

DIE SPEKTREN VON BISBENZOLMETALL-KOMPLEXEN IM FERNEN INFRAROT*

H. P. FRITZ UND E. O. FISCHER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 14. April 1966)

I. EINLEITUNG

Die auf Grund theoretischer Überlegungen² mögliche dreizählige Verzerrung der Benzolliganden im $(C_6H_6)_2Cr$ war bereits des öfteren Anlaß zu physikalischen Untersuchungen von Bisbenzolmetall-Komplexen. Das Hauptinteresse galt dabei dem kristallinen Zustand. Röntgenographisch wurde zunächst nur die Doppelkegelstruktur mit Symmetriezentrum nachgewiesen³, aus IR-Spektren war dann für das $(C_6H_6)_2Cr$ in polykristallinem Zustand eine D_{3d} -Symmetrie^{4,5} und für das $[(C_6H_6)_2-Cr]^+$ sechszählige Symmetrie gefolgert worden⁶.

Eine erste ausführliche Röntgenstrukturanalyse bestätigte die D_{3d} -Symmetrie mit CC-Bindungslängen von $1.366 \pm 0.012 \text{ \AA}$ und $1.436 \pm 0.012 \text{ \AA}$ ^{7,8} und auch eine erneute Auswertung⁹ der experimentellen Ergebnisse⁷ ergab eine "Kekulé-Struktur" des komplexgebundenen Benzols. Demgegenüber wurde eine neuere unabhängige röntgenographische Untersuchung¹⁰ dahingehend gedeutet, daß CC-Abstände von $1.387 \pm 0.017 \text{ \AA}$ vorliegen sollten, daß also zumindest die starke, früher gefundene Verzerrung nicht reell sei. Auch diese Meßergebnisse wurden erneut ausgewertet¹¹. Dabei ergaben sich unterschiedliche Bindungslängen von 1.412 bzw. $1.381 \pm 0.008 \text{ \AA}$. Auf Grund von Modellrechnungen wird dieser Unterschied jedoch als nicht signifikant bezeichnet, da sich mit einem D_{3d} oder D_{6h} -Modell gleiche R-Werte ergeben. Aus der Röntgenanalyse gelang damit vorerst keine Aussage über die Ringverzerrung, abgesehen von derjenigen, daß der von Jellinek ursprünglich angegebene Längenunterschied⁷ von 0.07 \AA zu groß ist. Eine schließlich in jüngster Zeit wiederholte Strukturbestimmung¹²—diesmal bei $100^\circ K$ —ergab bei starker Libration der Ringe mit einer Amplitude von 3° oder 0.07 \AA gleiche CC-Abstände von 1.416 und $1.417 \pm 0.003 \text{ \AA}$ in den Ringen. Darüber hinaus reichen die Ergebnisse dieser Untersuchung¹² jedoch nicht aus, um die Hypothese einer Orientierungsstörung im Kristall⁸ als Ursache der (scheinbaren) D_{6h} -Symmetrie auszuschließen: "selbst wenn sich die CC-Bindungen um 0.07 \AA unterschieden, würde eine solche Kristallstörung als Libration der Ringe mit einer Amplitude von 0.8° oder 0.02 \AA erscheinen, die aber durch die wirkliche Libration selbst bei $100^\circ K$ verdeckt würde"¹².

Von der Theorie her sind in IR-Spektren von gelösten Molekülen oder von

* XCV. Mitteilung der Reihe: "Über Aromaten-Komplexe von Metallen"; XCIV. Mitteilung siehe Ref. 1a. Zugleich XLIV. Mitteilung der Reihe: "Spektroskopische Untersuchungen an metall-organischen Verbindungen"; XLIII. Mitteilung siehe Ref. 1b.

Flüssigkeiten die meisten Komplikationen gegeben. Zwar herrschen keine Kristallkräfte, doch treten die vielfältigsten Wechselwirkungen mit anderen Molekülen der Substanz oder des Lösungsmittels auf. Im gelösten Zustand wurden daher für $(C_6H_6)_2Cr$ zwar alle starken Banden des IR-Spektrums nach D_{6h} zugeordnet—was sich durch eine teilweise Normalkoordinatenanalyse überzeugend bestätigen ließ¹³—, doch blieb bei einigen mittelstarken oder schwachen Absorptionen die Zuordnung ungewiß, da sie durchaus zu den nach D_{3d} zusätzlich IR-aktiven 10 Normalschwingungen der Liganden zählen könnten.

Klare Verhältnisse sollten für die gasförmige Phase vorliegen. Aus experimentellen Gründen konnten bei 210° aber nur die stärksten Banden zwischen 700 und 1500 cm^{-1} beobachtet werden. Auch hier können wiederum nicht alle gefundenen Absorptionen Normalschwingungen sechszähliger Ringliganden entsprechen. Eine sichere Aussage zur Ringsymmetrie war demnach nicht möglich.

Sie sollte durch eine Elektronenbeugungsuntersuchung¹⁴ gelingen. Deren Strukturverfeinerung nach einem "kleinste-Quadrate-Verfahren" ergab bei Annahme gleicher CC-Abstände einen gegenüber den beiden "einheitlichen" Röntgenstrukturdaten erweiterten Wert von 1.4230 ± 0.0010 Å, während für ungleiche CC-Abstände ein langsames Konvergieren nach 1.3933 ± 0.0027 Å bzw. 1.4569 ± 0.0029 Å beobachtet wurde. Auf Grund der jeweiligen Werte der mittleren Schwingungsamplituden werden diese letzteren Resultate als inakzeptabel angesehen. Als Nachweisgrenze einer eventuellen CC-Bindungslängendifferenz werden 0.02 Å angegeben, so daß die Annahme einer geringen Ringverzerrung, die im Prinzip beliebig klein sein kann, auch mit dieser Untersuchung nicht zu widerlegen ist.

Nach allem scheint insbesondere eine Klärung der Verhältnisse im kristallinen Zustand wünschenswert. Die Verfügbarkeit von IR-Geräten für den fernen Spektralbereich ließ insbesondere eine Diskussion der vollständigen IR-Spektren der Molekülgerüste von Bisbenzolmetall-Komplexen sinnvoll erscheinen. Im folgenden sei daher über derartige Messungen berichtet.

2. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

2.1. Ligandenspektren

Wie bereits früher ausgeführt¹⁵, zeigen die monokline und die kubische Modifikation des $(C_6H_6)_2V$ im Bereich von 2 bis 15.5 μ praktisch identische Spektren und gegenüber dem IR-Spektrum des $(C_6H_6)_2Cr$, wenn man auf die stärkste Bande des Spektrums "normiert", deutlich weniger Absorptionen als dieses. Auf gar keinen Fall werden bei ihnen die nach den Auswahlregeln der Lagegruppen zu erwartenden Banden, vgl. Tabelle 1, oder gar die nach einer Faktorgruppenanalyse z.B. für das monokline $(C_6H_6)_2V$ maximal zu fordernden 138 Normalschwingungen (N.S.) $\div 9$ Gitterschwingungen der 2 Moleküle in der Elementarzelle beobachtet. Allerdings könnte bei den kubischen Modifikationen nicht sicher zwischen den 17 nach D_{3d} und den 19 nach C_{3i} für ein Molekül zu erwartenden inneren Normalschwingungen der Liganden unterschieden werden. Nach den Ergebnissen an den beiden Modifikationen des Vanadin-Komplexes darf man jedoch annehmen, daß diese inneren Schwingungen der Ringliganden von Kristalleffekten kaum beeinflußt werden. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß ja nur das Zentralmetall direkt auf den Symmetrieelementen der Kristallgruppe liegt, während die Ringliganden keinen so

definierten Einflüssen ausgesetzt sind. Demnach sollten stärkere Effekte bei den Gerüstschwingungen der Komplexe im fernen IR auftreten.

2.2. Gerüstschwingungen

Im Gegensatz zu Messungen an Einkristallen sind Intensitätsänderungen auf Grund von Orientierungseffekten bei den hier durchgeführten Messungen im polykristallinen Zustand auszuschließen. Man kann sich daher—insbesondere bei der vorliegenden Art von Molekülkristallen—darauf beschränken, die Lagegruppen der Komplexe zu berücksichtigen. $(C_6H_6)_2Cr$ und das kubische $(C_6H_6)_2V$ kristallisieren nach $Pa3 (T_h^6)$ mit 4 Molekülen pro Elementarzelle¹⁵ (damit Lagegruppe $C_{3i} = S_6$), das monokline $(C_6H_6)_2V$ nach $P2_1/c (C_{2h}^5)$ mit 2 Molekülen pro Elementarzelle (damit Lagegruppe C_i). Tabelle 1 bringt die nach den spektralen Auswahlregeln für die beiden in Frage kommenden Einzelmolekülsymmetrien und die vorliegenden Lagegruppen für die $[(C_6H_6)_2M]$ -Komplexe zu erwartende Zahl der

TABELLE 1

ZAHL DER NORMALSCHWINGUNGEN FÜR EINZELMOLEKÜLSYMMETRIEN UND FÜR DIE LAGEGRUPPEN VON $(C_6H_6)_2M$

Einzelmolekülsymmetrie	IR-aktive		Translationen
	Liganden-N.S.	Gerüst-N.S.	
D_{6h}	7	3	
D_{3d}	17	3	
Lagegruppe			
$C_{3i} = S_6$	19 ($10 A_u$) ($9 E_u$)	4 ($2 A_u$) ($2 E_u$)	2 ($1 A_u$) ($1 E_u$)
C_i	30 (A_u)	6 (A_u)	3 (A_u)

Normalschwingungen und auch die Translationen im Gitter, auf die hier jedoch nicht weiter eingegangen sei. Die Schwingungen des Ring-Metall-Ring-Gerüsts sind getrennt angeführt, wobei die Ringliganden als starre Scheiben angesehen werden.

In Tabelle 2 sind die fernen IR-Spektren der drei kristallinen Komplexe, sowie das Lösungsspektrum des $(C_6H_6)_2Cr$ nebst den Frequenzzuordnungen und

TABELLE 2

FERNE IR-SPEKTREN DER $[(C_6H_6)_2M]$ -KOMPLEXE VON POLYKRISTALLINEN PROBEN (BZW. VON EINER CS_2 -LÖSUNG)

$(C_6H_6)_2Cr$	$(C_6H_6)_2V$		Ungefähre Zuordnung	
CS_2 -Lsg.	(T_h^6, C_{3i})	(T_h^6, C_{3i})		(C_{2h}^5, C_i)
	152 w(A_u)	118 w(A_u)	121 w(A_u)	Ring-torsion
159 m(E_u^-)	171 m(E_u)	138 m(E_u)	{ 134 sh(A_u) } { 138.5 m(A_u) }	R-M-R-Deformation
459 ss(E_u^-)	459 ss(E_u)	429 ss(E_u)	{ 428 ss(A_u) } { 439 s (A_u) }	asym. Ring-Kipp
496 s(A_{2u})	490 s(A_u)	478 s (A_u)	478 s (A_u)	asym. M-Ring-Valenz

Symmetrierassen zusammengestellt. Wegen der beobachteten Aufspaltung der 429-cm^{-1} -Bande des Vanadinkomplexes, die deren Zuordnung zur nach C_{3i} der Rasse E_u zugehörigen asymmetrischen Ring-Kipp-Schwingung nahelegt, ist in Tabelle 2 eine Umstellung gegenüber der früheren Zuordnung^{4,6} vorgenommen worden, was jedoch die hier interessierenden Befunde nicht beeinflusst. Die erstmals mögliche Zuordnung der Ringtorsionsschwingung bestätigt die praktisch ungehinderte Drehbarkeit der Liganden. Aus $\tau = 152\text{ cm}^{-1}$ läßt sich für $(C_6H_6)_2Cr$ eine Potentialschwelle der Torsion in der Größenordnung von nur 0.2 kcal/Mol bei Raumtemperatur abschätzen.

Aus den Spektren geht hervor, daß genau die nach den Lagegruppen für jeweils ein Molekül IR-aktiven Normalschwingungen und nicht die höhere Bandenzahl nach den Faktorgruppen beobachtet wird. Die Kristalleinflüsse lassen sich also sehr klar erkennen, doch sind die Wechselwirkungen zwischen den 4 bzw. 2 unpolaren Molekülen in der Elementarzelle der Kristalle gering, da in einem merklich koppeln- den System mehr Banden getrennt nachzuweisen sein sollten.

2.3. Aufnahme der Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman UR11/12 Spektrometer zwischen 600 und 33 cm^{-1} aufgenommen. Die Substanzen wurden unter Stickstoff in Schlenkrohren in Nujol aufgeschlämmt und zwischen Polyäthylenscheiben unter Luftaustausch vermessen. Das Gerät wurde mittels der Wasserdampfrotationsbanden geeicht.

3. DISKUSSION

Läßt sich nun sowohl für $(C_6H_6)_2Cr$ und für das kubische $(C_6H_6)_2V$ einerseits als auch für das monokline $(C_6H_6)_2V$ andererseits die Wirkung der Lagegruppe C_{3i} bzw. C_i bei den Gerüstschwingungen so klar nachweisen, so muß man auch für die Ligandenspektren aller drei Komplexe fordern, daß die betreffende Lagegruppe jeweils gleichermaßen wirksam wird, d.h. aber, wie in 2.1. schon erwähnt wurde, sich kaum zu erkennen gibt. Die bandenarmen, zueinander fast identischen Ligandenspektren beider $(C_6H_6)_2V$ -Modifikationen zeigen, daß dies tatsächlich weitgehend der Fall ist.

Daraus folgt dann aber zwangsläufig, daß die für $(C_6H_6)_2Cr$ im kristallinen Zustand größere Bandenzahl (als bei den Vanadin-Komplexen) auf eine nicht allein von Kristalleinflüssen herrührende Verzerrung der Symmetrie der Ringliganden zurückzuführen sein muß. Die Vermutung liegt nahe, daß durch die Lagegruppe C_{3i} beim $(C_6H_6)_2Cr$ eine im Molekül bereits vorgegebene Tendenz zur Symmetrierniedrigung verstärkt wird, während im kubischen $(C_6H_6)_2V$, bei dem aus der Elektronenstruktur keine derartige Neigung abgelesen werden kann, keine Veranlassung zur Symmetrierniedrigung gegeben ist.

Zwei Einwände müssen noch berücksichtigt werden:

(1) Es könnte die röntgenographisch bestimmte Raumgruppe $Pa3$ für $(C_6H_6)_2Cr$ nicht "exakt" vorliegen, d.h. die höhere Bandenzahl durch die Lagegruppe einer in Wirklichkeit niedrigeren Symmetrie bedingt sein*. Wie sich am Beispiel des monoklinen $(C_6H_6)_2V$ zeigt, würde man eine so entscheidende Abweichung von der kubi-

* Wir danken Herrn Prof. J. A. Ibers für diesen Hinweis.

schen Symmetrie und C_{3i} bei den Gerüstschwingungen absolut sicher erkennen können. Ganz entsprechend der spektroskopischen Erfahrung mit Aromaten-Metall-Komplexen läßt sich ferner z.B. beim Ferrocen, $(C_5H_5)_2Fe$, nur bei einer Liganden-Normalschwingung eine Aufspaltung durch den Einfluß der Lagegruppe C_i im monoklinen Gitter feststellen¹⁶. Darin ist indirekt auch eine Bestätigung der "local symmetry"-Methode* zu erblicken. Des weiteren spielt somit für die Betrachtung der Ligandenspektren die "genaue" Kenntnis der Lagegruppe nur eine untergeordnete Rolle.

(2) Es könnte die spektroskopische Strukturermittlung bei geeigneten Molekülen empfindlicher auf Unterschiede in den Bindungslängen ansprechen als die Röntgenstrukturanalyse, wenngleich im vorliegenden Fall nur in qualitativem Sinn. (Bekanntlich ergeben sich ja aus den Rotationsspektren einfacher Gasmoleküle mit die genauesten Bindungslängen.) In der Tat können bei nahezu hochsymmetrischen Verbindungen mit nur geringfügig verschiedenen Atomabständen innerhalb eines Moleküls, die so bedingten Symmetrierniedrigungen IR-spektroskopisch mühelos nachgewiesen werden. So läßt sich z.B. eine Jahn-Teller-Verzerrung des $[TiF_6]^{3-}$ -Ions im $(NH_4)_3[TiF_6]$ durch die großen Bandenverschiebungen und -aufspaltungen zweifelsfrei nachweisen¹⁸, wobei man mit Ti-F-Bindungslängenunterschieden in der hier interessierenden Größenordnung rechnen darf und Wasserstoffbrücken sicher nicht Ursache der verschiedenen Ti-F-Bindungen sind. Eine systematische Untersuchung ähnlicher "Grenzfälle" wird dadurch fast unmöglich gemacht, daß eventuell als gleich lang angegebene Atomabstände mit allen Fehlern der Röntgenstrukturanalyse behaftet sind, so daß beim IR-spektroskopischen Nachweis der Verzerrung einer als "symmetrisch" beschriebenen Struktur keine wirkliche Kontrollmöglichkeit der Aussage besteht. Befremdend muß dem Betrachter z.B. die Tatsache erscheinen, daß vom $(C_6H_6)_2Cr$ bei jeder "quantitativen" Strukturbestimmung unterschiedliche CC-Abstände gefunden wurden, vgl. Tabelle 3.

TABELLE 3
AUS EXPERIMENTEN ERRECHNETE CC-ABSTÄNDE FÜR $(C_6H_6)_2Cr$

Methode, Lit.	C_1-C_2	C_2-C_3	$C-C$ (Mittel)	Temp. (°K)
Röntgen ⁷	1.366	1.436	(1.401)	~300
Röntgen ¹⁰			1.387	~300
Aus Ref. 10 nach Ref. 11	1.381	1.412	(1.397)	~300
Röntgen ¹²			1.417	100
Elektronenbeugg. ¹⁴			1.4230	453
	(1.3933)	1.4569)	(1.4251)	

Ganz in Übereinstimmung mit der heutigen Auffassung von der komplexen π -Bindung—Beteiligung von π -Elektronen der Ringe an der Bindung zum Metall und Rückbindung mit daraus folgender teilweiser Auffüllung von anti-bindenden Molekülbahnfunktionen der Ringe—zeigt die Abnahme der entsprechenden CC-Valenzfrequenzen vom Benzol zum $(C_6H_6)_2Cr$, daß die CC-Abstände im Komplex sicher nicht kleiner, sondern eher größer als im freien Kohlenwasserstoff, d.h. $1.397 \pm$

* Die Methode wurde auf dem Gebiet der Aromaten-Metall-Komplexe erstmals angewendet von Cotton, Liehr und Wilkinson¹⁷.

0.001 Å¹⁹, sein werden. Nimmt man ferner für die CC-Bindungslänge in den Ringliganden eine (plausible) Temperaturabhängigkeit dergestalt an, daß mit steigender Temperatur die CC-Bindung etwas größer wird, so muß man zwischen den fast gleichen Werten bei 100°K und ~450°K interpolieren, d.h. bei Raumtemperatur einen mittleren CC-Abstand von 1.420 Å annehmen. Dann scheiden aber zumindest die auf der Untersuchung *loc. cit.*¹⁰ beruhenden Werte als unwahrscheinlich aus.

Insgesamt zeigt das behandelte Beispiel, wie problematisch "quantitative" Strukturbestimmungen mitunter sein können. Die qualitative Genauigkeit der IR-Spektroskopie bei Strukturermittlungen an kristallinen Verbindungen darf jedoch, sobald sich diese auf Symmetriestimmungen reduzieren lassen, unseres Erachtens als der heutigen Röntgenstrukturanalyse zumindest gleichwertig angesehen werden.

DANK

Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Überlassung des Spektrometers, Fr. E. ABART für ihre Mitarbeit bei der Aufnahme der Spektren.

ZUSAMMENFASSUNG

Die fernen IR-Spektren von kubischem (C₆H₆)₂Cr und (C₆H₆)₂V sowie von monoklinem (C₆H₆)₂V werden angegeben und anhand der Lagegruppensymmetrien diskutiert. Aus dem Vergleich der drei Spektren der Ring-Metall-Ring-Gerüste einerseits und der Ligandenspektren der beiden ersten Komplexe andererseits darf man auf eine nicht allein durch Kristallkräfte bedingte Ringverzerrung im kristallinen (C₆H₆)₂Cr schließen. Des weiteren wird eine Zusammenfassung der bisher vorliegenden Strukturuntersuchungen gegeben.

SUMMARY

The far infrared spectra of cubic (C₆H₆)₂Cr and (C₆H₆)₂V as well as of monoclinic (C₆H₆)₂V are given and discussed in terms of the site group symmetries. By comparing the three spectra of the ring-metal-ring skeletons on one hand and the ligand spectra of the first two complexes on the other hand one can deduce a ring distortion for crystalline (C₆H₆)₂Cr, which is not only caused by crystal forces. Furthermore a review of the results of known structural investigations is given.

LITERATUR

- 1 (a) E. O. FISCHER, M. v. FOERSTER, C. G. KREITER UND K. E. SCHWARZHANS, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 119;
- (b) H. P. FRITZ, B. M. GOLLA, H. J. KELLER UND K. E. SCHWARZHANS, *Z. Naturforschg.*, 18b, im Erscheinen.
- 2 E. RUCH, *Tagg.bcr. Hauptjahrestagg. 1955, Chem. Gez. DDR., Akademie-Verlag, Berlin, 1956, S. 125.*
- 3 E. WEISS UND E. O. FISCHER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 286 (1956) 142.
- 4 H. P. FRITZ UND W. LÜTTKE, *5th ICCO, London 1959, Chem. Soc. Spec. Publ.*, No. 13, S. 123.
- 5 R. G. SNYDER, *Spectrochim. Acta*, 15 (1959) 807.
- 6 H. P. FRITZ, W. LÜTTKE, H. STAMMREICH UND R. FORNERIS, *Spectrochim. Acta*, 17 (1961) 1068; *Chem. Ber.*, 92 (1959) 3246.
- 7 F. JELLINEK, *Nature*, 187 (1960) 871.

- 8 F. JELLINEK, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 43.
- 9 P. J. WHEATLEY, pers. Mittlg. an F. Jellinek (1964), zit. in Ref. 11.
- 10 F. A. COTTON, W. A. DOLLASE UND J. S. WOOD, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1543.
- 11 J. A. IBERS, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 3129.
- 12 E. KEULEN UND F. JELLINEK, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 490.
- 13 L. SCHÄFER, Diss. Universität München, 1965.
- 14 A. HAALAND, *Acta Chem. Scand.*, 19 (1965) 41.
- 15 E. O. FISCHER, H. P. FRITZ, J. MANCHOT, E. PRIEBE UND R. SCHNEIDER, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1418.
- 16 W. K. WINTER, B. CURNUTTE, JR., UND S. E. WHITCOMB, *Spectrochim. Acta*, 12 (1959) 1085.
- 17 F. A. COTTON, A. D. LIEHR UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 175.
- 18 H. L. SCHLÄFER UND H. P. FRITZ, unveröffentlicht.
- 19 *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Chem. Soc. Spec. Publ. No. 11, 1958.

J. Organometal. Chem., 7 (1967) 121–127