

DIE ZUORDNUNG DER IR-BANDEN DES
KUPFER(II)-ACETYLACETONATES

H. Musso und H. Junge

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum¹⁾ und
Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

(Received 15 June 1966)

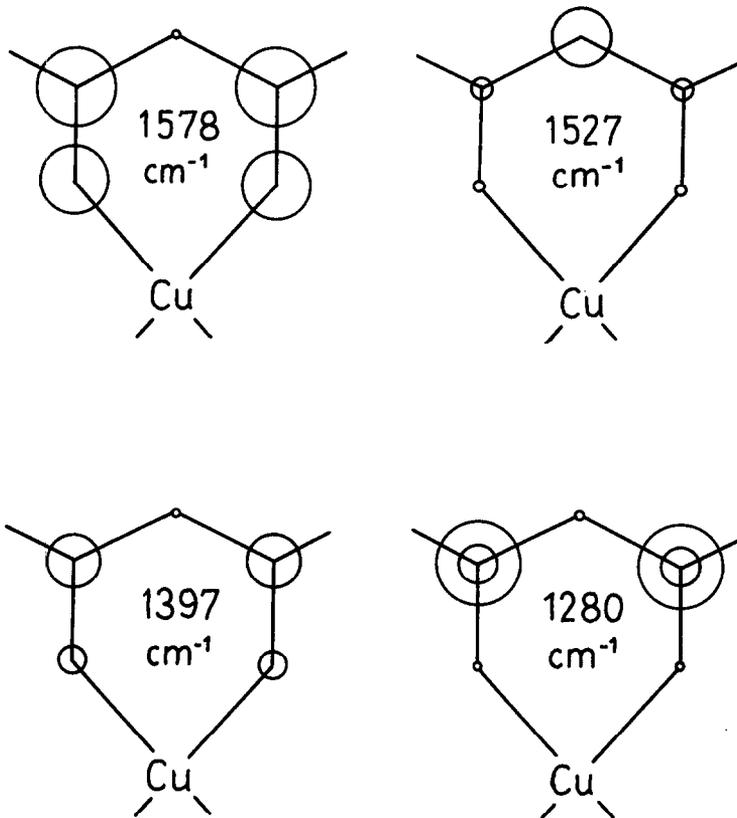
ES ist bereits wiederholt versucht worden, die Absorptionsbanden des IR-Spektrums von Acetylaceton und seinen Metallkomplexen zuzuordnen. Nakamoto, McCarthy und Martell²⁾ kamen auf Grund einer Normalkoordinatenanalyse zu dem Ergebnis, daß beim Kupfer(II)-Komplex die kurzweiligste Bande im Carbonylgebiet bei 1580 cm^{-1} 75 % C=C- und nur 25 % C=O-Valenzschwingungscharakter haben soll, während die nahe beieinander liegenden Banden bei 1554 und 1534 cm^{-1} durch die Beanspruchung der gleichen Bindungen im umgekehrten Verhältnis zustande kommen sollen. Mecke und Funck³⁾ betonen dagegen, daß bei starkem Ausgleich der Doppelbindungen mit einer Lokalisierung der Schwingungsenergie in einer bestimmten Bindung nicht mehr zu rechnen ist. Sie vermeiden für die vier Valenzschwingungen des Ringgerüsts Bezeichnungen $\nu\text{ C=O}$ oder $\nu\text{ C=C}$ und benennen sie neutral mit ω_1 bis ω_4 .

Ermutigt durch Studien am Triphendioxazin⁴⁾ sollte nun am Acetylaceton und seinen Metallkomplexen geprüft werden, wieweit

sich durch die Bandenverschiebungen in den IR-Spektren ^2H -, ^{18}O - und ^{13}C -markierter Präparate diskrete Gruppenfrequenzen zu erkennen geben. Die bisher vorliegenden Ergebnisse am Kupfer(II)-acetylacetonat sind in der Tabelle aufgeführt, in der auch die von uns getroffene Zuordnung den älteren gegenübergestellt ist.

Kennzeichnet man die Größe der Verschiebung einer bestimmten Bande durch einen Kreis entsprechender Größe um das durch ^{13}C - bzw. ^{18}O -substituierte Atom in der Formel des Kupfer(II)-acetylacetonates, so kommt man zu den angegebenen Amplitudenbildern, in denen die Richtungen der Atombewegungen absichtlich nicht angegeben sind, aus denen man jedoch entnehmen kann, wie stark sich jedes Atom an der im Formelbild genannten Schwingung beteiligt. Denn nach Lüttke⁵⁾ ist die auftretende Frequenzverschiebung gegenüber der nicht markierten Substanz "ein Maß dafür, wie stark sich das markierte Atom bei der betreffenden Normalschwingung mitbewegt".

Aus den Amplitudenbildern ersieht man sofort, daß die Bande im Carbonylgebiet bei 1578 cm^{-1} den stärksten C=O-Charakter von allen Schwingungen hat. Die Bande bei 1527 cm^{-1} entspricht dagegen der antisymmetrischen Valenzschwingung der gewinkelten C=C=C-Gruppe. Es ist bekannt, daß die Verschiebung der Carbonylbande des Diisopropyl-ketons beim Ersatz von ^{16}O durch ^{18}O geringer ist als beim Austausch von ^{12}C durch ^{13}C 6).



Amplitudenbilder von vier IR-Frequenzen ^{13}C - und ^{18}O -substituierter Kupfer(II)-acetylacetonate

Da die relativ schwache Bande bei 1430 cm^{-1} keinen deutlich erkennbaren Masseneffekt zeigt, ordnen wir sie der antisymmetrischen CH_3 -Deformationsschwingung, die intensivere Bande bei 1398 cm^{-1} dagegen wegen ihres allgemeinen Masseneffektes einer stark gekoppelten Gerüstschwingung zu, die noch deutlichen C-O-Charakter hat.

Die IR-Spektren der ebenfalls dargestellten Kupfer(II)-Komplexe des 3-Deutero-, 1.5-Hexadeutero- und $[2.4\text{-}^{13}\text{C}_2\text{-}^{18}\text{O}_2]$ -Acetylacetons stützen unsere in der Tabelle angegebene Zuordnung. Im Spektrum der CD_3 -substituierten Molekel wird die $\delta_{\text{as}}\text{-CH}_3$ Schwingung von 1430 cm^{-1} nach 1070 cm^{-1} verschoben.

Bei der Synthese des $[2.4\text{-}^{13}\text{C}_2]$ -markierten Komplexes wurde von 57 % $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Natriumacetat ausgegangen, das Präparat enthält also 32,5 % $[2.4\text{-}^{13}\text{C}_2]$ -, je 24,5 % $[2\text{-}^{13}\text{C}]$ - bzw. $[4\text{-}^{13}\text{C}]$ - und 18,5 % unmarkiertes Material. Die für die einfach und doppelt markierte Molekel gefundenen Verschiebungen von $-15,5$ und $-33,5\text{ cm}^{-1}$ der Bande bei $1280,5\text{ cm}^{-1}$ zeigen, daß diese Bande der symmetrischen Valenzschwingung der C-Atome 2-4 angehört. Das mittlere C-Atom bewegt sich bei dieser Schwingung kaum, denn bei Substitution dieses C-Atoms durch ^{13}C wird diese Bande nur um -2 cm^{-1} verschoben. In den $[2.4\text{-}^{13}\text{C}_2]$ -markierten Komplexen verschiedener Metalle wie Li, Be, Mg, Cu und Pd ändert sich die Lage der Bande bei $1280,5\text{ cm}^{-1}$ bis zu $\pm 20\text{ cm}^{-1}$, die Größe der Isotopenverschiebungen $\Delta_1 = 16$ und $\Delta_2 = 33\text{ cm}^{-1}$ bleibt jedoch annähernd gleich.

Die IR-Spektren wurden am Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 421 in CHCl_3 , CDCl_3 und KBr aufgenommen. Auf die Darstellung der markierten Substanzen und weitere Einzelheiten der Interpretation sei in einer ausführlichen Arbeit näher eingegangen. Eine möglichst vollständige theoretische Berechnung dieser Ergebnisse ist von anderer Seite in Angriff genommen.

Literatur

- 1) Derzeitige Anschrift: Chemisches Institut der Universität, Marburg/Lahn, Bahnhofstr. 7
- 2) K. Nakamoto, P.J. McCarthy und A.E. Martell, J.Amer.chem.Soc. 83, 1272 (1961)
- 3) R. Mecke und E. Funck, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges. Physik.Chem. 60, 1124 (1956)
- 4) H. Musso, D. Döpp und J. Kuhls, Chem.Ber. 98, 3937 (1965)
- 5) R. Kübler, W. Lüttke und S. Weckherlin, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges. Physik.Chem. 64, 650 (1960)
- 6) G.J. Karabatsos, J.org.Chemistry 25, 315 (1960)