

Preliminary communication

Reaktionen an komplexgebundenen Liganden

V.★ Systematische Synthese von N₂-Komplexen:

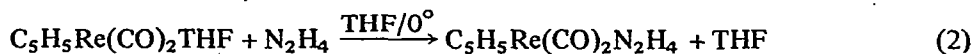
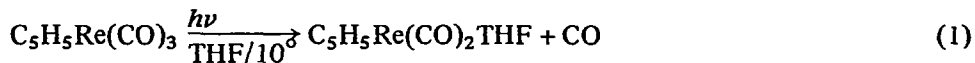
Die Oxidation von C₅H₅Re(CO)₂N₂H₄ zu C₅H₅Re(CO)₂N₂

D. SELLMANN

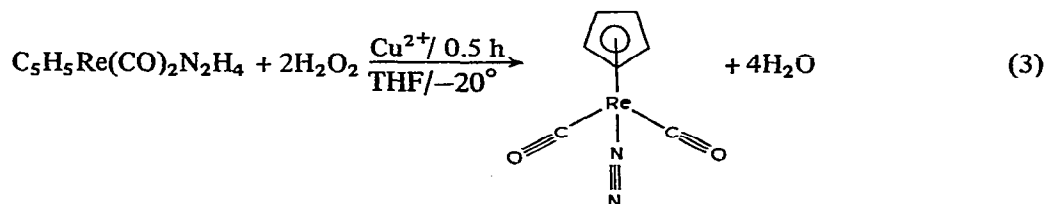
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 21. Januar 1972)

Für das Studium der N₂-Fixierung und der damit zusammenhängenden Probleme, wie z.B. der nachfolgenden N₂-Reduktion, ist es von Bedeutung, eine gezielte Synthese von N₂-Komplexen zu kennen. Insbesondere eine einfache Darstellungsmethode, die auf möglichst viele Metalle anwendbar ist, verdient dabei besonderes Interesse. Kürzlich ist es gelungen, durch die Oxidation von C₅H₅Mn(CO)₂N₂H₄ zu C₅H₅Mn(CO)₂N₂ zum ersten Mal gezielt einen N₂-Komplex aus dem entsprechenden Hydrazinderivat zu synthetisieren¹. Die einfache Oxidationsmethode mit H₂O₂/Cu²⁺ wurde nunmehr auf das nach den Gln. (1) und (2) erstmals dargestellte C₅H₅Re(CO)₂N₂H₄ angewendet.



Gemäss Gl. (3) ist es dabei gelungen, C₅H₅Re(CO)₂N₂H₄ in den neuen N₂-Komplex



π-Cyclopentadienyl-dicarbonyl-distickstoff-rhenium(I) zu überführen.

★IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Nach Abziehen des Lösungsmittels Tetrahydrofuran sublimiert $C_5H_5Re(CO)_2N_2$ bei Raumtemperatur ($\approx 10^{-3}$ mm) in 30% Ausbeute zu gelblichen Kristallen. Diese sind luftstabil, lassen sich resublimieren, schmelzen bei 98° unter Zersetzung und lösen sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Ihre Zusammensetzung und Struktur wurden durch Elementaranalysen, IR-, 1H -KMR- und Massenspektren gesichert.

Das IR-Spektrum von $C_5H_5Re(CO)_2N_2$, gelöst in Hexan, weist drei charakteristische, sehr starke und annähernd gleichintensive Banden bei 2141 ($\nu(N_2)$), 1970 ($\nu(CO), A_1$) und 1915 cm^{-1} ($\nu(CO), B_1$) auf, die in KBr nach 2138, 1958 und 1880 cm^{-1} verschoben sind.

Die Darstellungsweise sowie die äusserst intensive $\nu(N\equiv N)$ -Bande lassen auch bei diesem N_2 -Komplex auf eine 'end-on'-Bindung des N_2 -Liganden an das Zentralmetall schliessen.

Im 1H -KMR-Spektrum (Aceton- d_6) treten die C_5H_5 -Protonen als scharfes Singulett bei τ 4.44 auf, das verglichen mit dem Signal von $C_5H_5Re(CO)_3$ um 9.5 Hz nach höherem Feld verschoben ist. Im Massenspektrum (50 eV) erscheint das Molekül-Ion bei m/e 336(334). $C_5H_5Re(CO)_2N_2$ besitzt das gleiche Zerfallsverhalten wie $C_5H_5Re(CO)_3$, jedoch ist das Intensitätsverhältnis der bei m/e 336(334), 308(306), 280(278) und 252(250) auftretenden Ionen für beide Komplexe verschieden.

Wie bei $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ weisen die spektroskopischen Daten von $C_5H_5Re(CO)_2N_2$ ebenfalls darauf hin, dass N_2 durchaus ein stärkerer Ligand als CO sein kann, vorausgesetzt, man betrachtet die Summe von σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeit. Es hat zwar nicht an Versuchen gefehlt, σ - und π -Anteile der Metall-N-Bindung zu trennen, aber auch die z.B. aus IR-Intensitätsmessungen abgeleiteten Schlüsse beruhen wahrscheinlich auf zu vielen unbeweisbaren Voraussetzungen². Im vorliegenden Fall deuten nicht allein die Schwächung der CO-Frequenzen bzw. das Absinken der nach Ref. 3 ermittelten Kraftkonstanten k und k_i , die für $C_5H_5Re(CO)_3$ 15.61 und 0.49, für $C_5H_5Re(CO)_2N_2$ jedoch 15.24 und 0.43 mdyne/Å betragen, auf eine durch den N_2 -Liganden erhöhte Elektronendichte am Zentralmetall hin. Besonders die zwar geringe, aber signifikante chemische Verschiebung der C_5H_5 -Protonen zu höheren Feldern machen diesen Effekt wahrscheinlich.

Ob zwischen den N_2 - und A_1 -CO-Schwingungen eine nennenswerte Kopplung vorliegt, sollen Untersuchungen mit ^{15}N -Stickstoff klären.

DANK

Zu Dank verpflichtet bin ich Herrn Prof. Dr. H.P. Fritz für die grosszügige Förderung dieser Untersuchung und Herrn Doz. Dr. J. Müller für die Aufnahme der Massenspektren.

LITERATUR

- 1 D. Sellmann, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 1017; *Angew. Chem., Intern. Ed.*, 10 (1971) 919.
 - 2 D.J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2399.
 - 3 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- J. Organometal. Chem.*, 36 (1972)