Valenzschwingung zugeordnet wurde<sup>3,4)</sup>, tatsächlich auf diese Weise richtig gedeutet wird.

Von den im Bereich des CsBr-Prismas gefundenen Absorptionen sprechen wir die bei 426/cm als die  $A_1$ -Gerüstschwingung des  $PdC_2H_4$ -Systems an, die bei 450/cm als die entsprechende der Rasse  $B_1$ . Da Pd—Cl-Schwingungen in  $[PdCl_2]_x$  und  $K_2[PdCl_4]$  bei etwa 350 bzw. 330/cm auftreten, werden die Banden des  $[C_2H_4PdCl_2]_2$  um 350 und 300/cm Pd—Cl-Valenz- bzw. Pd—Cl-Deformationsschwingungen, die sehr breite Absorption um 270/cm ihrer Struktur nach Pd—Cl—Pd-Brückenschwingungen des  $[C_2H_4PdCl_2]_2$  zugeordnet.

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir für die freundliche Unterstützung und sein großes Interesse an dieser Arbeit, besonders jedoch für die Überlassung der Spektrometer. Das IR-Gerät wurde von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, das NMR-Gerät vom BUNDESMINISTERIUM FÜR ATOMKERNENERGIE zur Verfügung gestellt, wofür verbindlich gedankt sei.

Der DR. KARL-MERCK-STIFTUNG danken wir für die Gewährung eines Stipendiums für einen von uns (C. G. K.), Fräulein A. BÜHLER und Fräulein H. HUMMEL für ihre Mithilfe bei der Aufnahme der Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer, Mod. 21, mit LiF-, NaCl- und CsBr-Prismen aufgenommen. Alle Messungen erfolgten an Nujol/Hostaflon-Suspensionen, die Eichung des Gerätes mittels Banden von Wasser,  $CO_2$  und Ammoniak. Die Frequenzangaben enthalten keine Vakuumkorrektur.

*Darstellung von  $[C_2H_4PdCl_2]_2$ :* Nach KHARASCH und Mitarbb.<sup>14)</sup> wurden 0.4 g  $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$  in 15 ccm absol. Toluol gelöst, und durch die filtrierte Lösung 30 Min. lang ein mäßiger Äthylenstrom geleitet. Der Komplex fiel rasch als gelbes Pulver von großer Reinheit aus, das auf einer Fritte gesammelt, mit mittelsiedendem Petroläther ausgewaschen und anschließend i. Hochvak. getrocknet wurde.

Die *Darstellung von  $[C_2D_4PdCl_2]_2$*  erfolgte analog. Das Äthylen- $d_4$  wurde nach L. C. LEITCH und A. T. MORSE<sup>15)</sup>, ausgehend von 99.8—99.9-proz.  $D_2O$ , über  $C_2D_2$ ,  $C_2D_4Br_2$  und Halogenabspaltung dargestellt. Das Zwischenprodukt 1.2-Dibrom-äthan- $d_4$  wurde mittels Protonenresonanz-Messung auf Verunreinigung durch teilhydrierte Analoga untersucht. Die hierbei bestimmte Protonenverunreinigung betrug maximal 0.2%. IR-spektroskopisch fanden sich gleichfalls nur minimale Verunreinigungen an Protonen.

<sup>13)</sup> H. P. FRITZ, Vortrag 6. Int. Konf. Koordinationsverbindungen, S. 238, Detroit 1961, Proceedings.

<sup>14)</sup> M. S. KHARASCH, R. C. SEILER und R. F. MAYO, J. Amer. chem. Soc. **60**, 882 [1938].

<sup>15)</sup> Canad. J. Chem. **30**, 924 [1952].