

Journal of Organometallic Chemistry, 122 (1976) 197–208
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ELEKTRONENREICHE ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE

II *. NITRIL-PHOSPHAN-MOLYBDÄNDICARBONYLE: FARBE UND SOLVATOCHROMIE

FRANZ HOHMANN und HEINDIRK TOM DIECK *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, Theodor-Stern-Kai 7, 6000 Frankfurt/Main 70 (B.R.D.)

(Eingegangen den 2. Juni 1976)

Summary

Complexes of aromatic or α,β -unsaturated nitriles $Y-CN$ of the type $(Y-CN)_2(PR_3)_2Mo(CO)_2$ and $(Y-CN)(PR_3)_3Mo(CO)_2$ are new chromophores. Their intense electronic absorption band in the visible spectrum is strongly influenced by substituents and solvent polarity. Acceptor properties of nitriles are discussed on the basis of CNDO-calculations. CT-character and solvatochromism can be interpreted in terms of the back-bonding ability of the nitriles in electron-rich metal complexes.

Zusammenfassung

Komplexe aromatischer und α,β -ungesättigter Nitrile $Y-CN$ des Typs $(Y-CN)_2(PR_3)_2Mo(CO)_2$ und $(Y-CN)(PR_3)_3Mo(CO)_2$ stellen neue Chromophore dar. Ihre intensive Elektronenabsorptionsbande im Sichtbaren wird stark von Substituenten und von der Lösungsmittelpolarität beeinflusst.

Die Akzeptoreigenschaften von Nitrilen werden auf der Grundlage von CNDO-Rechnungen diskutiert. CT-Charakter und Solvatochromie lassen sich im Rahmen der Rückbindungsfähigkeit der Nitrile in elektronenreichen Metallkomplexen deuten.

Einleitung

Nitrile stellen im sichtbaren Bereich keine Chromophore dar. Ebenso wenig zeigen Nitril-Komplexe von Metallen in normalen Oxidationsstufen ungewöhnliche Farben, da sich Nitrile in ihrer Donoreigenschaft nicht wesentlich von

* Mitt. I siehe Ref. 1.

TABELLE 1
 ABSORPTIONSMAXIMA DER TRIPHENYLPHOSPHANKOMPLEX A IN BENZOL UND THF (cm⁻¹)

Kompl.-Nr.	Nitril	Absorptionsmaxima in Benzol				Absorptionsmaxima in THF			
		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
I	A	20920	26460	29590	31060	21370	26460 ^a		
II	A	20830	26320	29150	31060	21280	26040		
III	A	21190	26670	29410	31250	21600	25970		
IV	A	21410	26670	28990	31250	21930	25970		
V	A	19530	27780	30120	31250	19610	26600		
VI	A	19800	27030	29410	32050	19840	26670		
VII	A	20200	27170	28410	31250	20330	26740		
VIII	A	19310	27030	29410	30710	19380	26670		
IX	A	19760	27030	28990	31250	19800	26740		
X	A	19960	26880	29590	31250	20240	26880		
XI	A	23810	26510	28990	^a	24570	25910		
XII	A	23420	25640	^a		24040	25970		
XIII	A	22730	25790	29880	32260	23420	26320		
XIV	A	22830	26320			23260	26040		
XV	A	16670	dabei	Zers.		Zers.			
XVI	A	21190	26670	29410	31250	21790	25970		
XVII	A	21140	26180	29150	31060	21550	26320 ^a		
XVIII	A	17450	28170	30300		17700	27170		
XIX	A	17360	28330	29670	30300	17480	28170		
XX	A	unlöslich				unlöslich			
XXI	A	13160	^a			14140	^a		
		14860				14490			
		16780				16860			
XXII	A	21280				Zers.			
XXIII	A	21740	26180		31060	22470	26320		
XXIV	A	21510	26600		32470	22120	27030		
XXV	A	17510	26910		32570	18020	26670		
XXVI	A	13070	26320	^a		13440	26320		
XXVII	A	16180	26670	^a		16530	26530		
XXVIII	A	14710	21280			Zers.			
		16670	25000						

^a Anstieg zum UV ohne weitere, ausgeprägte Maxima.

TABELLE 2

LÖSUNGSMITTELABHÄNGIGKEIT DER ν_1 -BANDE VON TRIBUTYLPHOSPHANKOMPLEXEN B (cm^{-1})

Kompl.-Nr.	Nitril	ν_1 (n-Hexan)	ν_1 (Benzol)	ν_1 (THF)	ν_1 (Methanol)	$\Delta\nu_{\text{solv}}$ (n-Hexan/Methanol)
I	Benzonitril	18120 ^a	18800 ^a	19340 ^a	21050 ^b	2930
II	o-Tolunitril	18210	18800	19160	20750	2540
III	m-Tolunitril	18250	18940	19380	21050	2800
IV	p-Tolunitril	18620	19310	19760	21740	3120
VII	p-Chlorbenzonitril	17330	18080	18180	19530	2200
X	p-Brombenzonitril	17100	17990	18120	19610	2510
XI	p-Dimethylaminbenzonitril	20530	21400	18120	26330	5800
XII	p-Aminobenzonitril	21190	21190		25640	
XIII	p-Methoxybenzonitril	19420	19800	20830	23640	4220
XVIII	2,6-Dichlorbenzonitril	15630	16130	15870	16890	1260
XXVII	Cyanostilben	13510	13850	13990	15340	1830

^a In allen Komplexen tritt eine Schulter bei kleineren ν auf, ^b In Methanol Schulter meist nicht mehr erkennbar.

TABELLE 3

LÖSUNGSMITTELABHÄNGIGKEIT DER ν_1 -BANDE VON TRIBUTYLPHOSPHANKOMPLEXEN C (cm^{-1})

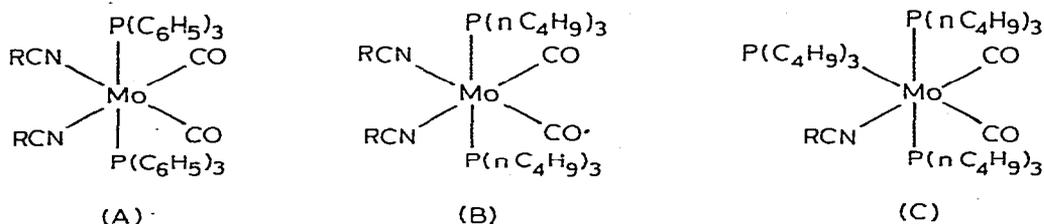
Kompl.-Nr.	Nitril	ν_1 (n-Hexan)	ν_1 (Benzol)	ν_1 (THF)	ν_1 (Methanol)	$\Delta\nu_{\text{solv}}$ (n-Hexan/Methanol)
I	Benzonitril	18520	19080	19610	20960	2440
II	o-Tolunitril	18450	18870	19190	20660	2210
III	m-Tolunitril	18690	19230	19720	21050	2360
IV	p-Tolunitril	19050	19610	20200	21740	2690
V	o-Chlorbenzonitril	16780	17300	17700	18800	2020
VI	m-Chlorbenzonitril	17240	17670	17950	19050	1810
VII	p-Chlorbenzonitril	17540	18180	18420	19610	2070
VIII	o-Brombenzonitril	16610	17150	17420	18520	1910
IX	m-Brombenzonitril	17060	17610	17860	18940	1880
X	p-Brombenzonitril	17390	17760	18120	19420	2030
XI	p-Dimethylaminbenzonitril	21050	21650	22470	24690	3640
XII	p-Aminobenzonitril	20750	21550		24100	3350
XIII	p-Methoxybenzonitril	20000	20540	21190	22880	2880
XVI	2,3-Dimethylbenzonitril	18520	19230	19610	21100	2580
XVII	2,5-Dimethylbenzonitril	18590	19080	19420	20700	2110
XVIII	2,6-Dichlorbenzonitril	14710	15620	16290	16500	1790
XXIII	Methacrylnitril	19230	19880	20410	22030	2800
XXIV	Crotonsäurenitril	19050	19880	20620	22730	3680
XXVII	Cyanostilben	13510	13550	13990	15720	2210

^a In allen LM tritt auf der energiereicheren Seite von ν_1 eine weitere Bande auf, in Hexan ca 1200–1500 cm^{-1} , die in MeOH nurmehr als Schulter ausgeprägt ist.

anderen N-koordinierten Liganden unterscheiden und als Akzeptoren kaum in Frage kommen. Das muss dann nicht mehr gelten, wenn Nitrile als Liganden an elektronenreichen, leichtoxidierbaren Metallen in niedrigen Oxidationsstufen stehen.

Als Indiz der relativen Akzeptorbereitschaft von N-koordinierten Nitrilen in Komplexen kann die Lage der CN-Valenzfrequenz gegenüber dem freien Liganden gelten. In Addukten von Lewis-Säuren an Nitrile findet man eine Erhöhung dieser Frequenz. Nur in einigen Fällen ist bisher eine Erniedrigung beobachtet worden [2]. Nur bei Komplexen mit deutlich infolge Rückbildung erniedrigten CN-Frequenzen [1] werden (für aromatische und ungesättigte Nitrile) neue Chromophoreigenschaften erwartet.

Diese Eigenschaften zeigen nun gerade Nitril-phosphan-molybdädicarbonyl [1], über deren Farbe und Solvatochromie im folgenden anhand der drei Verbindungsreihen A—C berichtet wird.



In den aus Bis(acetonitril)- π -allyl-bromo-dicarbonylmolybdän und 3 oder 4 Mol Phosphan unter reduktiver Entallylierung erhaltenen gelben Ausgangskomplexen [3] ($R = CH_3$) wird Acetonitril rasch durch aromatische oder α,β -ungesättigte Nitrile bei Raumtemperatur ersetzt, und je nach Substituent kristallisieren orangefarbene bis blaugrüne, äusserst intensiv gefärbte Komplexe A—C.

Aufnahme der Elektronenspektren

Die Elektronenspektren der Nitrilkomplexe wurden in mindestens je einem unpolaren und polaren Lösungsmittel aufgenommen. Aus Löslichkeitsgründen kam dabei für die Triphenylphosphankomplexe A nur Benzol und Tetrahydrofuran in Frage (Tabelle 1). Die Tabelle enthält neben der lösungsmittelabhängigen, farbbestimmenden 1. Bande noch die weiteren, im sichtbaren und nahen UV-Bereich auftretenden Maxima.

Tabelle 2 enthält für die Tributylphosphankomplexe B Messungen für die 1. Bande auch in n-Hexan und in Methanol. Dadurch wird deutlich, dass die entscheidenden Solvatochromiebeiträge erst mit diesem Lösungsmittelpaar auffindbar sind.

Auch für die gut löslichen Tris(tributylphosphan)-Komplexe C ist die Messung in vier Lösungsmitteln angegeben (Tabelle 3). Wegen der erheblichen Luftempfindlichkeit wurden die Substanzen für die meisten Messungen nicht eingewogen; in einer Spezialküvette mit Schlenck-Ansatz und einem zusätzlichen Vorratgefäss für Lösungsmittel wurden Lösungen einstellbarer Konzentration erst kurz vor der Messung bereitet.

Für Triphenylphosphan-Komplexe A aromatischer Nitrile beobachtet man im Bereich von $10\,000$ — $33\,000\text{ cm}^{-1}$ vier, für Komplexe α,β -ungesättigter Ni-

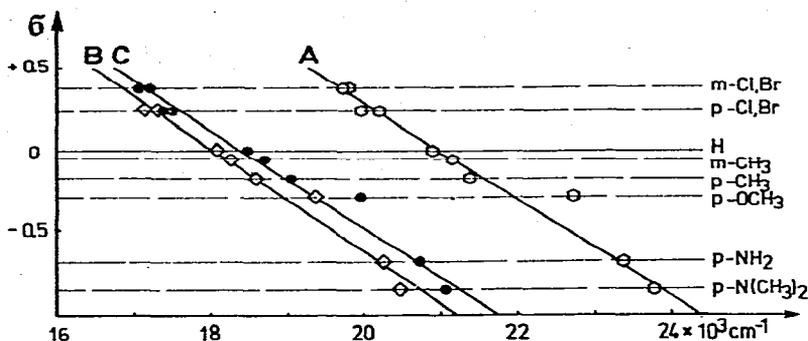


Fig. 1. Korrelation von Hammett-Konstanten (σ) mit Anregungsenergien (ν_1 in cm^{-1}) von Nitrilkomplexen A (in Benzol) und B, C (in Hexan).

trile drei Banden. Lediglich die erste, in Benzol zwischen 13 000 und 24 000 cm^{-1} gelegen, zeigt starke Substituentenabhängigkeit und eine negative Solvatochromie [4]. Das legt eine Korrelation der Anregungsenergien mit substituentenspezifischen Parametern nahe; *o*-, *m*-, oder *p*-Stellung eines Substituenten macht allerdings nur einen geringen Unterschied in den 1. Anregungsenergien. Figur 1 zeigt die Korrelation für *m*- und *p*-substituierte Nitrile mit Hammett'schen σ -Konstanten.

Während für Komplexe B und C die erste Bande entweder eine langwellig vorgelagerte Schulter oder weitere, schwächere Bande zeigt ($\Delta\nu < 1500 \text{ cm}^{-1}$), fehlt dies bei Komplexen A (Fig. 2 und 3). Lediglich mit 4-Cyanpyridin (XXI A) ergeben sich 3 Maxima, die auf das Auftreten der drei möglichen Koordinationsisomeren [1] (Nitril-N + Nitril-N; Nitril-N + Pyridin-N; Py-N + Py-N) zurückzuführen sind.

Ausserhalb des in Tab. 1 angegebenen Bereichs zeigen alle Komplexe A-C eine intensive Absorption bei 38 000 cm^{-1} . Sie findet sich aber z.B. ähnlich auch bei *trans*-Bis(tricyclohexylphosphan)-tetracarbonyl-molybdän oder bei Tris(acetonitril)-triacarbonyl-molybdän und hängt somit nicht spezifisch mit Nitrilliganden zusammen.

Die Komplexe B (Tabelle 2) mit dem stärker basischen Tributylphosphan zeigen die erste Bande (ν_1) ca 2500 cm^{-1} langwellig gegen entsprechende A-Komplexe verschoben. Substituenteneffekte und Solvatochromie sind ähnlich stark ausgeprägt. Die vorgelagerte Schulter verschwindet meist in polaren Medien durch Bandenverbreiterung oder gegebenenfalls auch eine etwas stärkere Solvatochromie. Komplexe B mit α, β -ungesättigten Nitrilen müssen unmittelbar nach ihrer *in-situ*-Darstellung gemessen werden, da sie schnell zu σ, π -verbrückten dimeren Komplexen weiterreagieren [5].

Trotz Symmetrierniedrigung $C_{2v} \rightarrow C_s$ beim Übergang von Bis- zu Mononitrilkomplexen zeigen Verbindungen B und C keine wesentlichen Unterschiede. Das typische Solvatochromieverhalten ist in Fig. 4 an einigen Beispielen dargestellt. Die Solvatochromie beträgt für einzelne Verbindungen bis zu 6000 cm^{-1} , während man für das ebenfalls von uns untersuchte solvatochrome System der Diazadienmetallcarbonyle nur knapp 3000 cm^{-1} erreicht [6a,b]; Diazadienkomplexe mit Bis(phosphan)molybdändicarbonyl-Rest zeigen

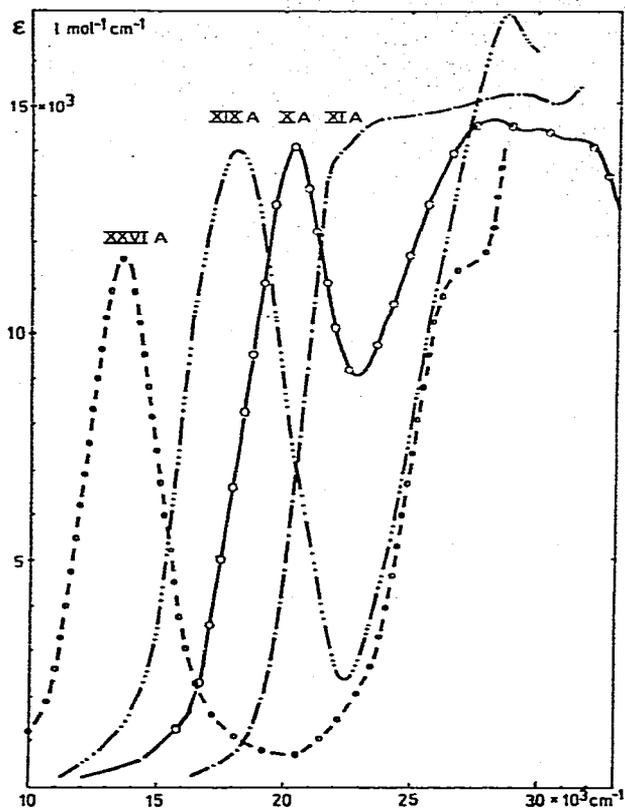
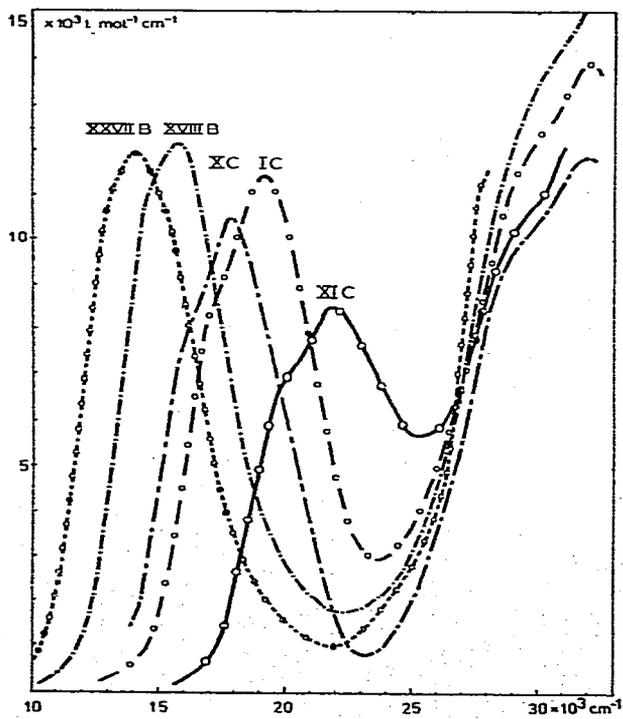


Fig. 2. Elektronenspektren der Triphenylphosphankomplexe X A, XI A, XIX A und XXVI A in Benzol.



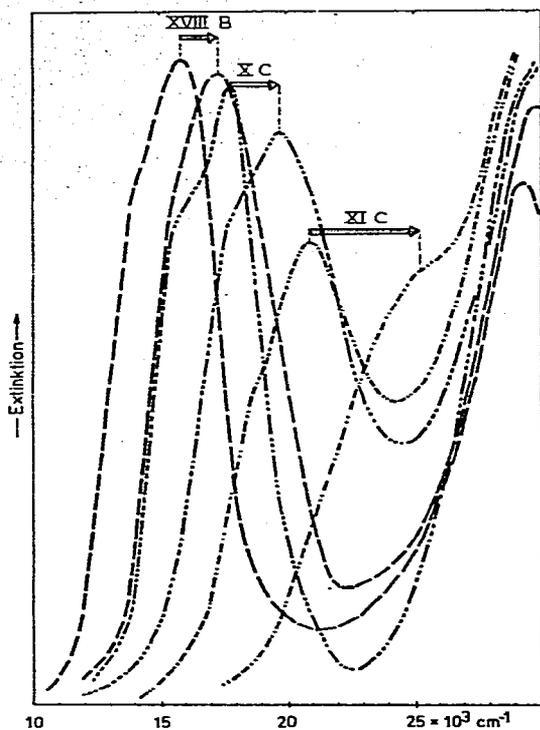


Fig. 4. Solvatochromie Hexan/Methanol der farbgebenden Bande ν_1 am Beispiel der Komplexe XVIII B, X C und XI C.

aus Gründen eines geänderten Grundzustandsdipolmoments meist nur kleine oder umgekehrte Solvatochromie. Die hier beschriebenen Nitrilkomplexe eignen sich daher gut zur Unterscheidung von Lösungsmittelparametern relativ wenig polarer Solventien.

Akzeptoreigenschaften koordinierter Nitrile

Die Donatoreigenschaften aromatischer und konjugierter Nitrile sind denen von Alkynitrilen vergleichbar. π^* -Orbitale geeigneter Symmetrie für π -Rückbindungen liegen hier zum Teil wesentlich günstiger. Von den fünf π^* -Orbitalen des Benzonnitrils entfällt eines für d/π -Wechselwirkungen (π_2), da es keinen N-Koeffizienten besitzt. Bei σ -Koordination des Benzonnitrils über den Stickstoff werden die π^* -Orbitale erheblich in Energie und Koeffizientenverteilung verändert. Fig. 5 zeigt ein Korrelationsdiagramm für Benzonnitril und N-protoniertes Benzonnitril, wie es aus modifizierten CNDO/2-Rechnungen erhalten wird [7].

Im freien Benzonnitril liegen die typischen Nitril- π^* -Orbitale (π_3 , π_4) erheblich über den ursprünglich entarteten Ring- π^* -Orbitalen (π_1 , π_2). Bei σ -Koordination eines Protons sieht man die unterschiedliche Wirkung auf diese beiden Typen sehr gut an π_2 und π_4 , die als interner Standard dienen können. Das am Nitrilteil lokalisierte π_4 wird mit $\Delta E \sim 7.3$ eV unter das reine Ring- π^* -Orbital π_2 ($\Delta E \sim 4.1$ eV) abgesenkt. Damit hat, wie zu erwarten, das günstigste π^* -Orbital im

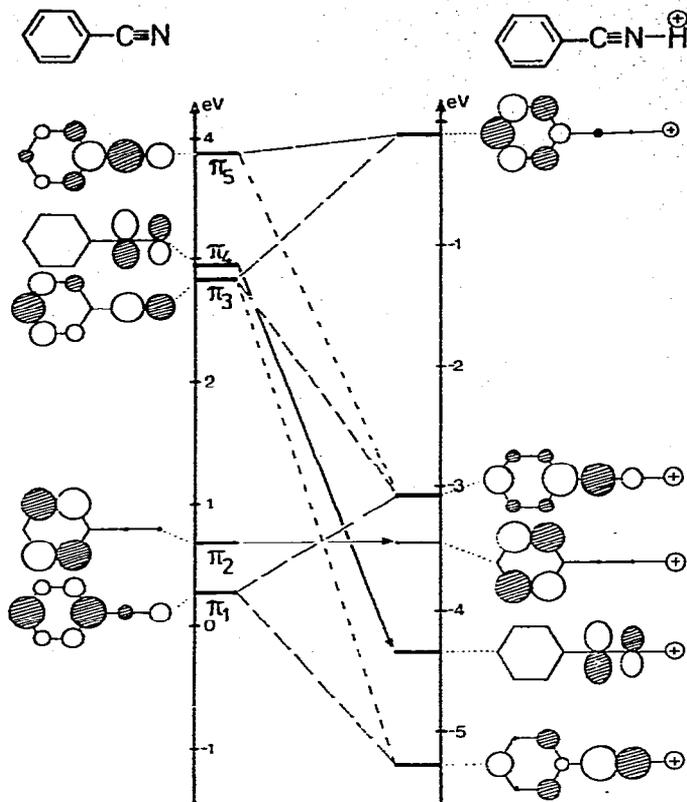


Fig. 5. π^* -Orbitalkorrelation für Benzonitril und N-protoniertes Benzonitril ($d(\text{N}-\text{H}) = 1.1 \text{ \AA}$) nach CNDO/2-Rechnungen. Die eingezeichneten Kreisflächen sind den Koeffizientenquadraten proportional.

protonierten System deutlichen Nitril- und nicht wie vorher Ringcharakter. Erst durch die σ -Koordination erhält das aromatische (oder α,β -ungesättigte) Nitril das für effektive π -Rückbindungen erforderliche Koeffizientenmuster. Das nach Rechnung im σ -Komplex zweitgünstigste π^* -Orbital entspricht dem in Alkylnitrilen, die bislang in keinem Komplex zu chromophoren Eigenschaften im langwelligeren sichtbaren Spektralbereich führten. Alle weiteren π^* -Orbitale können sodann für Rückbindungen vernachlässigt werden. Auch bei nur qualitativer Berücksichtigung der an anderen Systemen [8] als brauchbar erwiesenen Rechenergebnisse ist klar, dass chromophorer Charakter von aromatischen Nitrilen in Metallkomplexen nur von einem stark am Nitril lokalisierten π_1 herrühren kann.

Diskussion der Elektronenspektren

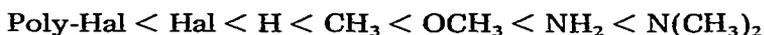
Nach Lage der CO-Schwingungsfrequenzen der Komplexe A—C muss man für alle ein erhebliches Grundzustandsdipolmoment μ_G annehmen [1], und damit eine zunehmende Stabilisierung der Moleküle in polaren Solventien. Die grosse Solvatochromie, wie sie hier gefunden wird, bedeutet eine starke Änderung des Dipolmoments im zugehörigen angeregten Zustand. Starke Änderungen

sind aber dann zu erwarten, wenn die Elektronenanregung in oder gegen die Richtung von μ_G erfolgt. Wird die Anregung in zunehmend polaren Lösungsmitteln erschwert, muss das Dipolmoment im angeregten Zustand (μ_A) kleiner sein als μ_G oder von anderem Vorzeichen. Diese negative Solvatochromie findet man bei den Nitrilkomplexen. Sie legt eine Anregung vom Metall auf die Nitrilliganden nahe [6a,b].

Die Substituentenabhängigkeit der Absorptionsmaxima ν_1 und der Solvatochromie $\Delta\nu$ beweist ausserdem, dass das relevante Nitril- π^* -Orbital π_1 über einem der d -Orbitale des oktaedrischen d^6 -Metalls liegt; denn jede Destabilisierung von π_1 führt zu einer Blauverschiebung.

Genauer muss man allerdings sagen, dass es keine reinen Metall- d - und Ligand- π_1^* -Orbitale mehr gibt, da aus Symmetriegründen eine Wechselwirkung eintritt. Je besser das Akzeptororbital π_1 energetisch ist, desto effektiver ist die MO-Wechselwirkung und desto weniger sind die ursprünglichen Metall- d -Elektronen wirklich am Metall lokalisiert. $\Delta\nu$ muss dann auch kleiner werden, da die elektronische Anregung ihren typischen CT-Charakter mehr und mehr einbüsst [6a] (Fig. 6).

Die Reihe der Substituenteneffekte ist für alle drei Komplexreihen (Tab. 1–3) gleich; für ν_1 gilt:



Für α,β -ungesättigte Nitrile XXII–XXVII gilt im Prinzip dasselbe.

Einen interessanten Unterschied zeigen Tributylphosphankomplexe B und C gegenüber Triphenylphosphankomplexen A. Die ν_1 -Absorption zeigt bei B und C nämlich deutlich eine langwellige Schulter (Fig. 3), bei A aber nicht. Da als Akzeptororbital im Nitril nur π_1 in Frage kommt, müssen dafür entweder Konformationsunterschiede der koordinierten Nitrile oder Energieunterschiede der d -Orbitale in den Typen A–C verantwortlich sein.

Molekülmodelle zeigen, dass sterisch in Tributylphosphankomplexen alle Winkelstellungen der Benzonnitrile möglich sein sollten. Sowohl in der horizontalen als auch in der vertikalen Stellung ($\Theta = 0$ bzw. 90°) gibt es d/π^* -Übergangsmöglichkeiten. Stellungen mit $0 < \Theta < 90^\circ$ lassen sich vektorieell in obige zerlegen und tragen dementsprechend zu den Intensitäten der einzelnen Bandenkomponente bei. Das Auftreten der Schulter muss bei B und C gedeutet werden aus der unterschiedlichen Energie der drei d -Orbitale a_1 , a_2 und b_2 , die Intensität aus der Population der Konformeren (s. Fig. 6).

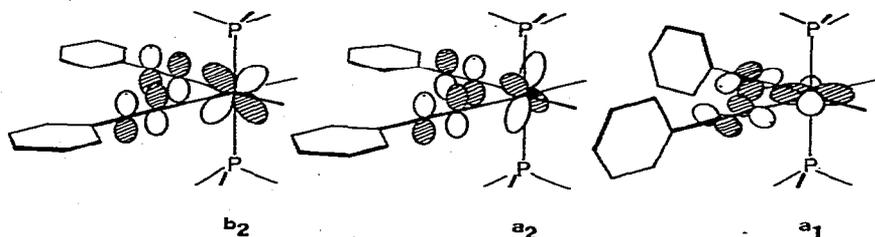


Fig. 6. d/π_1 -Wechselwirkungen von Bis(benzonnitrilkomplexen) A und B unter Symmetrie C_{2v} bei horizontaler (a_2/b_2) und vertikaler Konformation (a_1).

Bei Triphenylphosphankomplexen könnte der Energieunterschied des a_1-d -Orbitals gegenüber den anderen beiden (a_2 und b_2) kleiner sein. $P(C_6H_5)_3$ ist ja deutlich weniger basisch, elektrochemisch gemessene Oxidationspotentiale sind um ca 100 mV grösser als bei $P(n-Bu)_3$ -Verbindungen [9]. Ebensogut könnte aber auch der deutlich grössere Raumbedarf der Phosphane in A eine Population eines Konformeren mit vertikalen Benzonitrilen verhindern.

Trotz der Symmetrierniedrigung von $C_{2v} \rightarrow C_s$ zeigen die Mononitrilkomplexe C keine Unterschiede in der Spektrenstruktur. Auch hier müsste freie Rotation des einen Nitrils sterisch möglich sein.

In allen Fällen liegen die 2. Banden erst im nahen UV, was im übrigen zur Farbqualität der Verbindungen phänomenologisch beiträgt. Die Lage von ν_2 liesse eine Interpretation als CT-Übergang Metall $\rightarrow \pi_2$ zu; doch ist bei diesen Energien die Ladungsübertragung in die CO-Gruppen nicht mehr vernachlässigbar. Eine solche lokalisierte Zurechnung wird auch durch die fehlende Solvatochromie von ν_2 widerlegt.

Vergleicht man die Nitrilkomplexe mit den gleichfalls von uns eingehend untersuchten Diazadien-molybdäntetra- und -dicarbonylen [6a] gleicher Symmetrie, so wird in den Komplexen A-C die farbgebende Anregung durch Solvensnahordnung erheblich mehr erschwert.

Beobachtet man bei Heterodientetracarbonylkomplexen nur $\Delta\nu_{solv} < -3000$ cm^{-1} , bei A- oder C-analogen Heterodiendicarbonylen gar Werte von +800 bis -600 cm^{-1} so erreicht $\Delta\nu$ bei XI B fast -6000 cm^{-1} . Die Komplexe eignen sich damit zur Messung fein abgestufter Lösungsmittelparameter. Die Farben der kristallinen Substanzen, einige zeigen starken metallischen Glanz, sowie die Feststoff-IR-Spektren in Nujol oder KBr beweisen, dass im Kristall ähnlich starke Dipol-Dipol-Kräfte wirken wie in den polarsten Lösungsmitteln.

Je unterschiedlicher die Koeffizienten der d -Orbitale und der π_1 -Orbitale am Grundzustand und im angeregten Zustand sind, desto ausgeprägter ist auch der CT-Charakter und damit die Solvatochromie. Es überrascht daher nicht, dass ähnlich wie in Fig. 1 auch $\Delta\nu_{solv}$ mit den Hammett'schen σ_p -Werten korreliert. Extrapolation der $\nu/\Delta\nu$ -Abhängigkeit bis zu $\Delta\nu_{solv} = 0$ führt zu Grenzwerten von $\nu \sim 15\ 000$ cm^{-1} für B und $\nu \sim 13\ 000$ cm^{-1} für C.

Auch diese Solvatochromieergebnisse zeigen deutlich, dass Nitrile erst bei extremem Elektronenreichtum des Zentralmetalls (Oxidationspotentiale der oktaedrisch koordinierten Komplexe um ca. 0 Volt gegen Ag/Ag^+) zu effektiver Rückbindung neigen [9]. So steigt ν_1 beim Übergang vom Tris(phosphan)-dicarbonyl XVIII C zu einem entsprechenden, weniger destabilisierten Bis-(phosphan)-*cis*-tricarbonyl von 14 700 auf 18 080 cm^{-1} , und $\Delta\nu_{solv}$ (Hexan-Methanol) von 1790 auf 3000 cm^{-1} an [10].

Die Verschiebung der CN-Valenzfrequenz gegenüber dem freien Liganden ist gleichfalls etwa linear mit der Solvatochromie korrelierbar. Damit wird ebenfalls deutlich, dass die beobachteten Effekte in der Tat die Rückbindungsfähigkeiten der Nitrile in elektronenreichen Komplexen wiedergeben.

Schlussbemerkungen

Solvatochromieuntersuchungen von Nitrilkomplexen elektronenreicher Metallsysteme zeigen, dass auch Liganden, denen im allgemeinen keine guten

Rückbindungseigenschaften zugesprochen werden, sowohl im elektronischen Grundzustand, besonders aber im 1. angeregten Zustand in erheblichem Masse Metallelektronen übernehmen. Das hat mehrere, wichtige Konsequenzen:

- (1) Vermeintlich schlechte π -Akzeptoren können in elektronenreichen Verbindungen zu neuen Chromophoren führen.
- (2) Die relativen Bindungsstärken solcher Liganden sind in elektronenreichen Komplexen u.U. grösser als erwartet.
- (3) Die mit sehr gut rückbindenden Liganden faktisch eintretende Oxidation des Metalls wird hier nicht auftreten; CT-photochemisch sollten die übrigen Metall-Liganden aktivierbar sein.

Die auf MO-Basis geführte Diskussion der Ligandeneigenschaften von aromatischen (ungesättigten) Nitrilen hat den dominierenden σ -Effekt für die Rückbindungseigenschaften von Liganden deutlich gemacht, die über freie Elektronenpaare an das Metall koordiniert sind. Wir werden von anderen Ligandensystemen an elektronenreichen Metallen (Ketone, Thioketone, Amide, Thioamide) unter diesen Gesichtspunkten demnächst berichten.

Die Synthese der hier untersuchten Verbindungen ist von uns bereits beschrieben worden [1]. Alle Elektronenspektren wurden mit einem Cary 14 in stickstoffgesättigten, reinsten Lösungsmitteln aufgenommen. Als Küvetten dienten entweder 1 cm Quarz-Küvetten mit Schlenckaufsatz (Fa. Hellma). Hierbei muss der Cary-Probenraum durch einen Aufsatz erweitert werden. Oder es wird eine Küvette mit einem Vorratsarm (parallel zum Küvettenkörper in ca. 2 cm Abstand) für Lösungsmittel und seitl. Hahnansatz verwendet. Hierin lassen sich in gewissem Rahmen Lösungen verschiedener Konzentration durch Verdünnen ohne Öffnen der Küvetten erhalten. Für quantitative Messungen werden die kristallinen Substanzen in 10 ml-Messkölbchen mit seitl. Hahnansatz (Gesamtgewicht 20 g) unter Stickstoff eingewogen (bei ν_1 -Extinktionen von 10 000–15 000 l/mol cm^{-1} ca. 0.8–1.2 mg).

Dank

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken auch der BASF AG, Ludwigshafen, der Hoechst AG, Frankfurt und der Riedel de Haen AG, Seelze, für die grosszügige Überlassung von Chemikalien.

Literatur

- 1 F. Hohmann und H. tom Dieck, *J. Organometal. Chem.*, **85** (1975) 47.
- 2 R.E. Clarke und P.C. Ford, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 227; P.C. Ford, *Coord. Chem. Rev.*, **5** (1970) 75; B.L. Ross, J.G. Grasselli, W.M. Ritchey und H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 1023; H. Schubert und R.K. Sheline, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 1071; J.F. Guttenberg und W. Strohmeier, *Chem. Ber.*, **100** (1967) 2807; M. Herberhold und H. Brabetz, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 3896; **103** (1970) 3909.
- 3 H. Friedel, I.W. Renk und H. tom Dieck, *J. Organometal. Chem.*, **26** (1971) 247; H. tom Dieck und H. Friedel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1969) 411.
- 4 Chr. Reichardt, *Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie* Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
- 5 F. Hohmann, C. Krüger und H. tom Dieck, in Vorbereitung.
- 6 (a) H. tom Dieck und I.W. Renk, *Chem. Ber.*, **104** (1971) 110; **105** (1972) 1403, 1419; H. tom Dieck, K.-D. Franz und F. Hohmann, *ibid.*, **108** (1975) 163; (b) H. Saito, J. Fujita und K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41** (1968) 863; D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **396** (1973) 46; ferner auch: J. Burgess und S.F.N. Morton, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1712; A.T.T. Hsieh und B.O. West, *J. Organometal.*

- Chem., 78 (1974) C40; T.R. Miller und I.G. Dance, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 6970.
- 7 Modifiziertes CNDO/2-Programm: J. Kroner, D. Proch, W. Fuss und H. Bock, Tetrahedron, 28 (1972) 1585.
 - 8 H. Stafast, Dissertation Univ. Frankfurt/Main, 1974.
 - 9 E. Kühl, Diplomarbeit Univ. Frankfurt/Main, 1975.
 - 10 F. Hohmann, Dissertation Univ. Frankfurt/Main, 1975.