

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ORGANOMETALLISCHEN VERBINDUNGEN

XXX*. DIE IR-SPEKTREN VON BENZOL-METALL-CYCLOPENTADIENYL-KOMPLEXEN

HEINZ P. FRITZ und JÜRGEN MANCHOT

Institute für anorganische Chemie der Universität und Technische Hochschule, München (Deutschland)

(Eingegangen den 7. Januar 1964)

In letzter Zeit sind verschiedentlich Doppelkegel-Komplexe beschrieben worden, die keine einheitlichen Ringliganden tragen, sondern etwa fünf- und sieben-gliedrige Ringe^{2,3} an einem Zentralatom kombinieren. Dazu zählt auch die Gruppe der Benzol-Metall-Cyclopentadienyl-Komplexe, deren ältester Vertreter das $C_6H_6CrC_5H_5$ ist⁴. Neben der reinen Frequenzzuordnung ist bei diesem wie auch ähnlichen Komplexen ein spektroskopisches Problem die Festlegung der Benzolsymmetrie im gebundenen Zustand. Sie kann wie im $(C_6H_6)_2Cr$ oder $C_6H_6Cr(CO)_3$ dreizählig sein oder auch wie im $[(C_6H_6)_2Cr]^+$ sechszählig⁵. Da im $C_6H_6CrC_5H_5$ das Chrom in der Oxydationsstufe $+1$ vorliegt (d^5 -Konfiguration), ist — wenn die Ringverzerrung von der Elektronenkonfiguration des Zentralmetalls abhängt — in diesem Fall ein noch immer hexagonal-symmetrisches Benzol als Ligand zu erwarten.

Es schien daher lohnend, diese Frage durch Analyse des IR-Spektrums des Komplexes zu deuten. Dies sollte in Anlehnung an unsere früheren Untersuchungen an Chrom-Komplexen⁵ glatt vonstatten gehen. Um eine sichere Zuordnung der C_6H_6 - und C_5H_5 -Frequenzen vornehmen zu können, wurde $C_6D_6CrC_5H_5$ erstmals dargestellt und vermessen.

Bei molekülspektroskopischen Untersuchungen z.B. des $(C_5H_5)_2Fe$ oder $(C_5H_6)_2Cr$ sollte man an sich die 21- bzw. 25-atomigen Moleküle als Ganze behandeln. In einer Reihe von Arbeiten konnte jedoch gezeigt werden⁶, dass bei den Aromaten-Metall-Komplexen die Ring-Metall-Gruppierung nach ihrer lokalen Symmetrie betrachtet werden kann. Für $C_6H_6CrC_5H_5$ kann die Gesamtsymmetrie höchstens C_5 sein, wobei alle 63 möglichen Normalschwingungen IR-aktiv sein sollten. Nach der lokalen Symmetrie sollte sich das Spektrum als Überlagerung der Teilspektren mit C_{6v} - und C_{5v} -Symmetrie der beiden Metall-Ring-Gruppen darstellen, wobei insgesamt 14 IR-aktive Normalschwingungen auftreten sollten. Tatsächlich finden sich etwa 10 intensive Banden, die nach Lage und Intensität als Normalfrequenzen in Frage kommen, womit die Berechtigung der "Näherungsbetrachtung" klar gezeigt wird.

Im einzelnen müssen für C_5H_5 -Liganden nach C_{5v} ebenso wie für C_6H_6 -Liganden nach C_{6v} in der Klasse A_1 je 1ω , 1ν und 1γ sowie in der Klasse E_1 je 1ω , 1ν , 1δ und 1γ

* Für XXIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

IR-aktiv sein, d.h. also für beide Liganden gleichartige Frequenzen. Demnach sollte ein Vergleich der Spektren von $(C_6H_6)_2Cr$, $C_6H_6CrC_5H_5$ und $(C_5H_5)_2Cr$ eine zwanglose Zuordnung gestatten.

Wegen der Ähnlichkeit der jeweiligen Frequenzen ist eine Zuordnung für den gemischten Komplex jedoch nur dann sicher möglich, wenn man einen der Ringliganden durch Deuterierung markiert. Im $C_6D_6CrC_5H_5$ bleiben Lage und Intensität der Cyclopentadienyl-Frequenzen unverändert und können so leicht identifiziert werden. Die aus ihrer ursprünglichen Lage verschobenen Frequenzen des Benzol-Liganden lassen sich anhand der bekannten Verschiebungsfaktoren eindeutig festlegen.

Für den Benzol-Liganden fällt die endgültige Entscheidung zwischen den beiden Symmetriemöglichkeiten C_{6v} und C_{3v} nicht schwer. Zunächst entspricht die Zahl der beobachteten Banden recht gut der für die Kombination $C_{6v} + C_{5v}$ zu fordernden Zahl 14 und nur weniger gut der für $C_{3v} + C_{5v}$ von 22 bzw. 24, je nach Lage der σ_v in C_{3v} . Besonders klar ergibt sich die sechszählige Symmetrie aus der Tatsache, dass unterhalb 1600 cm^{-1} nur 5 Absorptionen auftreten, die Normalschwingungen des C_{6v} -Benzols sein können. In Tab. 1 sind die sieben IR-aktiven C_{6v} -Normalfrequenzen aller vermessenen Benzol-Chrom-Komplexe sowie des freien Benzols zusammengefasst und den Werten der bekannten deuterierten Verbindungen gegenübergestellt. Die Verschiebungsfaktoren beziehen sich nur auf das $C_6H_6CrC_5H_5$. Die Begründung der Zuordnungen erfolgte früher⁵.

TABELLE 1

IR-AKTIVE NORMALFREQUENZEN DER BENZOL-LIGANDEN IN π -KOMPLEXEN DES CHROMS
(lokale Symmetrie C_{6v})

Schwingungsart, Benzol-Häufigkeit	ω, A_1	ν, A_1	ν, E_1	ν, A_1	δ, E_1	ω, E_1	ν, E_1
C_6H_6	993	3075	846	673	1037	1482	3064
$[(C_6^{13}H_6)_2Cr]^{+}$	975	3095	805	795	1000	1430	3040
$(C_6H_6)_2Cr$	971	3037	832	794	999	1426	3037
$C_6H_6Cr(CO)_3$	978	3086	902	784	1010	1445	2931
$C_6H_6CrC_5H_5$	956	3058	838	764	981	1410	2933
Verschiebungsfaktor	1.04	1.34	1.23	1.30	1.25	1.12	1.31
$C_6D_6CrC_5H_5$	923	2278	680	609	782	1259	2242
$C_6D_6Cr(CO)_3$	930	2285	762	702	806	1292	2215
$(C_6D_6)_2Cr$	928	2267	665	735	802	1271	2215
C_6D_6	945	2303	660	496	814	1333	2288

Tabelle 2 bringt die sieben Normalschwingungen des C_5H_5 -Liganden im Vergleich zu denjenigen anderer Chrom-Cyclopentadienyl-Komplexe. Aus ihr geht hervor, dass im Gebiet von 3100 bis 900 cm^{-1} keine grösseren Unterschiede auftreten. Lediglich zwischen 900 und 700 cm^{-1} variiert die Lage stärker. In diesen Bereich fallen die ν_{CH} -Frequenzen, die ähnlich wie die entsprechenden Frequenzen des Benzols relativ leicht beeinflusst werden und die im Komplex nach höheren Wellenzahlen gegenüber dem freien Aromaten verschoben sind.

TABELLE 2
IR-AKTIVE NORMALFREQUENZEN DER CYCLOPENTADIENYL-LIGANDEN IN
 π -KOMPLEXEN DES CHROMS (lokale Symmetrie C_{5v})

Schwingungsart, Rasse, Frequenz-Nr.	ν 1	ν 2	ω, E_1 3	ω, E_1 4	δ, A_1 5	ν, E_1 6	ν, A_1 7
$C_5H_5Cr(CO)_2H$	3096	—	1425	1114	1010	859	834
$[C_5H_5Cr(CO)_2]_2$	3077	—	1425	1114	1017	845	840
$C_5H_5CrC_6H_6$	3058	2933	1410	1099	998	795	780
$(C_5H_5)_2Cr$	3076	—	1404	1089	987	829	766
$[(C_5H_5)_2Cr]Br$	3049	2907	1418	1117	1009	820	—
$[(C_5H_5)_2Cr]J$	3012	—	1421	1112	1007	835	—

Auf der Grundlage der für $C_6H_6CrC_5H_5$ zugeordneten Frequenzen ist auch für $C_6H_6MnC_5H_5$ (Ref. 9), $[C_6H_6CoC_5H_5]^{2+}$ (Ref. 10) und $[C_6H_6RhC_5H_5]^{2+}$ (Ref. 11) eine sichere Frequenzanalyse möglich. Auch bei diesen Verbindungen findet man Absorptionen, die als Normalschwingungen beiden Ringliganden gleichzeitig zugeordnet werden müssen. Bei der Chrom-Verbindung z. B. konnten die Ringpulsationsfrequenzen des Benzol- und Cyclopentadienyl-Liganden bei 1410 cm^{-1} nicht getrennt beobachtet werden; die Bandenzuordnung bei der teildeuterierten Verbindung erweist jedoch die Berechtigung dieser doppelten Zuordnung. Dagegen erscheinen für den Mangan-Komplex zwei Absorptionen in diesem Bereich, jedoch fallen die δ_{CH} um 1000 cm^{-1} zusammen. Schliesslich besteht hier wie bei den spektroskopischen Untersuchungen an Doppelkegel-Komplexen im allgemeinen die Schwierigkeit, das die ν_{CH} der Rassen A_1 und E_1 nicht eindeutig zugeordnet werden können⁶. In Tabelle 3 sind die von uns

TABELLE 3
ZUGEORDNETE NORMALSCHWINGUNGEN DER RINGLIGANDEN VON
BENZOL-METALL-CYCLOPENTADIENYL-KOMPLEXEN

Zuordnung	C_6H_6 19	C_5H_5 3	C_5H_5 4	C_5H_5 5	C_6H_6 18	C_6H_6 1	C_6H_6 10	C_5H_5 6	C_5H_5 7	C_6H_6 11	Skelett
$C_6H_6CrC_5H_5$	1410	1410	1100	998	981	956	838	815	779	764	463 450
$C_6H_6MnC_5H_5$	1427	1409	1106	1002	1002	977	870	808	808	762	483 473
$[C_6H_6CoC_5H_5]^{2+}$	1449	1419	1111	986	1012	957	844	844	781	740	477 434
$[C_6H_6RhC_5H_5] [PF_6]_2$	1449	1418	1111	981	1031	957	—	—	—	—	nicht untersucht
$[C_6H_6RhC_5H_5] [BF_4]_2$	1449	1419	—	990	—	—	887	837	795	759	489 417

vorgenommenen Frequenzzuordnungen der Normalschwingungen beider Ringliganden der $C_6H_6MC_5H_5$ -Komplexe zusammengestellt. Die C_6H_6 -Liganden weisen dabei wiederum C_{6v} -Symmetrie auf.

Ist schon das Zusammenfallen der asymmetrischen ω_{CC} des Fünf- und Sechsrings im $C_6H_5CrC_5H_5$ ein Zeichen dafür, dass sich die "Beanspruchungen der π -Elektronen beider Ringe kompensieren", so bieten die M-Ring-Frequenzen ein entsprechendes Bild. Anstelle von drei im Bereich des CsBr-Prismas zu fordernden IR-

aktiven Normalschwingungen treten stets nur zwei auf. Dieses Phänomen wurde früher auch für $C_5H_5VC_7H_7$ beobachtet⁷ und kann auf Grund einer kürzlich erschienenen Röntgenstrukturanalyse⁸ gedeutet werden. Für die Vanadin-Verbindung finden sich nämlich gleiche V-C-Abstände zum Fünf- wie auch zum Siebenring. Nimmt man die Bindungslänge als Mass des Bindungsgrades, so sollte dann eine gleiche Bindungsstärke und damit gleiche ω_{V-C} folgen. Die verschiedenen Massen der Liganden gehen offenbar schon in die Bindungsstärke ein und führen zu keiner Verschiedenheit der Frequenzen. Dazu analog dürften die Verhältnisse für die Benzol-Metall-Cyclopentadienyl-Komplexe sein. Dabei sollte für den Chrom-Komplex wegen der Gleichheit von ω_{Cr-C} und ω_{CC} bessere Übereinstimmung der Metall-Ring-Abstände zu Fünf- und Sechsering vorliegen als für die Verbindungen des Mangans, Kobalts und Rhodiums.

EXPERIMENTELLER TEIL

(1) Cyclopentadienyl-Chrom-Benzol- h_6 und - d_6

$C_6H_6CrC_5H_5$ wurde nach bekannter Vorschrift⁴ aus $CrCl_3$, Phenyl- und Cyclopentadienyl-Grignard mit anschliessender Hydrolyse gewonnen. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt sublimiert und gründlich mit N_2 -gesättigtem Pentan gewaschen. Abschliessende Sublimation ergab sauberes $C_6H_6CrC_5H_5$.

Für die Darstellung von $C_6D_6CrC_5H_5$ wurden etwa 18 g Brombenzol- d_5 benötigt. Sie wurden durch Umsetzung von 18 g C_6D_6 mit der entsprechenden Menge Br_2 in Gegenwart von Eisendraht erhalten. Durch Wasserdampfdestillation wurde das Rohprodukt vom *p*-Dibrombenzol- d_4 getrennt. Nach Trocknen mittels $CaCl_2$ wurden durch einmalige fraktionierte Destillation über eine mit Glasspiralen gefüllte 8 cm lange Kolonne 20 g C_6D_5Br (und 3 g C_6D_6) erhalten. Ausbeute ca. 66 % der Theorie.

Die weitere Umsetzung zu $C_6D_6CrC_5H_5$ erfolgte wie oben. Lediglich zur Hydrolyse wurde naturgemäss D_2O verwendet. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 300 mg entsprechend 3,5 % bezogen auf eingesetztes $CrCl_3$. Der Komplex schmilzt bei 226–228° C unter Zersetzung.

Die restlichen Substanzen wurden freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER zur Verfügung gestellt.

(2) IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer, Mod. 21, mit NaCl- und CsBr-Optiken an polykristallinen Proben der Komplexe in Nujol/Hostafion-Aufschlämmungen unter N_2 aufgenommen. Der Chrom-Komplex wurde auch in CS_2 -Lösung vermessen. Tabellen 4 und 5 bringen die beobachteten Absorptionen neben den in üblicher Weise angegebenen, geschätzten Intensitäten.

DANK

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir für die Überlassung der Mn-, Co- und Rh-Komplexe, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bewilligung des IR-Spektrometers, der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen, für die Bereitstellung von Küvettenfenstern und Frl. A. BÜHLER für ihre Hilfe bei der Aufnahme der Spektren.

TABELLE 4
 IR-SPEKTREN VON $C_6H_6CrC_3H_5$ UND $C_6D_6CrC_3H_5$

$C_6H_6CrC_3H_5$			$C_6D_6CrC_3H_5$			
	Nu./H.	KBr		Nu./H.	KBr	CS_2
C_6H_6 2	3058 (0)	3061 (0)				
C_6H_6 20	2933 (0)		C_3H_5 1	2916 (0)		
C_3H_5 1			C_3H_5 2	2865 (00)		
C_3H_5 2	2889 (0)		C_6H_6 2	2278 (0)		
			C_6H_6 20	2242 (0)		
	1754 (00)	1750 (0)		2193 (00)		
	1684 (0)	1692 (1)		1754 (1)		
	1592 (1)	1589 (1)		1664 (1)		
	1572 (1)					
C_6H_6 19	1410 (3)	1408 (4)	C_3H_5 3	1414 (1)	1412 (1)	
C_3H_5 3		1350 (0)			1364 (0)	
					1324 (0)	1321 (1)
	1307 (0.5)	1309 (0)		1314 (0.5)	1314 (0)	1312 sh
	1250 (0.5)	1251 (0.5)	C_6H_6 19	1253 (1)	1252 (1)	1259 (2)
				1220 (0)		1218 (1)
	1178 (1)	1178 (0.5)		1170 (0)		1172 (0)
	1121 (2)	1122 (2)		1119 (4)	1117 (3)	1120 (4)
C_3H_5 4	1099 (9)	1100 (10)	C_3H_5 4	1100 (8)	1100 (10)	1104 (9)
				1091 (3)	1089 (2)	1093 (2)
				1079 (3)	1078 (2)	1080 (0)
	1049 (1)					
		1027 (1)		1052 (2)	1052 (1)	
	1012 (1)	1011 sh				1026 (0)
C_3H_5 5	998 (8)	998 (10)	C_3H_5 5	998 (9)	998 (10)	1000 (10)
C_3H_5 18	981 (0)	981 (8)		958 (1)	957 (0)	958 (1)
C_6H_6 1	956 (8)	956 (10)		944 (4)	943 (2)	948 (3)
						942 (1)
				935 (1)	935 (0)	935 (1)
			C_6H_6 1	923 (7)	922 (6)	923 (7)
C_6H_6 10	838 (1)	838 (1)		838 (1)	836 sh	
C_3H_5 6		815 (1)	C_3H_5 6	812 (2)	812 sh	810 (3)
	794 sh					
C_3H_5 7	779 (6)	780 (6)	C_6H_6 18	781 (10)	782 (10)	784 (9)
			C_3H_5 7			
C_6H_6 11	764 (10)	765 (10)				768 (1)
	742 (2)	741 (2)				
				736 (0.5)		
			C_6H_6 10	683 (1.5)	684 (0)	680 (1)
				670 (0)	670 (0)	
				660 (0)	665 (1)	
				633 (1)		
			C_6H_6 11	609 (5)		
				588 sh		
	488 (2)					
	463 (10)			454 (10)		
	450 (10)			433 (10)		
	422 (3)					

TABELLE 5

IR-SPEKTREN VON BENZOL-METALL-CYCLOPENTADIENYL-KOMPLEXEN

$C_6H_6CrC_5H_5$	$C_6H_6MnC_5H_5$	$[C_6H_6CoC_5H_5][PF_6]_2$	$[C_6H_6RhC_5H_5][PF_6]_2$	$[C_6H_6RhC_5H_5][BF_4]_2$
		3096 m	3125 s	3096 s
3058 w	3049 w			
2933 sw	2916 w		2933 w	2967 w
2849 sw	2849 w			
		2068 w	2054 w	2048 w
		1981 w	1948 w	1947 w
		1909 w		
	1815 w	1810 w		1795 w
1754 sw	1758 w			
1684 w	1701 w	1721 w		
	1664 sw	1660 sw		
1592 w	1626 sw			
1572 w				
		1463 m	1490 w	1493 w
		1449 s	1449 s	1449 s
	1427 s		1435 w	
1410 s	1409 m	1419 s	1418 s	1419 s
1397 w		1300 w	1300 w	1289 w
1250 w	1253 w			
	1212 w			
1178 w			1189 w	
		1168 w-m		
1121 m	1124 m	1138 w	1149 w	
1099 s	1109 s	1111 m	1111 m	
1049 m	1048 m		1072 ms	1063 ss
			1031 ms	
998 s	1002 s	1012 w		
981 s	977 s	986 ms	981 m	990 m
956 s		957 ms	957 ms	
		931 w	934 w	
	870 m			887 s
838 m	808 ss	844 ss	828 ss, br	837 s
794 s		781 w		795 m
779 s				
764 ss	762 s			759 ms
741 s		740 w	742 m	703 n:s
		$[C_6H_6CoC_5H_5][BF_4]_2$		
		573 m	nicht untersucht	580 w
	535 w	519 s		542 m
488 w	483 s			489 w
	473 ss	477 s		
463 s				
450 s				
422 m	420 w	434 ss		417 m
		343 m		346 m

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die IR-Spektren von $C_5H_5CrC_6H_6$ und $C_5H_5CrC_6D_6$ zwischen 4000 und 300 cm^{-1} angegeben. Daraus folgt für den Benzolliganden sechszählige Symmetrie. Die Frequenzzuordnung wird auf Benzol-Metall-Cyclopentadienyl-Komplexen des Mangans, Kobalts und Rhodiums ausgedehnt.

SUMMARY

The infrared spectra of $C_5H_5CrC_6H_6$ and $C_5H_5CrC_6D_6$ are reported for the range between 4000 and 300 cm^{-1} . They show a six-fold symmetry for the benzene ligands. The frequency assignment is extended to benzene-metal-cyclopentadienyl complexes of manganese, cobalt and rhodium.

LITERATUR

- 1 H. P. FRITZ UND L. SCHÄFER, *Z. Naturforsch.*, im Erscheinen.
- 2 R. B. KING UND F. G. A. STONE, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5263.
- 3 E. O. FISCHER UND S. BREITSCHAFT, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 94.
- 4 E. O. FISCHER UND H. P. KÖGLER, *Z. Naturforsch.*, 13b (1958) 197.
- 5 Vgl. H. P. FRITZ UND J. MANCHOT, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 171.
- 6 Vgl. H. P. FRITZ, in F. G. A. STONE UND R. WEST, *Recent Advances in Organometallic Chemistry*, Bd. 1, Academic Press, im Erscheinen.
- 7 H. P. FRITZ UND R. SCHNEIDER, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1171.
- 8 G. ENGBRETSON UND R. E. RUNDLE, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 480.
- 9 E. O. FISCHER UND S. BREITSCHAFT, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 167.
- 10 E. O. FISCHER UND R. D. FISCHER, *Z. Naturforsch.*, 16b (1961) 559.
- 11 K. BITTLER, Diss., T.H., München, 1962.