

Ligandenfeldstabilisierung und molare Extinktion bei oktaedrischen Chrom(III)-Komplexen in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Liganden*

Von

V. Gutmann und G. Melcher

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Mai 1971)

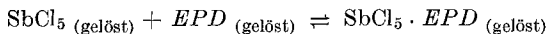
Ligand Field Stabilization and Molar Extinction of Octahedral Chromium(III)-Complexes Related to the Properties of the Ligands

For octahedral chromium(III)-complexes a linear relationship between the Dq -values and the donicity of halide ions and through the oxygen atom coordinating neutral organic ligands is reported. The molar extinction coefficient of the ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ band is related to the molecular weight of the ligand.

Bei oktaedrischen Chrom(III)-Komplexen mit Halogenidionen und organischen, über Sauerstoff koordinierenden Liganden wurde ein linearer Zusammenhang zwischen Dq -Wert und Donizität der Liganden aufgefunden. Die molare Extinktion des ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ -Überganges ist vom Molekulargewicht des Liganden abhängig.

Einleitung

Die Donizität (DN), definiert als der negative ΔH -Wert der Reaktion in 1,2-Dichloräthan,



hat sich als näherungsweise Kenngröße für die Elektronenpaardonorstärke des EPD vielfach bewährt¹. Sie stellt eine für den betreffenden Liganden charakteristische relative Maßzahl dar, welche die gesamten energetischen Wechselwirkungen der obigen Koordinationsreaktion erfaßt.

Im folgenden wird untersucht, ob und inwieweit eine phänomenologische Größe, wie sie die Donizität darstellt und in welcher demnach die kovalenten Anteile berücksichtigt sind, im Zusammenhang mit der

* Herrn Professor Dr. Otto Kratky zum 70. Geburtstag gewidmet.

Ligandenfeldstabilisierungsenergie steht. Hierzu wurden hexakoordinierte Chrom(III)-Komplexe mit einer Anzahl von neutralen *EPD*-Molekülen spektrophotometrisch untersucht.

Die bei hexakoordinierten Chrom(III)-Komplexen im sichtbaren Spektralbereich auftretenden Elektronenübergänge sind paritätsverboten und werden nur durch Störung der vorhandenen Inversions-symmetrie durch Schwingungen geeigneter Rasse ermöglicht². Daher konnte der Einfluß der Liganden auf diese Schwingungen und damit auf die molare Extinktion ebenfalls untersucht werden.

Experimenteller Teil

Es wurden verwendet: $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6](\text{ClO}_4)_3$ (Alfa Inorganics, Inc., Beverly/Mass.) sowie die nach bewährten Verfahren^{3, 4} gereinigten Lösungsmittel (*EPD*-Liganden) Dimethylsulfoxid (*DMSO*, Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG.); Propandiol-1,2-carbonat (*PDC*, Chemische Werke Hüls); Dimethylacetamid (*DMA*, Fluka); Dimethylformamid (*DMF*, Loba-Chemie); Trimethylphosphat (*TMP*, Ethyl Corporation Detroit/Mich.); Tributylphosphat (*TBP*, Fluka); Hexamethylphosphorsäuretriamid (*HMPT*, Fluka); Methanol, CH_3OH (Merck); Äthanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Merck); Isopropylalkohol (Merck); Essigsäureanhydrid (*ESA*, Merck); 1,2-Dichloräthan (Riedel de Haën).

Triphenylphosphinoxid (*TPPO*, Merck) wurde durch Umkristallisieren aus Äthanol und nachfolgende Sublimation im Vak. bei 160 °C gereinigt. Äthylensulfit (*ES*) wurde aus Äthylenglycol und SOCl_2 dargestellt⁵.

Die Darstellung der Solvate in Lösung erfolgte durch mehrmaliges Umsolvatisieren unter Mithilfe von wasserentziehenden Mitteln, wie 2-Dimethoxypropan und ortho-Ameisensäuretriäthylester⁶. Die Lösungen wurden spektrophotometrisch untersucht, da beim Versuch der Isolierung der wasserfr. Perchlorate Explosionen auftraten; die Heranziehung von Tetrafluorboraten war ebenfalls nicht zielführend, da Koordination über Fluoratom eintrat⁷.

Durch Lösen des $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6](\text{ClO}_4)_3$ in absol. *THF* konnte ein äußerst schwach gefärbtes, kristallines Solvat erhalten werden, welches sich sehr gut zum Umsolvatisieren mit Lösungsmitteln niedriger Donizität eignete. Dadurch war eine zweite Methode gegeben, die eine Überprüfung der nach der vorangehend beschriebenen Methode erhaltenen Solvatspektren erlaubte. Das zu erwartende grüne Chrom(III)-*THF*-Solvat wurde erst nach mehrstäg. Stehen einer sehr verdünnten Lösung des Hexahydrates in absol. *THF* erhalten.

Im Falle von *TMP* und *TBP* konnte eine von Zeit und Temperatur abhängige Veränderung des ursprünglich erhaltenen Spektrums festgestellt werden, die vermutlich auf Verbindungsbildung beruhte⁸. Der in Tab. 1 angegebene Wert wurde sofort nach dem Umsolvatisieren gemessen. Das Triphenylphosphinoxidsolvat wurde durch Umsolvatisieren aus dem *THF*-Solvat mit einer Lösung von *TPPO* in Dichloräthan bei 60 °C dargestellt.

Die mit Hilfe eines Zeiss PMQ II-Spektrophotometers erhaltenen Werte sind — neben bereits in der Literatur beschriebenen — in Tab. 1 angegeben. Molekulargewichte und Extinktionen sind jeweils auf ganze Zahlen auf- oder abgerundet.

Tabelle 1. Gegenüberstellung der Daten des ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Überganges der Chrom(III)-Komplexe zu Donizität und Molekulargewicht der Liganden (MG_{Lig})

Ligand	10 Dq (cm^{-1})	DN	ϵ $l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	MG_{Lig}	Lit.-Stellen zu den Dq -Werten
<i>DMSO</i>	15 870	29,8	34	78	a
<i>TMSO</i>	15 750	14,8	30,5	120	10
<i>ES</i>	16 970	15,3	46	108	a
<i>HMPT</i>	15 400	38,8	45	179	a
<i>TMP</i>	16 280	23,0	8	92	a
<i>TBP</i>	16 400	23,7	12	218	a
<i>TPPO</i>	16 530	31	20	278	a
$(C_3H_7O)_2CH_3PO$	15 783, 15 337	—	18,5	180	11
$(CH_3O)_2CH_3PO$	14 925, 14 430	—	15,5	124	12
<i>DMA</i>	14 950, 15 380	27,8	60	87	a
$CH_3(CH_2)_{10}CONH_2$	15 860	—	87	237	13
Harnstoff	16 150	—	52	60	14
<i>ESA</i>	16 130	10,5	50	102	a
γ -Butyrolactam	16 230	—	40	85	15
N-Me-butyrolactam	15 750	—	52	99	15
δ -Valerolactam	16 210	—	54	99	15
ϵ -Caprolactam	16 180	—	58	113	15
Isopropylalkohol	16 270	11,6	18	60	a
Acetamid	16 450	—	53	59	16
<i>PDC</i>	16 630	15,1	34	102	a
C_2H_5OH	16 680	15,6	9	46	a
<i>THF</i>	16 800	20,0	—	—	a
CH_3OH	16 950	19,1*	9	32	a
<i>DMF</i>	17 100	26,6	34	73	a
H_2O	17 400	18	12,5	18	17
$[C_2O_4]^{2-}$	17 500	—	74	88	17
<i>acac</i> ⁻	17 950	—	65	100	18
O^{2-} in MgO	16 200	—	—	—	17
O^{2-} in Cr_2O_3	16 600	—	—	—	17
O^{2-} in Al_2O_3	18 000	—	40	16	19
O^{2-} unter 100 kbar Druck	19 000	—	—	—	20
<i>NM</i>	16 970	2,7	17	61	a
$(CH_3)_3NO$	17 100	—	26	75	21
C_5H_5NO	15 390	—	83	107	21
NH_3	21 550	—	30	17	19
Äthylendiamin	21 850	—	76	60	19
$C_2H_5OCS_2^-$	16 120	—	—	—	19
$(C_2H_5O)_2PS_2^-$	14 300	—	380	185	19
$(C_2H_5O)_2PSe_2^-$	13 750	—	430	289	19
$(C_2H_5)_2NCS_2^-$	15 500	—	380	148	22

^a Diese Arbeit.

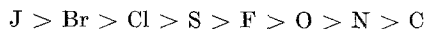
* *G. Olofsson*, Acta Chem. Scand. **22**, 1352 (1968).

Ligand	$10 Dq$ (cm^{-1})	DN	ϵ $l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	MG_{Lig}	Lit.-Stellen zu den Dq -Werten
NH_2CS_2	15 500	—	310	92	22
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COS}^-$	16 220	—	105	137	23
F^-	16 100	35			24
Cl^-	13 200	27			24
Br^-	11 930	20			24
J^-	10 180	14			24
CN^-	26 500	42			24
NCS^-	17 650	35,5			24
N_3^-	16 300	42			24

Diskussion

Abb. 1 zeigt für hexakoordinierte Halogenokomplexe von Chrom(III) den Zusammenhang zwischen Dq -Wert und der Donizität der Halogenidliganden.

Die bei den Halogenokomplexen erhaltenen relativ starken Änderungen der Dq -Werte werden in der unterschiedlichen Größe der Ionenradien begründet sein. Da zwischen DN und Ionenradien der Halogenide ebenfalls ein Zusammenhang besteht, ist dadurch eine Verbindung der Donizität mit der spektrochemischen Reihe gegeben, denn die spektrochemische Reihe ordnet die EPD -Ligandenatome entsprechend dem abnehmenden Radius der Atome¹⁶



Für die über Sauerstoff koordinierenden Verbindungen liegen die Dq -Werte innerhalb eines bestimmten Bereiches. Die auch in diesem Fall vorhandene Abhängigkeit vom Chrom—Sauerstoff-Abstand läßt sich am Beispiel von Chrom-hältigen Mineralien ableiten²⁵: Im Korundgitter des Rubins ist der Radius des Chrom(III) etwa auf den von Aluminium(III) verkleinert. Hier besitzt das Chrom(III) einen Dq -Wert von 1800 cm^{-1} . Durch Erwärmen oder durch Zusatz von Cr_2O_3 erfolgt eine Gitteraufweitung und damit eine Verschiebung des Dq -Parameters zu niedrigeren Werten, während durch Druckerhöhung der Dq -Wert auf 1900 cm^{-1} erhöht wird²⁰. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß bei einer Abstandsänderung von $0,1 \text{ \AA}$ bei O^{2-} eine Dq -Änderung von 170 cm^{-1} und für einwertige Ionen eine von 115 cm^{-1} auftritt²⁵.

Wie Abb. 1 zeigt, wurde für über Sauerstoff koordinierende Neutralliganden eine Beziehung zwischen Donizität und Dq -Wert jedoch nur dann gefunden, wenn es sich um eine bestimmte Donorgruppe handelt. So liegen die über $\text{P}=\text{O}$ - und $\text{S}=\text{O}$ -Gruppen koordinierenden Liganden unterhalb der für die organischen Verbindungen erhaltenen Geraden, während die $\text{N}=\text{O}$ -Verbindungen höhere Dq -Werte besitzen. Hieraus

ergibt sich eine deutliche Differenzierung gegenüber der spektrochemischen Reihe.

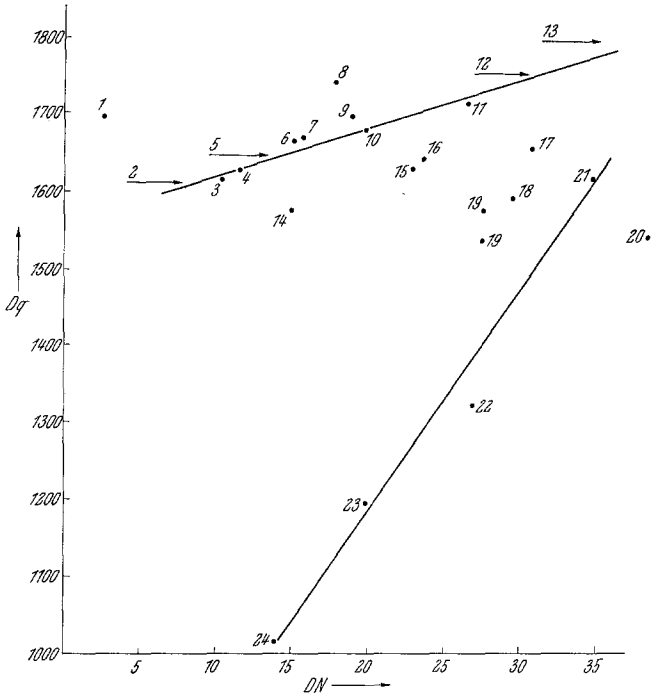


Abb. 1. Gegenüberstellung des Dq -Wertes von hexakoordinierten Chrom(III)-Komplexen zur Donizität der Liganden

1 Nitromethan	13 Acetylacetonat
2 Harnstoff	14 Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid
3 Essigsäureanhydrid	15 Trimethylphosphat
4 Isopropylalkohol	16 Tributylphosphat
5 Acetamid	17 Triphenylphosphinoxid
6 Propandiolcarbonat	18 Dimethylsulfoxid
7 Äthanol	19 Dimethylacetamid
8 Wasser	20 Hexamethylphosphorsäuretriamid
9 Methanol	21 Fluorid
10 Tetrahydrofuran	22 Chlorid
11 Dimethylformamid	23 Bromid
12 Oxalat	24 Jodid

Der relativ niedrige Dq -Wert für *HMPT* und die zusätzliche Bandenaufspaltung bei *DMA* dürften auf sterische Effekte zurückzuführen sein²⁶.

Die Frage, ob die relativ geringen Dq -Wertänderungen von 160 bis 170 cm^{-1} , die für die organischen Liganden gefunden wurden, allein auf

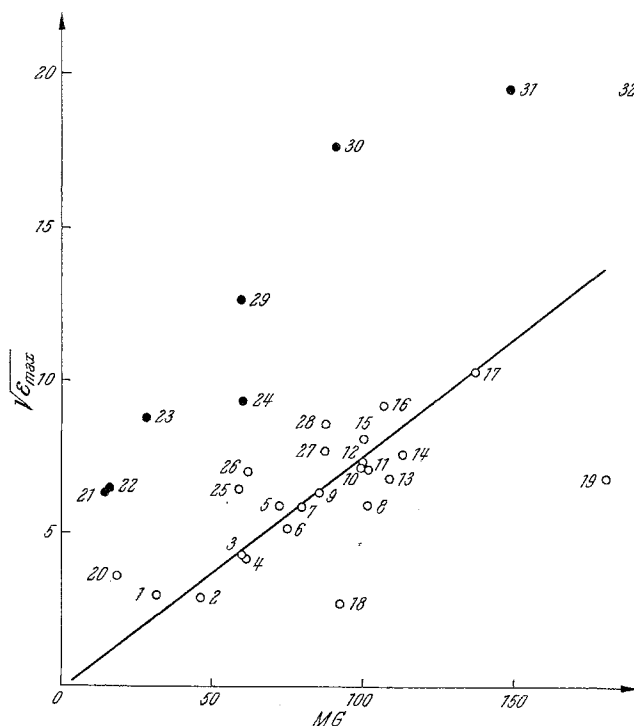


Abb. 2. Abhängigkeit von $\sqrt{\epsilon_{\max}}$ des ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ -Überganges bei Chrom(III)-Komplexen vom Molekulargewicht der Liganden

- | | |
|----------------------------|-----------------------------------|
| 1 Methanol | 17 $C_6H_5COS^-$ |
| 2 Äthanol | 18 Trimethylphosphat |
| 3 Isopropylalkohol | 19 Hexamethylphosphorsäuretriamid |
| 4 Nitromethan | 20 Wasser |
| 5 Dimethylformamid | 21 O^{2-} |
| 6 Trimethylamin-N-oxid | 22 Ammoniak |
| 7 Dimethylsulfoxid | 23 Cyanid |
| 8 Propandiolcarbonat | 24 Äthylendiamin |
| 9 γ -Butyrolactam | 25 Acetamid |
| 10 N-Methylbutyrolactam | 26 Harnstoff |
| 11 Essigsäureanhydrid | 27 Dimethylacetamid |
| 12 δ -Valerolactam | 28 Oxalat |
| 13 Äthylensulfit | 29 Rhodanid |
| 14 ϵ -Caprolactam | 30 $H_2NCS_2^-$ |
| 15 Acetylacetonat | 31 $(C_2H_5)_2NCS_2^-$ |
| 16 Pyridin-N-oxid | 32 $(C_2H_5O)_2PS_2^-$ |

diesen Effekt zurückzuführen sind oder ob man die Distanz Chrom—Sauerstoff als konstant annehmen kann und die Zunahme des Dq -Wertes auf eine Erhöhung der Elektronendichte am koordinierenden Liganden—

atom, z. B. durch den $+I$ -Effekt von Alkylgruppen, erklären kann, läßt sich derzeit nicht beantworten.

Die Antwort auf diese Frage ist aber zur Erklärung des aufgefundenen Zusammenhanges nicht erforderlich, da beides, sowohl die Abhängigkeit vom Abstand Zentralatom—Ligand als auch der Einfluß der Polarisierbarkeit und der kovalenten Bindungsanteile naturgemäß in der Donizität zum Ausdruck kommen.

Der ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergang bei hexakoordinierten Chrom(III)-Komplexen ist paritätsverboten und wird nur durch Schwingungen geeigneter Rasse erlaubt². Die Intensität dieser Bande ist daher vom Schwingungszustand des Komplexes abhängig, wie sich aus der Temperaturabhängigkeit dieser Bande ergibt². So nimmt die Extinktion beim Maximum mit fallender Temperatur und damit abnehmender Molekularbewegung ab². Es war daher zu erwarten, daß die molare Extinktion auch von Ligandeneigenschaften, die imstande sind, den Schwingungszustand des Komplexes zu beeinflussen, abhängen könnten. Aus diesem Grunde war es naheliegend, nach einem Zusammenhang zwischen ϵ_{\max} und dem Molekulargewicht des Liganden zu suchen.

Aus Abb. 2 kann man entnehmen, daß die molare Extinktion von Chrom(III)-Komplexen mit neutralen über Sauerstoff koordinierenden Liganden dem Quadrat des Molekulargewichtes des Liganden proportional ist:

$$\epsilon_{\max} = k \cdot MG^2$$

Komplexe mit Aminien, Anionen oder CONH₂-Gruppen (Harnstoff, Acetamid) als Liganden haben höhere Extinktionswerte.

Mehrzählige Liganden, wie z. B. die sechsfach koordinierende Tri- bzw. Tetramethylendiaminotetraessigsäure (MG : 288 bzw. 302; $\epsilon_{\max} = 118$ bzw. 55)²⁷ oder Liganden, die wie CH₃(CH₂)₁₀CONH₂, durch ihre Kettenlänge bedingt, miteinander in Wechselwirkung treten, zeigen niedrigere molare Extinktionskoeffizienten. Möglicherweise liegt der Grund für diese Abweichungen in der Störung der Oktaedersymmetrie dieser Komplexe oder es ist nur jener Bruchteil des Molekulargewichtes zu berücksichtigen, der auf ein koordinierendes Atom entfällt. Auch die über P=O-Gruppen koordinierenden Verbindungen besitzen geringe Extinktionswerte.

Literatur

¹ V. Gutmann, Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. Wien-New York: Springer. 1968; Chemische Funktionslehre. Wien-New York: Springer. 1971.

² H. L. Schläfer und G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie. Frankfurt am Main: Akad. Verlagsgesellschaft. 1967.

- ³ V. Gutmann und A. Scherhauser, Mh. Chem. **99**, 335 (1968).
- ⁴ Organikum, 4. Aufl. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. 1964.
- ⁵ W. W. Carlson und L. H. Cretcher, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1952 (1947).
- ⁶ V. Gutmann und H. Kietaibl, Mh. Chem. **100**, 405 (1969).
- ⁷ W. Tschebull, Diplomarbeit Techn. Hochsch. Wien 1970.
- ⁸ V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **99**, 1452 (1968).
- ⁹ V. Gutmann, Angew. Chem. **82**, 858 (1970); Internat. Ed. **9**, 843 (1970).
- ¹⁰ D. W. Meek, R. S. Drago und T. S. Piper, Inorg. Chem. **1**, 285 (1962).
- ¹¹ N. M. Karayannis, C. Owens, L. L. Pytlewski und M. M. Labes, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 2059 (1969).
- ¹² N. M. Karayannis, C. Owens, L. L. Pytlewski und M. M. Labes, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 2767 (1969).
- ¹³ C. A. Reynolds und G. A. Grimm, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 3253 (1968).
- ¹⁴ G. B. Porter und H. L. Schläfer, Z. physik. Chem. [Frankfurt] **37**, 109 (1963).
- ¹⁵ J. Bright, R. Drago, D. Hart und S. Madan, Inorg. Chem. **4**, 18 (1965).
- ¹⁶ R. S. Drago, D. W. Meek, M. D. Joesten und L. La Roche, Inorg. Chem. **2**, 124 (1963).
- ¹⁷ C. K. Jørgensen, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes. Oxford-London: Pergamon Press. 1962.
- ¹⁸ B. Morosin, Acta Cryst. **19**, 131 (1965).
- ¹⁹ A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy. Amsterdam-London-New York: Elsevier. 1968.
- ²⁰ D. R. Stephens und H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. **35**, 427 (1961).
- ²¹ R. S. Drago, J. T. Donoghue und D. W. Herlocker, Inorg. Chem. **4**, 836 (1965).
- ²² C. K. Jørgensen, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1571 (1962).
- ²³ C. Furlani, M. L. Luciani und R. Candoni, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 3121 (1968).
- ²⁴ J. R. Perumareddi, Coord. Chem. Rev. **4**, 73 (1969).
- ²⁵ A. Z. Neuhäus, Z. Kristallogr. **113**, 195 (1960).
- ²⁶ V. Gutmann, A. Weisz und W. Kerber, Mh. Chem. **100**, 2096 (1969).
- ²⁷ H. Ogino, J. J. Chung und N. Tanaka, Inorg. Nucl. Chem. Letters **7**, 125 (1971).