

Alkynylverbindungen von Übergangsmetallen, XXXIV¹⁾

IR-Spektroskopische Untersuchungen von Tetrakis(alkynyl)-manganaten(II)

Reinhard Nast* und Hans-Peter Müller

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 13. Juni 1977

Alkynyl Compounds of Transition Metals, XXXIV¹⁾

IR Spectroscopic Investigations of Tetrakis(alkynyl)manganates(II)

The quite low $\nu_{C\equiv C}$ frequencies of $[\text{Mn}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]^{2-}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$) demonstrate a predominantly electrostatic interaction between the alkynyl ligands and the high spin Mn^{2+} in these complexes.

Die vor 20 Jahren erstmals beschriebenen, rosafarbenen Alkynylmanganate(II) des Typs $[\text{Mn}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]^{2-}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$) zeigen den Paramagnetismus des freien Mn^{II} -Ions und wurden deshalb als tetraedrische Anlagerungskomplexe mit vorwiegend elektrostatischer Fixierung der Liganden angesprochen²⁾. Die Gültigkeit dieser Vorstellung läßt sich molekülspektroskopisch überprüfen, da die Lage der $\nu_{C\equiv C}$ -Schwingungen von Alkynylverbindungen mit identischem R wesentlich von der Art der Metall-Kohlenstoff-Bindungen abhängt. Es wurden deshalb die IR-Spektren dieser Komplexe aufgenommen und die gefundenen $\nu_{C\equiv C}$ -Frequenzen mit denen der früher dargestellten Tetrakis(alkynyl)metallate $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]$ ³⁾ und $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CH})_4]$ ⁴⁾ einerseits und der vorwiegend salzartigen Acetylide $\text{NaC}\equiv\text{CR}$ ⁵⁾ sowie der freien Alkine $\text{HC}\equiv\text{CR}$ andererseits verglichen (Tab.).

Frühere Untersuchungen an Alkaliacetyliden $\text{MC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3, o\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CM}$)^{5,6)} haben wachsende $\nu_{C\equiv C}$ -Frequenzen in der Reihe $\text{CsC}_2\text{R} < \text{RbC}_2\text{R} < \text{KC}_2\text{R} < \text{NaC}_2\text{R} < \text{LiC}_2\text{R} < \text{HC}_2\text{R}$ ergeben. Diese Befunde lassen sich mit der Annahme deuten, daß im ungestörten Acetylid-Ion $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ das energetisch höchste, mit dem „einsamen“ Elektronenpaar besiedelte σ -Molekülorbital schwach antbindenden Charakter besitzt. Eine zunehmende Beanspruchung dieses Elektronenpaares durch eine sich verstärkende σ -Bindung $\text{M}-\text{C}\equiv$ muß dann zur Erhöhung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungsordnung und damit zum beobachteten $\nu_{C\equiv C}$ -Frequenzanstieg führen⁶⁾. Verfügt M jedoch über gefüllte d-Orbitale geeigneter Symmetrie, so können hieraus π -Rückbindungen in leere π^* -Orbitale der Alkynyl-Liganden erfolgen, was gegenläufig eine $\nu_{C\equiv C}$ -Frequenzerniedrigung verursachen muß. Die im Vergleich zu den freien Alkinen niedrigen $\nu_{C\equiv C}$ -Schwingungen des

¹⁾ XXXIII. Mitteil.: R. Nast und V. Pank, J. Organomet. Chem. **129**, 265 (1977).

²⁾ R. Nast und H. Griesshammer, Chem. Ber. **90**, 1315 (1957).

³⁾ R. Nast und H. Kasperl, Z. Anorg. Allg. Chem. **295**, 227 (1958).

⁴⁾ R. Nast und R. Müller, Chem. Ber. **91**, 2861 (1958).

⁵⁾ R. Nast und J. Gremm, Z. Anorg. Allg. Chem. **325**, 62 (1963).

⁶⁾ R. Nast, G. Wallenwein und M. Ohlinger, Chem. Ber. **102**, 435 (1969).

tetraedrischen $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4]^{2-}$ und besonders der diamagnetischen planaren $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{R})_4]^{2-}$ -Ionen (Tab.) sind so verständlich.

IR-aktive $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen (cm^{-1}) in $[\text{M}(\text{C}_2\text{R})_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$), NaC_2R und HC_2R

Substanz	R =	H	C_6H_5	CH_3
$\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{R})_4]$	1915 m	(3250 st, br) ^{a)}		
$\text{K}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{R})_4]$				2073 st
$\text{Ba}[\text{Mn}(\text{C}_2\text{R})_4]$	1911 m	(3230 st)	2048 st	
$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{C}_2\text{R})_4]$ ⁷⁾	1923 st	(3250 st, br)	2062 st	2089 st
$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{R})_4]$ ⁷⁾	1942 m	(3250 st)	—	—
NaC_2R ⁵⁾	1867 m	(3225)	2018 s	2032 m
HC_2R	1974	(3287)	2118 (3291)	2142 (3334)

^{a)} Wellenzahlen in (): $\nu\equiv\text{CH}$. st = stark, m = mittel, s = schwach, br = breit.

Ein Vergleich der $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen zeigt nun, daß die der Mn^{II} -Komplexe zwar über denen der salzartigen Acetylide NaC_2R liegen, jedoch deutlich kleiner sind als die der anderen Tetrakis(alkinyl)metallate(II). Wegen der erheblichen Stabilität der high-spin-Konfiguration d^5 kommen π -Rückbindungen in den Mn^{II} -Komplexen nicht in Betracht, so daß deren niedrige $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenzen nur durch überwiegend elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Mn^{II} und den Alkinylliganden zu deuten sind. Die IR-spektroskopischen Befunde stützen somit die früheren Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse in den $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{R})_4]^{2-}$ -Ionen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Tetrakis(alkinyl)manganate(II) wurden nach früheren Angaben²⁾ dargestellt. Alle ihre dort mitgeteilten Eigenschaften und Analysenwerte wurden bestätigt. Wegen ihrer extremen Sauerstoffempfindlichkeit wurden ausschließlich Nujol-Suspensionen der frisch dargestellten Komplexe zur IR-Messung benutzt, wobei die Meßproben unter trockenem, sauerstofffreiem N_2 in einer „dry-box“ vorbereitet wurden. Aufnahmegerät: Perkin-Elmer-Infrarot-Gitterspektrophotometer, Modell 337 (Meßgenauigkeit $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$).

⁷⁾ Noch unveröffentlichte Messungen von R. Nast und J. Gremm.