

Über die $C\equiv N$ -Valenzfrequenz in Koordinationsverbindungen von Metallhalogeniden mit Nitrilen

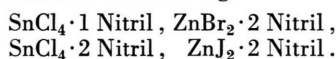
Von H. A. BRUNE und WERNER ZEIL

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Z. Naturforschg. 16 a, 1251 [1961]; eingegangen am 11. November 1961)

Bei unseren RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen¹ an Koordinationsverbindungen von Metallhalogeniden mit Nitrilen, die wir zur Bestimmung von Zusammenhängen zwischen Hybridisierungszustand und Bindungseigenschaften durchführten, beobachteten wir in allen untersuchten Verbindungen eine Zunahme der $C\equiv N$ -Valenzfrequenz. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits früher von TEREIN² bei ultrarotspektroskopischen Untersuchungen an Koordinationsverbindungen des $SnCl_4$, $AlCl_3$ und $AlBr_3$ mit Acetonitril im kristallinen Zustand beobachtet.

Wir untersuchten im flüssigen Zustand bzw. in Lösung die Koordinationsverbindungen



Im Falle der Zinntetrachloridverbindungen wurden als Donator Acetonitril, Propionitril und Butyronitril verwendet. Im Falle der Zinkhalogenide wurden nur die Koordinationsverbindungen mit Butyronitril untersucht.

Tab. 1 zeigt die von uns beobachteten Frequenzen der $C\equiv N$ -Schwingungen bei den einzelnen Koordinationsverbindungen sowie für das freie Nitril.

Freies Nitril cm^{-1}	$SnCl_4$ $\cdot 1 \text{ Nitril}$ cm^{-1}	$SnCl_4$ $\cdot 2 \text{ Nitril}$ cm^{-1}	$ZnBr_2$ $\cdot 2 \text{ Nitril}$ cm^{-1}	ZnJ_2 $\cdot 2 \text{ Nitril}$ cm^{-1}
Aceto- 2249	2289	2285		
Propio- 2246	2285	2289		
Butyro- 2245	2283	2283	2292	2293

Tab. 1.

Wir beobachteten eine durchschnittliche Erhöhung der $C\equiv N$ -Frequenz bei Ausbildung der Donator-Akzeptor-Bindung um 40 bis 45 cm^{-1} . Dagegen wird im allgemeinen bei analogen Verbindungen, z. B. beim Phosphoroxchlorid, eine Erniedrigung der entsprechenden Frequenzen beobachtet. Während TEREIN² im Falle von Koordinationsverbindungen mit NO eine Interpretation der auch dort auftretenden Frequenzerhöhung gegeben hat, gibt er für die Erhöhung der $C\equiv N$ -Fre-

quenz nur eine „Umordnung der Bindungselektronen“ als Erklärung an.

Zur Interpretation der Ergebnisse schlagen wir folgendes vor: Im freien Nitril befindet sich der Kohlenstoff in einem sp -hybridisierten Zustand wie im Acetylen. Der Stickstoff dagegen ist nicht hybridisiert. Die σ -Bindung in der $C\equiv N$ -Bindung wird also durch ein sp -hybridisiertes Orbital des Kohlenstoffs und ein p -Orbital des Stickstoffs hergestellt, während die π -Elektronen des Kohlenstoffs mit je einem p -Elektron des Stickstoffs die π -Bindungen herstellen. Im Gegensatz zum Ammoniak oder den Aminen hat also das „einsame Elektronenpaar“ s -Charakter und nimmt nicht an der Hybridisierung teil. Im Falle der Ausbildung einer Koordinationsbindung tritt nun auch am Stickstoff eine sp -Hybridisierung auf, wodurch zwei Elektronen für die koordinative Bindung zur Verfügung stehen. Aus quantenchemischen Überlegungen folgt nun aber, daß eine $sp-sp$ -Bindung stärker ist als eine $sp-p$ -Bindung. Dies bedingt die Zunahme der Bindungsstärke innerhalb der $C\equiv N$ -Gruppe beim Übergang vom freien Nitril zum koordinativ gebundenen Nitril. Unsere Überlegungen werden gestützt einerseits durch die geringe Basizität, d. h. durch die geringe Donatorstärke der Nitrile, und andererseits durch die Tatsache, daß die Ultraviolett-Spektren von Nitrilen offensichtlich keinen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zeigen. Insbesondere das letztere spricht dafür, daß keine „einsamen Elektronen“ im Sinne zweier sp -hybridisierter Elektronen im freien Nitril auftreten. Da selbstverständlich die oben geschilderten Grenzzustände von reinen s -Elektronen und sp -hybridisierten Elektronen nicht auftreten, sondern Zwischenzustände durchlaufen werden, erklärt sich auch das von uns beobachtete Anwachsen der $C\equiv N$ -Schwingungen beim Übergang von den Koordinationsverbindungen der Zinn- zu denen der Zinkhalogenide durch die Tatsache, daß die Zinkhalogenide wesentlich stärkere Akzeptoren als das Zinntetrachlorid darstellen. Wir haben demnach im Falle der Zinkhalogenid-Koordinationsverbindungen einen größeren Anteil an sp -Hybridisierung als bei den Koordinationsverbindungen des $SnCl_4$.

Einen analogen Fall, bei dem ebenfalls die Änderung einer Dreifachbindungsvalenzfrequenz durch Änderung der Hybridisierung gedeutet wird, berichten GOUBEAU und BEURER³. Danach ändert sich die Valenzfrequenz der $C\equiv C$ -Schwingung beim Übergang vom Acetylen zum Natriumacetylid von 1975 cm^{-1} nach 1867 cm^{-1} , analog ändert sich die Kraftkonstante von $15,7$ nach $13,1 \cdot 10^5 \text{ dyn cm}^{-1}$. Die Autoren nehmen an, daß der Hybridisierungs-Charakter im Falle des Ions verloren geht und die σ -Bindung einen $p-sp$ -Charakter hat und dadurch schwächer wird.

¹ H. A. BRUNE u. W. ZEIL, Z. Elektrochem. 64, 1108 [1960].

² A. TEREIN, B. FILIMONOV u. D. BYSTROW, Z. Elektrochem. 62, 180 [1958].

³ J. GOUBEAU u. O. BEURER, Z. anorg. allg. Chem. 310, 110 [1961].

