

ÜBER ABSORPTIONSSPEKTREN UND KONSTITUTION VON ORGANOMETALL- π -KOMPLEXEN

I. METALLKOMPLEXE MIT DUROCHINON, CYCLOPENTADIENONEN UND VERWANDTEN LIGANDEN

G. N. SCHRAUZER* UND G. KRATEL

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, (Deutschland)

(Eingegangen den 21. März 1964)

A. PROBLEMSTELLUNG

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Absorptionsspektren von Übergangsmetall- π -Komplexen berichteten wir über Chinonkomplexe des Nickels¹, Kobalts², Rhodiums und Iridiums³. In dieser und in nachfolgenden Veröffentlichungen teilen wir Ergebnisse über Messungen an Komplexen mit anderen Liganden mit. Wir werden dabei die beobachteten Elektronenübergänge qualitativ im Rahmen der einfachen Molecular Orbital Theorie zuordnen. Obwohl die halbempirische oder auch weitgehend nichtempirische Berechnung der Übergangsenergien mit Hilfe der hierfür bekannten Verfahren grundsätzlich möglich wäre, ziehen wir die qualitative Betrachtungsweise vor, da sie die vergleichende Behandlung einer grösseren Zahl von Komplexen gestattet, während quantitative Untersuchungen auf Einzelfälle beschränkt werden müssten. Der Wert der rechnerischen Behandlung würde darüberhinaus bereits allein durch die bestehenden Unsicherheiten in der Wahl der Coulomb-Terme erheblich gemindert werden. Über das spektrale Verhalten von π -Komplexen steht noch erstaunlich wenig Erfahrungsmaterial zur Verfügung. Die vorliegende Arbeit soll zeigen, welche Schlüsse unmittelbar aus den Absorptionsspektren derartiger Verbindungen gezogen werden können.

B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

I. Chinonkomplexe

1). *Durochinoneisentricarbonyl*⁴ (Fig. 2). Wir behandeln das Absorptionsspektrum dieser Verbindung an erster Stelle, da sich dessen Diskussion unmittelbar an die früheren Arbeiten^{1,2,3} anschliesst. Insbesondere soll hierbei die Frage beantwortet werden, wie sich die Anwesenheit des metallgebundenen Kohlenoxids auf die Übergänge im Metall-Chinon-System auswirkt.

Berücksichtigt man die ersten Ionisationspotentiale des Eisens und des Kohlenoxids⁵ und dessen spektroskopische ermittelten Anregungsenergie⁶, so lässt sich vorhersagen, dass die $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppe erst im kurzwelligeren Bereich intensive Banden zum Spektrum beisteuern sollte. Bei diesen müsste es sich um Metall-Ligand-

* Korrespondenzadresse: Shell Development Company, Emeryville, California, U.S.A.

Charge-Transfer-Übergänge vom $3d-\pi\text{CO}^*$ -Typ handeln. Die $\pi\text{CO}-\pi\text{CO}^*$ -Übergänge des komplexgebundenen Kohlenoxids liegen dagegen bereits ausserhalb des für Spektraluntersuchungen in Lösung zugänglichen Messbereiches; sie treten z.B. bei den Hexacarbonylen des Chrom, Mo und W zwischen 190 und 198 $m\mu$ auf⁷. Es sind somit keine wesentlichen Störungen bei der Zuordnung der Übergänge im Metall-Chinon-System zu erwarten. Auf die Elektronenstruktur von Durochinon- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ muss nicht näher eingegangen werden, da sie bereits von Brown⁸ behandelt worden ist. Wir geben hier nur ein für unsere Zwecke vereinfachtes Orbitalschema wieder (Fig. 1), wobei die gleiche Reihenfolge für die Orbitalenergien der isolierten Systeme wie im Falle der Nickelkomplexe¹ angenommen wurde. Die höchsten unbesetzten Zustände wurden nicht eingezeichnet; ebenso wurden die Bindungsverhältnisse in der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe nur schematisch wiedergegeben, da sie für uns nicht weiter von Belang sind. Hier und im Folgenden werden wir die Metall- $(\text{CO})_3$ - und die Metall-Ligand-Wechselwirkungen als voneinander unabhängig betrachten.

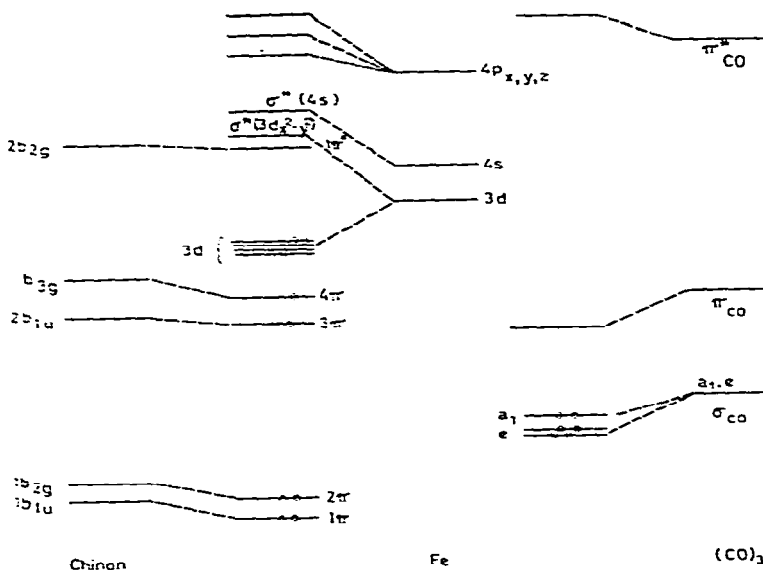


Fig. 1. Schematisches Orbitaldiagramm für Durochinon- $\text{Fe}(\text{CO})_3$.

Unglücklicherweise zersetzt sich Durochinon- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ in Lösung rasch; brauchbare Spektren können nur mit frischbereiteten Lösungen erhalten werden (Fig. 2). In CH_2Cl_2 als Lösungsmittel treten Banden bei 350 (3.45), 296 (3.44) und 264 $m\mu$ (3.77) ($\log \epsilon$ jeweils in Klammern hinter den Wellenlängenangaben) auf, die unter Verwendung der Bezeichnungen von Fig. 1 den $3d-1\pi^*$ -, $4\pi-1\pi^*$ - und $3\pi-1\pi^*$ -Übergängen zuzuordnen sind. Der $n-1\pi^*$ -Übergang der Chinon-Sauerstoffelektronenpaare wird ähnlich wie im Spektrum von Bisdurochinon-nickel vom Anstieg der nachfolgenden Metall-Ligand-Charge-Transferbande überdeckt; er dürfte um 380–400 $m\mu$ liegen.

Die Anwesenheit der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe gibt sich durch den Anstieg zu einer intensiven Endabsorption (von 240 $m\mu$ an) zu erkennen. Ansonsten ist das Spektrum ganz ähnlich dem eines kohlenoxid-freien Durochinon-Metallkomplexes. In Fig. 3 ist das aus diesen Daten konstruierte Termschema von Durochinon- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ denen

anderer Durochinon-Komplexe gegenübergestellt. Unter den angegebenen Verbindungen erweist sich Durochinon-Co(C₅H₅) als am stabilsten, während Durochinon-

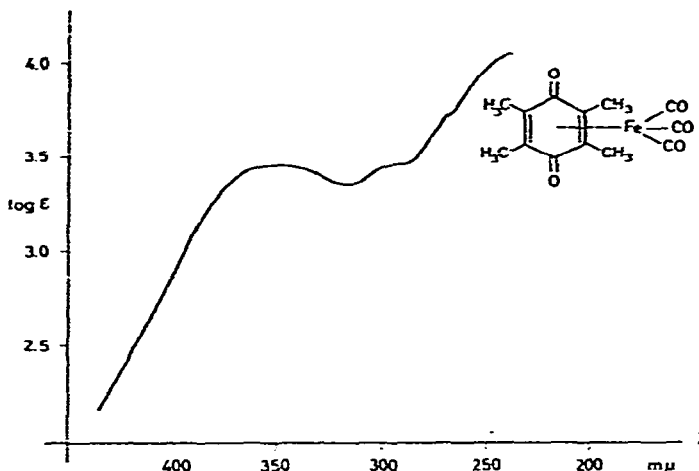


Fig. 2. Absorptionsspektrum von Durochinon-Fe(CO)₃ in CH₂Cl₂.

Fe(CO)₃ etwa die gleiche effektive Orbitalstabilisierung wie Durochinon-Nickelkomplexe besitzt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der Vergleich der Termschemata verschiedener Komplexe ohne Kenntnis der absoluten Orbitalenergien nicht streng durchführbar ist; annähernd gelingt dies jedoch, wenn man z.B. die Coulombterme nichtbindender Orbitale (etwa der freien Elektronenpaare an den Chinon-Sauerstoffatomen) als gleichgross annimmt. Dies ist aber auch nur dann gestattet, wenn die Sauerstoffatome in etwa dem gleichen Bindungszustand vorliegen.

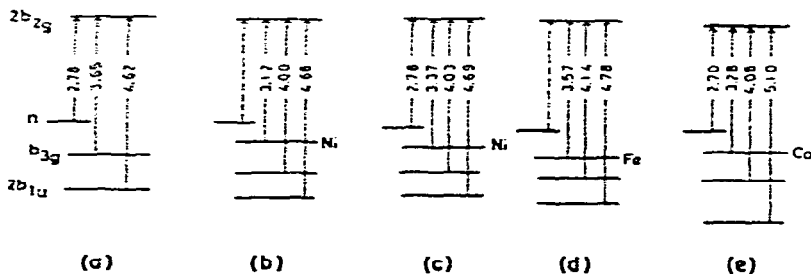


Fig. 3. Experimentelle Termschemata von Durochinon (a), Bisdurochinon-nickel (b), Cyclooctadien-durochinon-nickel (c), Durochinon-Fe(CO)₃ (d) und von Durochinon-Co(C₅H₅) (e).

Aus den Spektren können daher allerfalls relative Aussagen über die Stabilität von Komplexen gemacht werden.

II. Cyclopentadienonkomplexe

Die Cyclopentadienone besitzen wie die Chinone ein tiefliegendes unbesetztes MO und zählen daher mit zu den "elektronenanziehenden" Komplexliganden. Die Elektronenstruktur von Komplexen des Typs Cyclopentadienon-M(CO)₃ wurde ebenfalls bereits diskutiert⁸. In Verbindungen Cyclopentadienon-M(C₅H₅) liegen die Bindungsverhältnisse ähnlich und unterscheiden sich von den ersteren nur durch die Anwesenheit der

$C_5H_5^-$ (d.h. Cyclopentadienyl-) Gruppe. Ein vereinfachtes Orbitaldiagramm für einen derartigen Komplex zeigt Fig. 4.

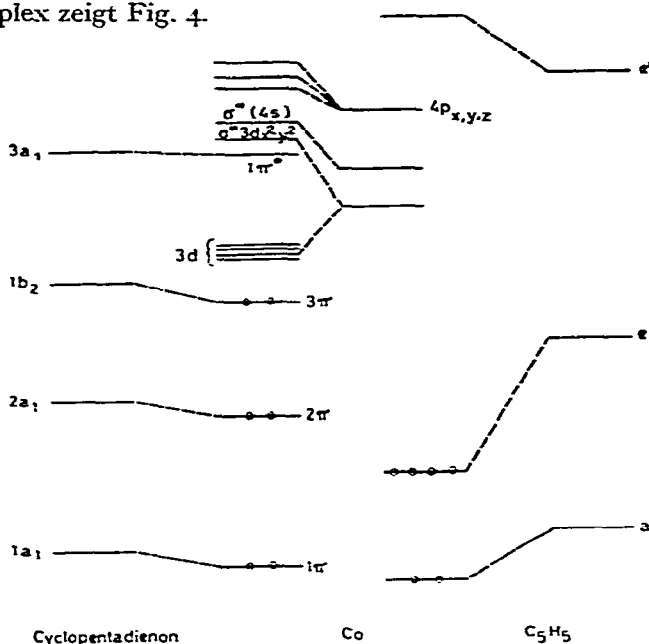


Fig. 4. Orbitalenschema für einen Komplex Cyclopentadienon- $Co(C_5H_5)$, vereinfacht.

Um über die im Vergleich zum analogen Komplex des Durochinons mit Cyclopentadienylkobalt² zu erwartenden Übergänge Voraussagen zu treffen genügt es, die mit den gleichen Parametern ($\alpha_O = \alpha_C + 2\beta$; $\beta_{C=O} = 1.4141 \cdot \beta_{C=C}$) nach Pauling und Wheland⁹ errechneten MO-Energien des Chinons mit denen des Cyclopentadienons zu vergleichen (Fig. 5). Wegen der hohen Energiedifferenz zwischen den Orbitalen $2a_1$ und $3a_1$ (ber. 1.50β) sollte demnach nurmehr der dem $1b_2-3a_1$ -Übergang entsprechende $\pi-\pi^*$ -Übergang im Komplex beobachtbar sein. Dies sollte auch noch für die alkylsubstituierten Derivate, nicht mehr notwendigerweise aber für die Arylcyclopentadienone gelten, da der konjugative Effekt der Phenylgruppen eine hinreichend bathochrome Verschiebung des $2a_1-3a_1$ -Überganges bewirken könnte.

Es folgt aus Fig. 5, dass die beiden Chinon-MO's b_{3g} und $2b_{2g}$ tiefer liegen als die $1b_2$ und $3a_1$ des Cyclopentadienons. Die letzteren Liganden sind daher stärkere Elektronendonatoren und etwas schwächere -acceptoren als die Chinone, was, wie wir zeigen werden, auch unmittelbar aus den Spektren von Metallkomplexen dieser beiden Liganden folgt.

1). *Tetramethylcyclopentadienoncyclopentadienylkobalt*¹⁰ (Fig. 6). Im Absorptionsspektrum (Fig. 6) treten die Übergänge $n-1\pi^*$, $3d-1\pi^*$ und $3\pi-1\pi^*$ (wir verwenden die Bezeichnungen von Fig. 4) bei 415 (2.97), 362 (3.35) und 285 $m\mu$ (4.32) auf. Darüberhinaus beobachtet man ähnlich wie im Durochinon- $Co(C_5H_5)$ (Ref. 2) eine intensive, aber weniger charakteristische Endabsorption. Die Gegenstellung der experimentellen Termschemata der $Co(C_5H_5)$ -Komplexe des Durochinons und des Tetramethylcyclopentadienons (Fig. 7) ergibt in Übereinstimmung mit der einfachen MO-Theorie (Fig. 5), dass das höchste besetzte Chinon-MO (4π bzw. b_{3g}) tiefer als das entsprechende MO

(3π bzw. $3e_1$) des Cyclopentadienons liegt. Das gleiche gilt auch für die beiden tiefsten unbesetzten Zustände. Der Vergleich der beiden Termschemata basiert dabei auf der Annahme, dass die nichtbindenden Sauerstoffatom-Elektronenpaare in beiden Komplexen die gleichen Coulombterme besitzen. Da in den IR-Spektren der Komplexe die

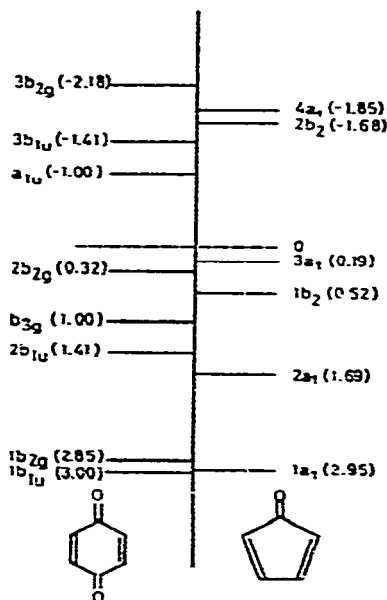


Fig. 5. MO-Energien von Chinon und Cyclopentadienon.

Carbonylbanden bei fast den gleichen Frequenzen auftreten [1569 cm^{-1} im Tetramethylcyclopentadienon und $1563/1536\text{ cm}^{-1}$ (Dublett) im Durochinonkomplex], ist diese

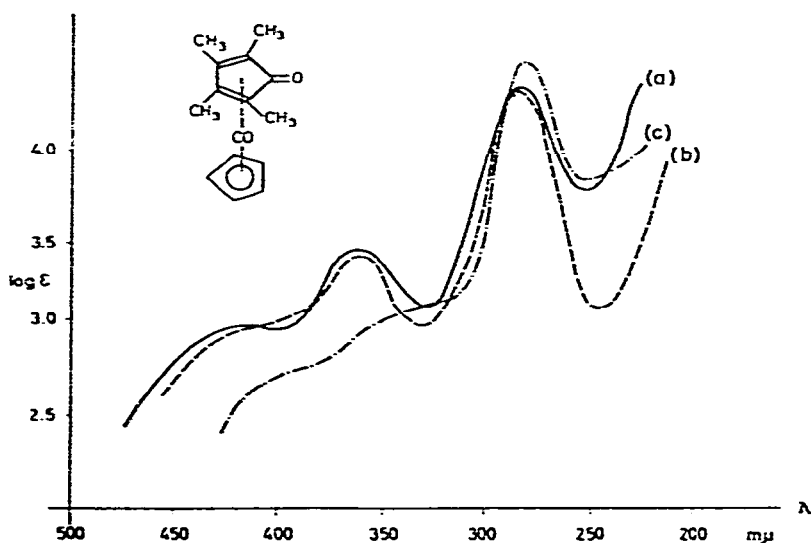


Fig. 6. Absorptionsspektren von Tetramethylcyclopentadienon- $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ in Cyclohexan (a), Wasser (b) und 70%iger HClO_4 (c).

Gleichsetzung gerechtfertigt. Man ersieht des weiteren aus Fig. 7, dass die Energie der höchsten besetzten Kobaltorbitale im Tetramethylcyclopentadienonkomplex um etwa 0.15 eV höher als im Durochinonkomplex liegt, was eindeutig die Folge der stärkeren Elektronenrückgabe-Bindungen im Durochinonkomplex ist. Zur weiteren Stützung der Bandenzuordnungen wurden die Spektren auch in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen. Mit steigender Protonenaktivität verschieben sich die $n \rightarrow 1\pi^*$ - und $3d \rightarrow 1\pi^*$ -Übergänge hypsochrom (Tabelle 1). Es handelt sich hierbei offenbar um die Ausbildung schwacher $=O \dots H^+$ und $Co \dots H^+$ -Brücken, da der Effekt in $HClO_4$ -Lösung noch stärker wird; ein ganz ähnliches solvatochromes Verhalten zeigen auch die Komplexe Durochinon- $M(C_5H_5)$ (mit $M = Co, Ph, Ir$)³.

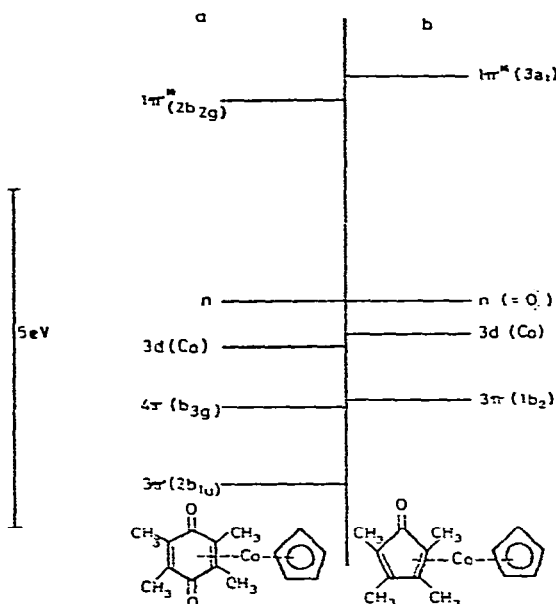


Fig. 7. Vergleich der experimentellen Termschemata von Durochinon- $Co(C_5H_5)$ (a) und der entsprechenden Verbindung des Tetramethylcyclopentadienons (b).

Die Lage des $3\pi \rightarrow 1\pi^*$ -Überganges ändert sich demgegenüber kaum, woraus zu schliessen ist, dass das π -Elektronensystem des Tetramethylcyclopentadienons nicht wesentlich beeinflusst wird.

TABELLE 1

WIRKUNG DES LÖSUNGSMITTELS AUF DIE BANDENLAGEN IN DEN ABSORPTIONSSPEKTREN VON TETRAMETHYLCYCLOPENTADIENON- $Co(C_5H_5)$
In Klammern $\log \epsilon$; Wellenlängen in $m\mu$

	Lösungsmittel				
	Cyclohexan	CCl_4	C_2H_5OH	H_2O	$HClO_4$
$n \rightarrow 1\pi^*$	415 (2.97)	415 (3.08)	410 (2.97)	400 (3.00)	390 (2.73)
$3d \rightarrow 1\pi^*$	362 (3.35)	364 (3.42)	362 (3.37)	356 (3.36)	335 (3.05)
$3\pi \rightarrow 1\pi^*$	285 (4.32)	287 (4.38)	287 (4.36)	286 (4.20)	283 (4.38)

2). *Cyclopentadienoneisentricarbonyl*¹¹ (Fig. 8). Auf Grund des Fortfalls der hyperkonjugativen Effekte der Methylgruppen müssen die Übergänge im $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex des unsubstituierten Cyclopentadienons gegenüber den der voranstehenden Verbindung hypsochrom verschoben auftreten, was auch beobachtet wurde. Der $n\text{-}\pi^*$ -Übergang wird teilweise überlagert vom Anstieg zur nachfolgenden Bande (Fig. 8) und liegt bei etwa $340\text{ m}\mu$ (3.25). Der $3d\text{-}\pi^*$ -Übergang findet sich bei $298\text{ m}\mu$ (3.70); der $3\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang fällt offenbar mit der $3d\text{-}\pi\text{CO}^*$ -Absorption bei etwa $220\text{ m}\mu$ zusammen. In 70 %-iger HClO_4 verschieben sich die $n\text{-}\pi^*$ - und $3d\text{-}\pi^*$ -Banden unter Intensitätsabnahme nach 320 (3.10) und $264\text{ m}\mu$ (3.36).

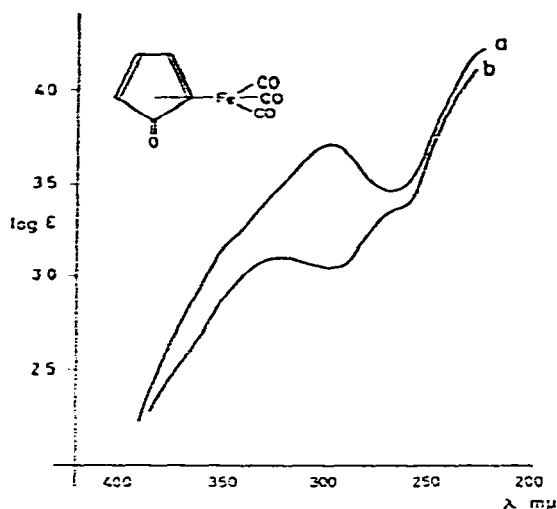


Fig. 8. Spektren von Cyclopentadienon- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ in CH_3OH (a) und in 70%iger HClO_4 (b).

3). *2,5-Diphenylcyclopentadienoneisentricarbonyl*^{12,13} (Fig. 9). Das Absorptionsspektrum ähnelt dem der unsubstituierten Verbindung. Man beobachtet jedoch eine bathochrome Verschiebung der Banden, die durch den konjugativen Effekt der Phenylgruppen verursacht wird. Der $n\text{-}\pi^*$ -Übergang lässt sich nicht genau festlegen, da er vom Anstieg der nachfolgenden Bande überlagert wird, dürfte jedoch um $370\text{ m}\mu$ liegen. Der $3d\text{-}\pi^*$ -Übergang findet sich bei 323 (3.72) und der $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang bei etwa $275\text{ m}\mu$ (3.94). Eine weitere intensive Bande besitzt ein Maximum um $244\text{ m}\mu$ (4.14) und dürfte der $3d\text{-}\pi\text{CO}^*$ -Absorption entsprechen. Die ersten beiden Übergänge verschieben sich in HClO_4 etwas hypsochrom, und zwar nach etwa 360 bzw. $320\text{ m}\mu$, während die dem $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang bei $275\text{ m}\mu$ zugeordnete Bande ihre Lage kaum verändert.

4). *3,4-Diphenylcyclopentadienoneisentricarbonyl* (Fig. 9). Diese Verbindung entsteht bei der Reaktion von Phenylacetylen mit Eisencarbonylen neben dem 2,5-Isomeren¹⁴. Das Absorptionsspektrum ist diesem auch sehr ähnlich; der $n\text{-}\pi^*$ - und der $3d\text{-}\pi^*$ -Übergang findet sich bei ~ 370 (3.42) bzw. $330\text{ m}\mu$ (3.63). Die unterschiedliche Substitution bewirkt eine Verschiebung des $\pi\text{-}\pi^*$ -Überganges nach $265\text{ m}\mu$ (4.43). Aus dem flachen Abfall dieser Bande und deren hoher Intensität ist zu schliessen, dass in diesem Bereich auch noch die $3d\text{-}\pi\text{CO}^*$ -Übergänge liegen. Das experimentelle Termschema findet sich in Fig. 11.

5). *Tetracycloneisentricarbonyl*^{13,15-17} (Fig. 10). Im Spektrum des freien Tetracyclons (Tetracyclon ist Tetraphenylcyclopentadien) [vergl. Fig. 10(a)] wird der $n-\pi^*$ -Übergang bei $510\text{ m}\mu$ (2.93) beobachtet; zwei weitere ausgeprägte Übergänge

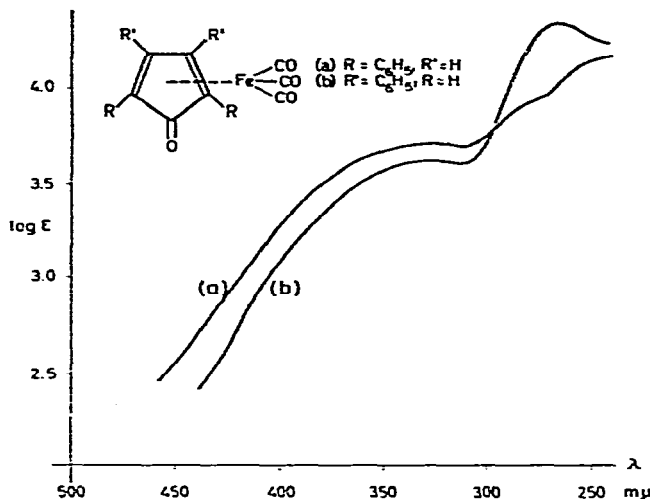


Fig. 9. Spektren von 2,5-Diphenylcyclopentadienon- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (a) (in CHCl_3) und von 3,4-Diphenylcyclopentadienon- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (b) (in CH_3OH).

liegen bei 343 (3.64) und $264\text{ m}\mu$ (4.18). Durch die Wechselwirkung mit der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe verschiebt sich der $n-\pi^*$ -Übergang nach etwa $380\text{ m}\mu$ (3.25) und der erste $\pi-\pi^*$ -Übergang nach 266 (4.18), was demnach eine erhebliche Stabilisierung der Tetracyclonzustände bei der Komplexbildung anzeigt. Dem $3d-\pi^*$ -Übergang ordnen wir eine Bande bei $330\text{ m}\mu$ (3.61) zu. Der zweite $\pi-\pi^*$ -Übergang liegt offenbar mit in

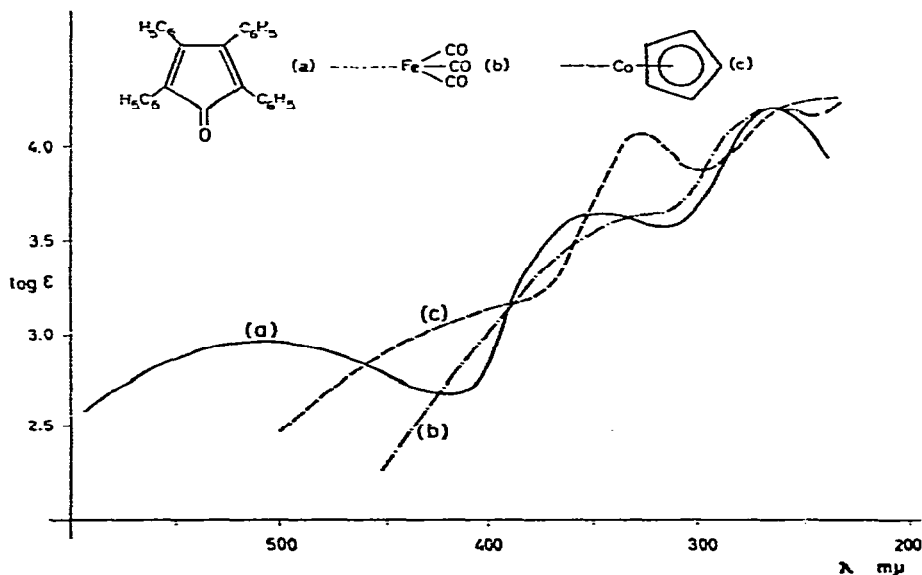


Fig. 10. Absorptionsspektren von Tetracyclon (a), Tetracyclon- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (b) (beide in CHCl_3) und von Tetracyclon- $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (c) (in CH_3OH).

der Endabsorption und lässt sich nicht mehr genau festlegen. Das experimentelle Termschema ist in Fig. 11 angegeben; es zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit den analogen Diagrammen der übrigen vermessenen Cyclopentadienonkomplexe.

6). *Tetracyclon*cyclopentadienylkobalt¹⁰ (Fig. 10). In methanolischer Lösung finden sich die Übergänge $n-\pi^*$ und $3d-\pi^*$ bei 380 (3.19) bzw. 329 $m\mu$ (4.04) und der $\pi-\pi^*$ Übergang bei etwa 260 $m\mu$ (4.19), also ähnlich wie im $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex; auffällig ist die hohe Intensität der $3d-\pi^*$ -Bande, was möglicherweise auf eine stärkere Elektronenrückgabebindung hindeutet. Tatsächlich ist die $\text{C}=\text{O}$ -Bindung des Tetracyclons im Kobaltkomplex wesentlich polarer als in der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Verbindung, wie aus den IR-Spektren hervorgeht. Man beobachtet die Carbonylbande in der ersteren Verbindung bei 1575 cm^{-1} und bei 1642 cm^{-1} in der letzteren*. Der Vergleich der experimentellen Termschemata (Fig. 11) zeigt eine etwas höhere Stabilität des Kobaltkomplexes gegenüber den Eisenkomplexen an. Die Diagramme in Fig. 11 wurden unter der Annahme gezeichnet, dass die Coulombterme der freien Sauerstoff-Elektronenpaare in allen Komplexen gleich gross sind; dies erscheint insofern als gerechtfertigt, als dann die effektiven Coulombterme der höchsten besetzten Metallzustände ebenfalls bei etwa den gleichen Werten zu liegen kommen, u.zw. jeweils etwa 0.4 bis 0.5 eV unterhalb denen der Sauerstoffelektronenpaare.

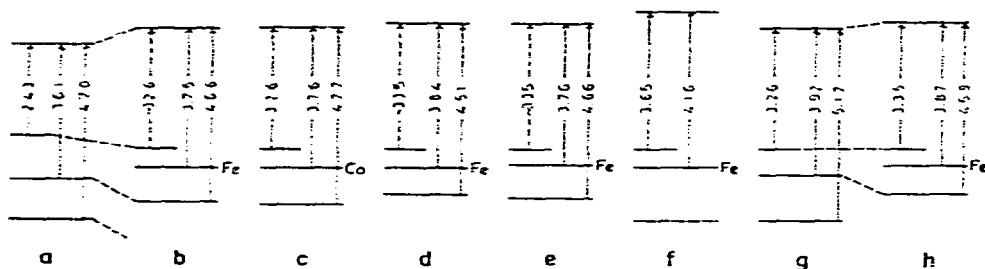
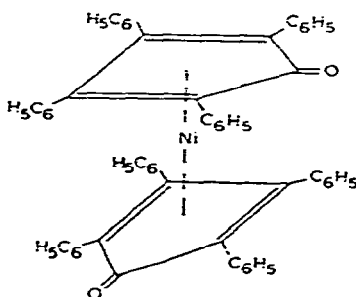


Fig. 11. Experimentelle Termschemata von Tetracyclon (a), Tetracyclon- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (b), Tetracyclon- $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ (c), 2,5-Diphenylcyclopentadienon- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (d), 3,4-Diphenylcyclopentadienon- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (e), Cyclopentadienon- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (f), Tetraphenylthiophendioxid (g) und dessen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex (h).

7). *Bistetracyclon-nickel*¹⁷. Im Spektrum dieser Verbindung (I) liegen drei Übergänge bei 380, 328 und 275 $m\mu$, also ähnlich wie in den übrigen vermessenen Tetracyclonkomplexen. Darüberhinaus beobachtet man im Sichtbaren noch zwei weitere intensitätsschwache Banden bei 575 und 450 $m\mu$, die wir noch nicht zuordnen können.



* Die geringere Polarität der Carbonylgruppe in den Cyclopentadienon- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen erklärt möglicherweise auch, weshalb die $n-\pi^*$ -Übergänge geringere Intensitäten aufweisen.

III. Komplexe von Derivaten des Thiophendioxids

Die Thiophendioxide ähneln den Cyclopentadienonen. So neigen sie z.B. ebenfalls zur Dimerisation (lediglich tetraarylsubstituierte Derivate sind monomer bekannt). Die $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Komplexe dieser Liganden besitzen ähnliche Eigenschaften wie die der Cyclopentadienone und sollten daher vergleichbare Elektronenstrukturen und -spektren besitzen.

1). *2,5-Dimethylthiophendioxideisentricarbonyl*¹⁷ (Fig. 12). Im Spektrum findet sich der $n\text{-}\pi^*$ -Übergang nur angedeutet als schwache Schulter bei etwa $300\text{ m}\mu$ (3.17). Der $3d\text{-}\pi^*$ -Übergang tritt bei $274\text{ m}\mu$ (3.43) auf. Ähnlich wie im Cyclopentadienon- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ lässt sich der $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang nicht mehr genau angeben, da er zusammen mit der Endabsorption, deren Maximum bei etwa $220\text{ m}\mu$ liegt, auftritt. Die Bandenlagen ändern sich in 70 %-iger HClO_4 -Lösung nur wenig.

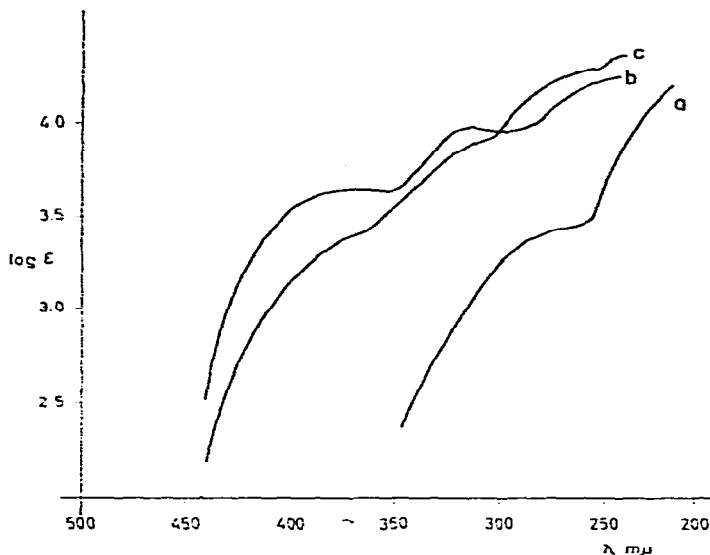


Fig. 12. Spektren von 2,5-Dimethylthiophendioxid- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (a) (in CH_3OH), von Tetraphenylthiophendioxid (b) und dessen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex (c) (beide in CHCl_3).

2). *Tetraphenylthiophendioxideisentricarbonyl*¹⁷ (Fig. 12). Im Spektrum des freien Liganden treten Banden bei 380 (3.63) ($n\text{-}\pi^*$)*, 316 (3.96) (erster $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang) und bei $240\text{ m}\mu$ (4.22) (zweiter $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang) auf. Im $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex liegt der $n\text{-}\pi^*$ -Übergang bei $370\text{ m}\mu$ (3.83). Der erste $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang wird hypsochrom verschoben und erscheint um $270\text{ m}\mu$ (4.25); der zweite $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang lässt sich nicht mehr genau festlegen, da er durch die Endabsorption verdeckt wird. Fig. 11 zeigt die auf Grund dieser versuchsweisen Zuordnung konstruierten Termschemata, die denen der Tetracyclonkomplexe sehr ähnlich sind. Insbesondere erhält man für die effektiven Coulombsterme der Eisenatome in beiden Komplextypen die gleichen Werte, wenn man die Energien der Sauerstoff-Elektronenpaare als gleich annimmt.

* Die dem $n\text{-}\pi^*$ -Übergang zugeordnete Bande hat eine auffallend hohe Intensität, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass das Molekül zwei Sauerstoffatome in nicht-planarer Anordnung enthält.

C. EXPERIMENTELLES

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer UV Spektrophotometer vom Typ Spectracord 4000 A aufgenommen. Die meisten Spektren sind im Text abgebildet. Fast alle der vermessenen Substanzen sind in der Literatur beschrieben und wurden uns von den Herren Dr. W. HÜBEL (Brüssel) und Dr. H. W. STERNBERG (Pittsburgh) freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Elektronenspektren von einigen Komplexen vom Typ $LM(C_5H_5)$ und $LM(CO)_3$, in denen L ein Chinon-, Cyclopentadienon- oder Thiophendioxid-Derivat und M Fe, Co oder Ni sein kann, werden erstmals mitgeteilt und interpretiert. Es zeigt sich, dass die π -Elektronensysteme der Liganden durch die Wechselwirkung mit dem Metallatom in den vorliegenden Fällen meist nur schwach gestört werden. Die Zahl und Lage der beobachteten Übergänge stimmen überein mit den qualitativen Vorhersagen, die sich aus der Anwendung der einfachen LCAO-MO-Theorie auf die Elektronenstruktur der Komplexe machen lassen.

SUMMARY

The electronic absorption spectra of complexes of the types $LM(C_5H_5)$ and $LM(CO)_3$, with L being a derivative of a quinone, cyclopentadienone or thiophene dioxide, respectively, and where M is Co, Fe or Ni, are presented and interpreted for the first time. It follows that the π -electron systems of these ligands in the complexes under study are only weakly perturbed by the interactions with the above metals. The number and position of the bands observed are in accord with the qualitative predictions which can be made by applying simple LCAO-MO theory to the bonding in these complexes.

LITERATUR

- 1 G. N. SCHRAUZER UND H. THYRET, *Theoret. Chim. Acta (Berlin)*, 1 (1963) 172.
- 2 G. N. SCHRAUZER UND H. THYRET, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 641.
- 3 G. N. SCHRAUZER UND K. C. DEWHIRST, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3265.
- 4 H. W. STERNBERG, R. MARKBY UND I. WENDER, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1009.
- 5 F. H. FIELD UND J. L. FRANKLIN, *Electron Impact Phenomena*, Academic Press, New York, 1957, S. 273 und 280.
- 6 G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1950, S. 452.
- 7 H. B. GRAY UND N. A. BEACH, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2922.
- 8 D. A. BROWN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10 (1959) 49.
- 9 L. PAULING UND W. G. WHELAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 2086.
- 10 H. W. STERNBERG, R. MARKBY UND I. WENDER, *Chem. Ind. (London)*, (1959) 1381.
- 11 E. WEISS, R. G. MERENYI UND W. HÜBEL, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1170.
- 12 G. N. SCHRAUZER, *Chem. Ind. (London)*, (1958) 1404.
- 13 W. HÜBEL, E. H. BRAYE, A. CLAUSS, E. WEISS, U. KRÜERKE, D. A. BROWN, G. S. D. KING UND C. HOOGZAND, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9 (1959) 204.
- 14 W. HÜBEL, Privatmitteilung.
- 15 G. N. SCHRAUZER, *Chem. Ind. (London)*, (1958) 1403.
- 16 G. N. SCHRAUZER, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5307.
- 17 E. WEISS UND W. HÜBEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11 (1959) 42.