

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN METALLOORGANISCHEN VERBINDUNGEN

XXXVIII*. INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN DICYCLOPENTADIENYLBERYLLIUM

H. P. FRITZ UND D. SELLMANN

Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule München, Arcisstrasse 21 (Deutschland)

(Eingegangen den 2. November 1965)

I. EINLEITUNG

Über die Struktur des früher dargestellten Dicyclopentadienylberylliums², $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, bestanden bislang noch immer Unklarheiten. Für den kristallinen Zustand wurde aus einem Debyeogramm auf eine ferrocenartige Struktur mit Symmetriezentrum geschlossen³. Gelöst weist das Molekül jedoch Dipolmomente von 2.24 ± 0.09 D in C_6H_{12} bzw. 2.46 ± 0.06 D in C_6H_6 auf⁴. Elektronenbeugungsaufnahmen am gasförmigen $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ergaben für das Molekül eine Struktur der Symmetrie C_{5v} , bei der das Be-Atom unsymmetrisch zwischen zwei parallelstehenden pentagonal symmetrischen Cyclopentadienylringen liegt⁵. Eine Deutung des Dipolmomentes in gelöstem Zustand wurde dadurch nahegelegt, seine Herkunft jedoch nicht endgültig bewiesen.

Es erschien daher lohnend durch Aufnahme des gesamten IR-Spektrums zwischen 33 und 4000 cm^{-1} weiteren Aufschluss über den Bau des Moleküls zu erhalten.

II. SYMMETRIEÜBERLEGUNGEN

Für ein dem Ferrocen analog gebautes Molekül sind 10 IR-aktive Normalschwingungen, N.S., zu erwarten. Eine solche Struktur könnte jedoch kaum das in Lösung beobachtete Dipolmoment erklären. Dies lässt sich am einfachsten anhand einer der folgenden drei Strukturen deuten. (1) Das Zentralatom liegt zwischen zwei zueinander geneigten Ringen, wie etwa im Dicyclopentadienylblei oder -zinn. (2) Das Zentralatom ist kovalent an einen pentagonal symmetrischen C_5H_5 -Ring und an ein Cyclopentadienylsystem, in dem es nach der Art der klassischen Metallorganyle ein Methylgruppenproton ersetzt, gebunden. (3) Das Zentralatom liegt unsymmetrisch auf der Verbindungsachse zweier parallel zueinander angeordneter C_5H_5 -Ringe. Ionische Strukturen sind wegen der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Komplexes auszuschliessen.

Den erwähnten Strukturen¹⁻³ kommen die Symmetrien C_{2v} , C_{1h} und C_{5v} zu.

* XXXVII. Mitteilung, siehe Ref. 1.

Nach den spektroskopischen Auswahlregeln sind für sie dann 44, 57 bzw. 19 IR-aktive N.S. zu erwarten. Dabei ist allerdings einschränkend zu bemerken, dass die nach (1) zu fordernden 44 N.S. häufig nicht beobachtet werden. Vielmehr finden sich für die gewinkelt gebauten Dicyclopentadienyle des Zinns und Bleis ebenso bandenarme Spektren (7 Ligandennormalschwingungen) wie für Ferrocen, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ⁶. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Ligandenschwingungen offenbar nicht miteinander koppeln und so das IR-Spektrum derartiger Verbindungen einfach als Überlagerung der Teilspektren eines C_5H_5 -Ringes und des Dreimassenmodells R-M-R erscheint. Beobachtungen dieser Art rechtfertigen häufig die Anwendung der Methode der lokalen Symmetrie.

III. EXPERIMENTELLER TEIL

$\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurde nach bekannter Vorschrift² durch Umsetzen von BeCl_2 mit NaC_5H_5 in Äther dargestellt. Die sehr hydrolyse- und oxydationsempfindliche Substanz wurde mit einem Spektralphotometer IR 11/12 der Firma Beckman Instruments im Bereich von 33–4000 cm^{-1} vermessen.

Die polykristallinen Proben wurden als Nujol- und Hostafion-Aufschlammungen, die gelöst in Benzol und Cyclohexan untersucht. Als Küvettenfenstermaterial für den fernen IR-Bereich diente Niederdruckpolyäthylen (Trespalen U). Das Gerät wurde mit trockener Luft ständig gespült. Tabelle 1 bringt die beobachteten IR-Spektren in beiden Aggregatzuständen.

TABELLE 1

IR-SPEKTRUM DES $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ IN POLYKRISTALLINEM UND GELÖSTEM ZUSTAND IN cm^{-1}

$\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Nujol, Hostafion		$\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in C_6H_6 , C_6H_{12}	
110 w, br	1018 ss	95 w, br	1075 w
204 m	1075 w	175 m-s	1110 w
310 m	1108 sw	310 m	1125 m
386 sw	1124 m	388 w	1431 m
422 w	1380 sw	665 sw	1605 m
662 m	1434 m	740 ss	1740 w
740 ss	1608 w	775 s	3090 s, br.
772 m-s	1678 w	834 m	
832 s	1737 w-m	871 m-s	
868 ss	1827 sw	973 ss	
965 ss	3090 ss, br.	1019 ss	

IV. DISKUSSION DER SPEKTREN UND FREQUENZUORDNUNG

Wie sich aus Tabelle 1 völlig eindeutig ergibt, sind im IR-Spektrum des $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ auf keinen Fall einerseits 44 oder 57 oder andererseits nur 7 Banden nach Lage und Intensität als Normalschwingungen zuzuordnen. Die allein im Spektrum des polykristallinen Feststoffes, nicht aber in Lösung bei 422, 1678 und 1827 cm^{-1} mit nur geringer Intensität auftretenden Banden dürften wohl Kombinationen von N.S. oder an sich IR-inaktive Schwingungen des Moleküls sein, die im Kristall schwach erlaubt werden.

Unter der starken, breiten Absorption bei 3090 cm^{-1} liegen drei weitere Banden bei 2917 , 2930 und 2965 cm^{-1} , die bislang nur durch die Dampfmessung ermittelt werden konnten. Die im Kristall und in Lösung bei 665 , 1605 und 1740 cm^{-1} erscheinenden Banden stellen sicherlich Kombinationsschwingungen der bei ungefähr 1434 , 868 , 832 und 772 cm^{-1} beobachteten N.S. dar. Es gelingt bei Berücksichtigung obiger Überlegungen absolut zwanglos, gerade die 19 nach Symmetrie C_{5v} zu erwartenden N.S. eindeutig zuzuweisen. Wie allgemein bei der Analyse der Spektren von Metall-dicyclopentadienylen kann man die N.S. der beiden Ringliganden und die inneren Schwingungen des Dreimassensystems Ring-Metall-Ring voneinander trennen. Allerdings erscheint hierbei erstmalig in dieser Verbindungsklasse, wegen der geringen Masse des Be-Atoms, eine der inneren N.S. mit hoher Frequenz im Bereich der Ligandenbanden. Man erkennt ferner, dass sich die Ligandenschwingungen jeweils im Vergleich etwa zum Ferrocen-Spektrum verdoppelt haben, wie es auch für zwei, vom Zentralatom verschieden weit entfernte Ringe durchaus zu erwarten ist.

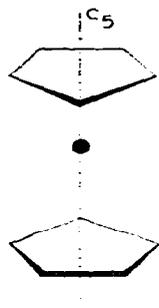


Fig. 1.

Die spektralen Erwartungen für $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ nach C_{5v} (Fig. 1) sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die insgesamt 9 inneren Schwingungen lassen sich zweckmässigerweise aus einem Dreimassenmodell ableiten, für das die Ringe als starre Scheiben eingesetzt werden. Nach Tabelle 2 kann man also 5 innere und 14 Ligandenschwingungen erwarten, die zum Teil entartet sind.

Während die Zuordnung der Ligandenschwingungen – 4 CC- und 10 CH-Schwingungen – auf Grund der Erfahrungen an zahlreichen anderen Cyclopentadienyl-Komplexen ohne weiteres möglich ist, verdient die Frequenzzuordnung der inneren

TABELLE 2

SPEKTRALE ERWARTUNGEN FÜR $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ NACH C_{5v}

C_{5v}	$\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$2 \times \text{C}_5\text{H}_5$	$2 \times \text{C}_5$	$2 \times \text{CH}$	$\text{Be}(\text{Ring})_2$	Aktiv
A_1	8	6	$2(\omega)$	$4(2\nu, 2\gamma)$	2(Valenz)	p, a
A_2	3	2	—	$2(2\delta)$	1(Torsion)	v, ia
E_1	11	8	$2(\omega)$	$6(2\nu, 2\delta, 2\gamma)$	$\left\{ \begin{array}{l} 2(\text{Ring-Kipp}) \\ 1(\text{R-M-R-Def.}) \end{array} \right.$	dp, a
E_2	12	12	$6(2\omega, 2J, 2I)$	$6(2\nu, 2\delta, 2\gamma)$	—	p, ia

Schwingungen besondere Erwähnung, da sie auch die asymmetrische Anordnung des Be-Atoms beweist. Im folgenden wie auch in Tabelle 3 soll R_1 den dem Be-Atom nächstehenden, R_2 den entfernteren C_5H_5 -Ring bezeichnen. Die Wellenzahlwerte in Klammern entsprechen dem gelösten Zustand.

Wegen der zu erwartenden, niederen Frequenzlage kann die Bande bei 95 (110) cm^{-1} eindeutig der R_1 -Be- R_2 -Deformation zugewiesen werden. Die beiden Valenzschwingungen sollten in diesem "unsymmetrischen" Molekül erheblich unterschiedliche Frequenzen besitzen, im übrigen aber, da sie der gleichen Symmetrieklasse A_1 angehören, merklich gekoppelt sein. Ein Vergleich mit den IR-Spektren einer grossen Zahl von Dicyclopentadienylen zeigt nun, dass die starke Bande bei 973 (965) cm^{-1} sonst nie beobachtet wird. Eine Frequenzabschätzung anhand der harmonischen Oszillatorbeziehung unter Verwendung plausibler Kraftkonstantenwerte ergibt eine Frequenz um 1000 cm^{-1} für eine normal starke metallorganische Bindung. Die Bande wird daher der überwiegend als Be- R_1 -Valenzschwingung anzusehenden Absorption zugewiesen. Da die Bande bei 175 (204) cm^{-1} für eine Ring-Kipp-Schwingung viel zu tief liegt, bleibt für die Be- R_2 -Valenzfrequenz nur dieser Wert im Spektrum verfügbar. Geht man vom festen zum gelösten Zustand über, so beobachtet man für diese Be-R-Banden wie für ein gekoppeltes System zu fordern ist, eine Frequenzverschiebung auf einen "Mittelwert" hin, der bei gleichen Bindungslängen und -stärken im R_1 -Be- R_2 -Modell erreicht würde. Somit ergibt sich eine Bestätigung der beiden Zuordnungen. Bei dem homologen $Be(C_5H_4CH_3)_2$ erscheinen bei fast den gleichen Frequenzen Banden ähnlicher Struktur. Im Gegensatz zum Ferrocen, wird man diese Valenzfrequenzen weniger als Metall-Ring-, als vielmehr als Be-C-Frequenzen ansehen müssen.

Da die C_5H_5 -Ringe bei so tiefen Frequenzen keine eigenen N.S. aufweisen, sind

TABELLE 3

FREQUENZUORDNUNG FÜR $Be(C_5H_5)_2$ NACH C_{3v}

$Be(C_5H_5)_2$ fest	Ungef. Schwingungsform	Rasse	$Be(C_5H_5)_2$ gelöst
110 w, br	R_1 -Be- R_2 -Deformation	E_1	95 w, br
204 m	R_2 -Be-Valenz	A_1	175 m-s
310 m	Ring-Kipp (R_2 , R_1)	E_1	310 m
380 sw			388 w
422 w	$1434 - 1018 = 416$		
662 m	$1434 - 772 = 662$		665 w
740 ss	γ -CH (R_2 , R_1)	A_1	740 ss
772 m-s			775 s
832 s	ω -CC (R_1 , R_2)	A_1	834 m
868 ss	R_1 -Be-Valenz	A_1	871 m-s
965 ss			973 ss
1018 ss	δ -CH (R_2 , R_1)	E_1	1019 ss
1075 w			1075 w
1108 w	γ -CH (R_2 , R_1)	E_1	1110 w
1124 m			1125 m
1370 sw	ω -CC (R_2 , R_1)	E_1	1385 w?
1434 m			1431 m
1608 w	$772 \div 832 = 1604$		1605 w-m
1687 w	$662 \div 1018 = 1680$		
1737 w-m	$772 \div 965 = 1737$		1740 w
1827 sw	$868 \div 965 = 1833$		
3090 s, br	\ddagger CH-Valenz	A_1, E_1	3090 s, br

die Banden bei 310 (310) und 388 (386) cm^{-1} den beiden Ring-Kipp-Schwingungen zuzuweisen. Dass diese N.S. höher als die eine Valenzfrequenz liegt, wird auch bei den meisten anderen Metall-dicyclopentadienylen, wie etwa $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ usw., beobachtet.

Somit ergibt sich aus dem IR-Spektrum des $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ die in Tabelle 3 gebrachte Frequenzzuordnung, die für das Molekül die im gelösten und festen Zustand aus der Elektronenbeugungsaufnahme der gasförmigen Substanz gefolgerte "unsymmetrische sandwich"-Struktur ausweist.

DANK

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir für die Überlassung von Institutsmitteln, der Stiftung Volkswagenwerk für die grosszügige Bewilligung des Infrarotspektrometers und Frl. E. ABART für ihre Hilfe bei der Aufnahme der Spektren.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird das IR-Spektrum des $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ im polykristallinen und gelösten Zustand im Bereich von 33–4000 cm^{-1} angegeben und zugeordnet. Analog zum Ergebnis der Elektronenbeugungsuntersuchungen findet sich eine "sandwich"-Struktur mit asymmetrisch angeordnetem Berylliumatom.

SUMMARY

The infrared spectrum of $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in polycrystalline and dissolved state is reported in the range of 33 to 4000 cm^{-1} and assigned. In accordance with the result of an electron diffraction study a sandwich-type structure with asymmetrically placed Be atom is found.

LITERATUR

- 1 H. P. FRITZ, B. GOLLA UND H. J. KELLER, *Z. Naturforsch.*, im Erscheinen.
- 2 E. O. FISCHER UND H. P. HOFMANN, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 482.
- 3 R. SCHNEIDER UND E. O. FISCHER, *Naturwissenschaften*, 50 (1963) 349.
- 4 E. O. FISCHER UND S. SCHREINER, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 938.
- 5 A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN UND A. HAALAND, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 3434.
- 6 H. P. FRITZ, *Advan. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 239.