- ¹¹ R. UGO, G. LA MONICA, S. CENINI, A. SEGRE u. F. CONTI, J. chem. Soc. (A) [London] **1971**, 522.
¹² R. G. HAYTER u. F. S. HUMIEC, J. inorg. nuclear Chem. **26**, 807 [1964].
¹³ W. BECK, K. H. STETTER, S. TADROS u. K. SCHWARZHANS, Chem. Ber. **100**, 3944 [1967]; R. S. NYHOLM, J. F. SKINNER u. M. STIDDARD, J. chem. Soc. (A) [London] **1968**, 38.
¹⁴ Diese Verbindung wurde bereits auf anderem Wege von J. CHATT u. D. M. MINGOS, J. chem. Soc. (A) [London] **1970**, 1243, beschrieben.
¹⁵ A. E. WICKENDEN u. R. A. KRAUSE, Inorg. Chem. **8**, 779 [1969] u. dort zit. Literatur.
¹⁶ H. KÖPF, B. BLOCK u. M. SCHMIDT, Chem. Ber. **101**, 272 [1968]; H. KÖPF, W. KAHL u. A. WIRL, Angew. Chem. **82**, 814 [1970].
¹⁷ W. BECK, W. P. FEHLHAMMER, P. PÖLLMANN, E. SCHUIERER u. K. FELDL, Chem. Ber. **100**, 2335 [1967].

IR-Intensitätsmessungen an CO- und CN-Valenzschwingungen von planaren Iridium(I)-, Rhodium(I)- und Platin(II)-Komplexen.

Eine Skala für die π -Donatorfähigkeit anionischer Liganden¹

IR Intensities of CO and CN Stretching Modes of Planar Iridium(I), Rhodium(I) and Platin(II) Complexes. A Scale for π -donor Ability of Anionic Ligands¹

R. SCHLODDER, S. VOGLER und W. BECK

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforsch. **27 b**, 463—465 [1972]; eingegangen am 10. Januar 1972)

Im Rahmen unserer Arbeiten über Pseudohalogenometallverbindungen wird versucht, aus den integralen IR-Intensitäten der CO- und CN-Valenzschwingungen der planaren, isosteren d⁸-Komplexe

Aufschluß über die Metall-X-Bindung [X = Halogenid, Pseudohalogenid und ähnliche anionische Liganden] zu erhalten.

Ein häufig diskutiertes Problem ist die Separierung des π - und σ -Anteils der Metall-Ligand-Bindung²⁻⁴. Bisherige Arbeiten deuten daraufhin, daß die integralen IR-Intensitäten der Valenzschwingungen zweiatomiger Liganden wie NO⁺, CO, N₂ und CN⁺ im wesentlichen durch die π -Elektronendichte in der Metall-Ligand-Bindung bestimmt werden⁵⁻⁸.

Ein π -Donator bzw. π -Akzeptorverhalten des Anions wirkt sich aus Symmetriegründen bevorzugt auf den *trans*-ständigen Liganden aus, d. h. in den hier untersuchten Komplexen ist eine starke Änderung der integralen Intensität in Abhängigkeit von der π -Acidität bzw. Basizität des anionischen Liganden zu erwarten. In Tab. 1 sind die Meßergebnisse zusammengefaßt.

Aus den Meßergebnissen läßt sich folgendes entnehmen:

1. Die integralen IR-Intensitäten in den hier untersuchten Komplexen sind gegenüber Änderungen des anionischen Liganden X wesentlich empfindlicher als die Wellenzahlen der entsprechenden Schwingungen.

2. Zwischen dem Gang der Intensitäten und dem Gang der Wellenzahlen der CO- bzw. CN-Streckschwingung besteht offensichtlich kein Zusammenhang.

3. Die im Vergleich zur CO-Streckschwingung um ca. eine Zehnerpotenz kleinere Intensität der CN-Streckschwingung beweist das wesentlich geringere π -Akzeptorvermögen der Cyanidgruppe gegenüber dem CO-Liganden. Für die isosteren zweiatomigen Liganden ergibt sich folgende Abstufung im π -Akzeptorverhalten: NO⁺ > CO > N₂ >> CN⁺⁹⁻¹³.

4. Die Halogenid- und Pseudohalogenidliganden können relativ zueinander nach ihrem π -Akzeptor- bzw. Donatorvermögen geordnet werden. In der Reihe CN < Tetrazolat < J < Br < Cl < N(CN)₂ < C(CN)₃ < NCO < NCS < N₃ nimmt das π -Donatorvermögen der Anionen zu. Dem Azid-Liganden wurde schon früher auf Grund der kleinen Ligandenfeldaufspaltung π -Donatorfähigkeit zugeschrieben^{14, 15}.

Die von L. VASKA¹⁶ and den Komplexen MX(CO)(PPh₃)₂ [M = Rh, Ir; X = anionischer Ligand] ermittelten π -Elektronegativitäten der anionischen Liganden [Abnahme der π -Acidität in der Reihe J > Br > Cl > NCS > N₃ > NCO] stimmt mit unseren Ergebnissen gut überein.

5. Die Gegenüberstellung der für einzelne Liganden an verschiedenen Metallen ermittelten π -Parameter [s. Tab. 2] zeigt, daß die Abstufung — unabhängig vom Metall — stets die gleiche ist, die Beträge jedoch von Metall zu Metall recht stark variieren.

Mögliche Ursachen für die Änderung des π -Parameters eines Liganden in Abhängigkeit vom Metall sind:

- a) Die Annahme, daß die Änderung der integralen Intensität nur eine Funktion des π -Verhaltens des anionischen Liganden ist, ist nur eine grobe Näherung.
- b) Kopplung der CN- bzw. CO-Valenzschwingung mit Schwingungen gleicher Rasse der in *trans*-Stellung stehenden Anionen [ν CN, ν_{as} NCS, ν_{as} NCO u. a.].
- c) Lösungsmittelleffekte auf Grund der unterschiedlichen Polarität der untersuchten Komplexe.
- d) Meßfehler bei der Bestimmung der integralen Intensität.

Sonderdruckanforderungen an Prof. W. BECK, Institut für Anorganische Chemie, Universität München, D-8000 München 2, Meiserstr. 1.

<i>trans IrX(CO)(PPh₃)₂</i> ^a				
X	νCO [cm ⁻¹] ^b	$A \cdot 10^{-4}$ [lMol ⁻¹ cm ⁻²] ^c	$\Delta\nu_{1/2}$ [cm ⁻¹] ^d	X_π ^e
—CN	1989	7,94	25	— 0,15
1987	8,20	22	— 0,12
—J	1969	8,83	24	— 0,05
—Br	1967	9,00	25	— 0,03
—Cl ^f	1965	9,30	25	0,00
1969	9,40	23	+ 0,01
1967	9,84	24	+ 0,06
—N=C=N—CN	1983	10,56	23	+ 0,14
—N=C=C—CN	1993	10,70	22	+ 0,15
—NCO	1968	11,60	26	+ 0,25
—NCS	1977	12,46	25	+ 0,34
—N ₃	1966	12,70	25	+ 0,37
<i>trans RhX(CO)(PPh₃)₂</i> ^a				
—Cl	1979	8,24	24	0,00
—NCO	1982	9,49	24	+ 0,15
—N ₃	1979	10,92	24	+ 0,33
<i>trans PtX(CN)(PPh₃)₂</i> ^a				
—CN	νCN 2132	4,6	8	— 0,30
—J	2133	5,5	11	— 0,17
—Br	2133	6,3	12	— 0,05
—Cl	2133	6,6	12	0,00
—N ₃	2134	7,25	12	+ 0,10

Tab. 1. Wellenzahlen, Halbwertsbreiten [$\Delta\nu_{1/2}$] und integrale Intensitäten [A] der νCO - bzw. νCN -Banden von Rhodium(I), Iridium(I) und Platin(II)-Komplexen (Lösung in CHCl_3). π -Parameter [X_π] für die anionischen Liganden X.

^a Die Verbindungen wurden IR-spektroskopisch und durch Elementaranalysen charakterisiert. Die *trans*-Struktur der Platin(II)-Komplexe wurde durch die Bestimmung der Dipolmomente, durch ³¹P-Kernresonanzmessungen und IR-

Spektren gesichert. Über die Darstellung bisher unbekannter Komplexe wird an anderer Stelle berichtet.

^b Max. Fehler: $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$. Die Zersetzung der Komplexe in Lösung unter Aufnahmebedingungen betrug nach drei Stdn. bis zu 5 Prozent.

^c Definiert als $A = \frac{2,303}{c \cdot d} \int \left(\frac{I}{I_0} \right) d\nu$, wobei c die Konzentration in Mol/l und d die Schichtdicke der NaCl-Küvette in cm ist. Der Fehler beträgt für die Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe $\pm 3\%$, für die Pt(II)-Komplexe ± 6 Prozent.

^d Max. Fehler: $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

^e Die π -Parameter wurden gemäß der Beziehung $X_\pi = \frac{A_x}{A_{\text{Cl}}} - 1$ ermittelt. Diese Beziehung beruht auf der willkürlichen Voraussetzung, daß für Chlorid $X_\pi = 0$ ist, und daß die Änderungen der integralen Intensitäten in erster Näherung allein auf ein verändertes π -Donator- bzw. π -Akzeptorverhalten des anionischen Liganden X beruhen.

^f Die integrale Intensität der CO-Streckschwingung in $\text{Ir}[(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ wurde schon von D. J. DARENSBOURG und C. H. HYDE⁹ [$(8,82 \pm 0,12) \cdot 10^4$] bestimmt.

	CN	J	Br	Cl	NCO	N ₃
Ir	— 0,15	— 0,05	— 0,03	0	+ 0,25	+ 0,37
Rh	—	—	—	0	+ 0,15	+ 0,33
Pt	— 0,30	— 0,17	— 0,05	0	—	+ 0,10

Tab. 2. π -Parameter einiger anionischer Liganden (vgl. Tab. 1).

Die hier untersuchten planaren Komplexe des Iridiums und Rhodiums addieren leicht π -acide Systeme wie Tetracyanoäthylen, Fumarsäuredinitril und Acrylnitril¹⁷. Eigene noch nicht abgeschlossene Untersuchungen und Literaturdaten¹⁷ zeigen, daß die Stabilität der Olefinaddukte mit zunehmender Intensität der νCO -Schwingung der Ausgangskomplexe größer wird. Dies steht in Übereinstimmung mit der Annahme, daß über die integralen Intensitäten der CO-Valenzschwingung Information über die π -Elektronendichte am Zentralatom [Lage des d_π -Niveaus am Metall¹⁸] erhalten werden kann.

Messung der IR-Intensitäten

Die IR-Spektren wurden entweder mit einem Beckman IR 12 und/oder einem Perkin-Elmer 325 Infrarot-Gitterspektrophotometer (geeicht mit Wasserdampfbanden) aufgenommen. Alle Spektren wurden in Extinktion registriert. Für die Messungen wurden NaCl-Küvetten der Schichtdicken 1 mm, 0,5 mm und 0,3 mm verwendet. Als Lösungsmittel diente spektroskopisch reines, mit N_2 gesättigtes Chloroform. Luftempfindliche Lösungen wurden mit Reinststickstoff in die Meßzelle gedrückt⁵. Alle vermessenen Lösungen folgten dem Beer'schen Gesetz.

Von jeder Substanz wurden 5–8 Spektren mit verschiedenen Konzentrationen der Lösung und wechselnder Schichtdicke aufgenommen. Dabei wurde das Lösungsmittel nicht kompensiert, sondern in der jeweiligen Küvette nachträglich registriert.

Die spektrale Spaltbreite des Apparates war bei allen Messungen $1/15$ der Halbwertsbreite der Bande. Die übrigen Apparatekonstanten wurden nach der Beziehung von SCHUBERT¹⁹

$$\frac{\text{RC-Zeitkonstante} \cdot \text{Registriereschwindigkeit}}{\text{spektrale Spaltbreite}} = 0,25$$

ermittelt. Die Verstärkung und das SB/DB-Verhältnis gehen in die RC-Zeitkonstante ein²⁰.

Die Flächen unter den Banden wurden mit einem Planimeter und/oder mit einem Disc-Integrator be-

stimmt. Die Spektren wurden über einen Bereich von 60 cm^{-1} oder das 2–3-fache der Halbwertsbreite der Bande auf jeder Seite des Bandenmaximums aufgenommen. Flügelkorrekturen wurden nicht vorgenommen. Die für eine Substanz erhaltenen Meßergebnisse wurden gemittelt. Die angegebenen Fehler stellen die maximale Abweichung vom arithmetischen Mittel dar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für großzügige Förderung dieser Arbeit.

- ¹ XV. Mitt.: W. BECKER u. W. BECK, Z. Naturforsch. **25 b**, 1332 [1970].
- ² R. J. ANGELICI u. M. D. MALONE, Inorg. Chem. **6**, 1731 [1967].
- ³ W. A. G. GRAHAM, Inorg. Chem. **7**, 315 [1967].
- ⁴ G. W. PARSHALL, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5367 [1964]; **88**, 704 [1966].
- ⁵ W. BECK u. R. E. NITZSCHMANN, Z. Naturforsch. **17 b**, 577 [1962].
- ⁶ T. L. BROWN u. D. J. DARENSBOURG, Inorg. Chem. **6**, 971 [1967].
- ⁷ D. J. DARENSBOURG u. T. L. BROWN, Inorg. Chem. **7**, 959 [1968].
- ⁸ W. P. ANDERSON u. T. L. BROWN, J. Organometal. Chem. **32**, 343 [1971].
- ⁹ D. J. DARENSBOURG u. C. L. HYDE, Inorg. Chem. **10**, 431 [1971].

- ¹⁰ W. D. HORROCKS u. R. C. TAYLOR, Inorg. Chem. **2**, 723 [1963].
- ¹¹ W. BECK u. K. LOTTES, Chem. Ber. **98**, 2657 [1965].
- ¹² Diplomarbeit C. OETKER, Universität München, Juli 1969.
- ¹³ A. POLETTI, A. FOFFANI u. R. CATALIOTTI, Spectrochim. Acta [London] **26 A**, 1063 [1970].
- ¹⁴ W. BECK, W. P. FEHLHAMMER, P. PÖLLMANN, E. SCHUIERER u. K. FELDL, Chem. Ber. **100**, 2335 [1967].
- ¹⁵ H. H. SCHMIDTKE u. G. GARTHOFF, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1317 [1967].
- ¹⁶ L. VASKA u. J. PEONE, JR., Chem. Comm. **418** [1971].
- ¹⁷ W. H. BADDLEY, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3705 [1968].
- ¹⁸ K. G. CAULTON u. R. F. FENSKE, Inorg. Chem. **7**, 1273 [1968].
- ¹⁹ M. SCHUBERT, Experim. Techn. d. Physik VI, 1958, Heft 5.
- ²⁰ Handbook Beckman IR 12.

Systematische Synthese von N_2 -Komplexen: Erste N_2 -Komplexe des Chroms¹

Systematic Synthesis of N_2 Complexes:
First N_2 Complexes of Chromium

D. SELLMANN und G. MAISEL

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen
Universität München

(Z. Naturforsch. **27 b**, 465–466 [1972]; eingegangen am 8. Februar 1972)

Nach der gezielten Synthese der N_2 -Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ ², $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{N}_2$ ³ aus den entsprechenden Hydrazinderivaten und der Entdeckung, daß labile Komplexe wie $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ sogar molekularen Stickstoff zu fixieren vermögen¹, haben wir die Synthese von N_2 -Komplexen auf isoelektronische Verbindungen anderer Metalle ausgedehnt. Unter anderem haben wir dabei die Komplexe $\text{C}_6\text{R}_6\text{M}(\text{CO})_3$, ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{NO}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{R}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_4]^+$ untersucht und möchten an dieser Stelle über einige Ergebnisse beim Chrom berichten.

Für die Darstellung des Grundkomplexes $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{N}_2$ setzt man den labilen Komplex $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_8$ ⁴ in Benzol mit einem Überschuß von Hydrazin um.

Man erhält so $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_4$ gemäß folgender Gleichung:

Dieser neue Hydrazinkomplex stellt eine rote, in Benzol lösliche und extrem luftempfindliche Verbindung dar, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzt.

Unterwirft man diesen Hydrazinkomplex der früher beschriebenen Oxidation mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}^{2+}$ ^{2,3}, so erhält man den ersten N_2 -Komplex des Chroms nach folgender Gleichung:

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{N}_2$ sublimiert nach dem Abziehen des Lösungsmittels, Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur und $\approx 10^{-3}$ Torr an einen auf -20°C gekühlten Sublimationsfinger. Die auf diese Weise erhaltenen bräunlichen Kristalle sind in organischen Lösungsmitteln löslich und zersetzen sich langsam bei Raumtemperatur unter Verlust von N_2 . In Hexan gelöst weisen sie im IR-Spektrum drei charakteristische, sehr starke und annähernd gleichintensive Banden bei 2145 (ν_{N_2} , A_1), 1940 (ν_{CO} , A_1) und 1898 cm^{-1} (ν_{CO} , B_1) auf. Die ν_{N_2} -Schwingung reagiert sehr empfindlich auf

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. SELLMANN, Anorganisch-chem. Laboratorium der Technischen Universität, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.