

- [140] R. E. Davis u. M. R. Willcott, III, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1744 (1972).
- [141] I. M. Armitage, G. Dunsmore, L. D. Hall u. A. G. Marshall, Chem. Commun. 1971, 1281; Chem. Ind. (London) 1972, 79.
- [142] D. R. Kelsey, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1764 (1972).
- [143] D. E. Williams, Tetrahedron Lett. 1972, 1345.
- [144] R. v. Ammon u. B. Kanellakopulos, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.
- [145] L. R. Isbrandt u. M. T. Rogers, Chem. Commun. 1971, 1378.
- [146] Th. Moeller in K. W. Bagnall: MTP Internat. Rev. Science. Inorg. Chem. Ser. 1, Vol. 7. Butterworths, London 1972, S. 275.
- [147] L. A. Aslanov, E. F. Korytnyi u. M. A. Porai-Koshits, Zh. Strukt. Khim. 12, 661 (1971); engl. Übers. 12, 600 (1971).
- [148] B. Kanellakopulos, E. Dornberger, R. v. Ammon u. R. D. Fischer, Angew. Chem. 82, 956 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 957 (1970).
- [149] V. Schurig, Inorg. Chem. 11, 736 (1972).
- [150] M. van Gorkom u. G. E. Hall, Quart. Rev. Chem. Soc. 22, 14 (1968).
- [151] A. M. Grotens, J. Smid u. E. de Boer, J. Magn. Resonance 6, 612 (1972).
- [152] R. D. Bennett u. R. E. Schuster, Tetrahedron Lett. 1972, 673.
- [153] G. J. Martin, N. Naulet, F. Lefevre u. M. L. Martin, Org. Magn. Resonance 4, 121 (1972).
- [154] H. E. Francis u. W. F. Wagner, Org. Magn. Resonance 4, 189 (1972).
- [155] M. Freymann u. R. Freymann, C. R. Acad. Sci. 250, 3638 (1960).
- [156] C. D. Barry, A. C. T. North, J. A. Glasel, R. J. P. Williams u. A. V. Xavier, Nature 232, 236 (1971).
- [157] B. L. Shapiro, M. D. Johnston u. R. L. R. Towns, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4381 (1972).
- [158] J. K. M. Sanders, S. W. Hanson u. D. H. Williams, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
- [159] I. M. Armitage, V. Gibb, L. D. Hall u. A. G. Marshall, 2nd Internat. Symp. NMR Spectroscopy, Guildford, Juli 1972.
- [160] B. E. Mann in: Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. Specialist Periodical Report, The Chemical Society, London 1972.
- [161] C. L. Honeybourne, Tetrahedron Lett. 1972, 1095.
- [162] W. DeW. Horrocks, Jr. u. J. P. Sipe, III: XIV. Internat. Conf. Coord. Chem., Toronto, Juni 1972; Science, im Druck.
- [163] B. Bleaney, C. M. Dobson, B. A. Levine, R. B. Martin, R. J. P. Williams u. A. V. Xavier, Chem. Commun., im Druck.
- [164] A. S. Berlyand u. L. I. Martinenko, Vestnik Mosk. Univ. Khim. 12, 731 (1971).
- [165] L. Tomić, Z. Majerski, M. Tomić u. D. E. Sunko, Croat. Chem. Acta 43, 267 (1971).
- [166] W. B. Smith u. D. L. Deavenport, J. Magn. Resonance 6, 256 (1972).
- [167] A. M. Grotens, C. W. Hilbers, E. de Boer u. J. Smid, Tetrahedron Lett. 1972, 2067.
- [168] J. K. M. Sanders u. D. H. Williams, Chem. Commun. 1972, 436.

Metall-Isotopie-Effekt bei Metall-Ligand-Schwingungen

Von Kazuo Nakamoto^[*]

Die Nutzung des Isotopie-Effekts unter Verwendung von Schwermetallisotopen ermöglicht nunmehr eine eindeutige Zuordnung der Metall-Ligand-Schwingungen in den IR- und Raman-Spektren von Komplexverbindungen. Die bisher mit dieser neuen Methode erhaltenen Ergebnisse sowie ihre derzeitigen Limitationen werden im vorliegenden Fortschrittsbericht beschrieben.

1. Einleitung

Den Metall-Ligand-Schwingungen in Koordinationsverbindungen kommt große Bedeutung zu, da aus ihnen unmittelbar Informationen über die Struktur des Komplexes und die Natur der Metall-Ligand-Bindung hervorgehen. Wegen der verhältnismäßig großen Masse des Metall-Atoms bei gleichzeitig schwacher Metall-Ligand-Bindung treten diese Schwingungen im langwelligen Spektralbereich auf. Es ist nicht leicht, Metall-Ligand-Schwingungen zweifelsfrei zuzuordnen, denn die Interpretation von Spektren im langwelligen Bereich wird mannigfach erschwert – zum einen durch das Auftreten von Schwingungen des Liganden (von denen einige erst im Komplex aktiv werden), zum anderen im Festkörper durch den Einfluß des Kristallfeldes (Symmetrierniedrigung, Gitter-

schwingungen, Kopplung von Gitter- mit inneren Schwingungen etc.).

Bis vor kurzem ordnete man Metall-Ligand-Schwingungen nach einer oder mehreren der folgenden Methoden zu:

1. Vergleich der Spektren von Ligand und seinem Komplex: die Metall-Ligand-Schwingung sollte im freien Liganden fehlen. Da jedoch einige der bei der Komplexbildung aktivierten Schwingungen des Liganden im gleichen Spektralbereich erscheinen können, sind Zuordnungen nach dieser Methode nicht hieb- und stichfest.

2. Die Metall-Ligand-Schwingungen sollten durch einen Wechsel des Metalls oder dessen Oxidationsstufe verschoben werden. Dieses Verfahren führt nur dann zum Ziel, wenn eine Serie von Metall-Komplexen bei unterschiedlichem Metall völlig gleiche Struktur besitzt.

3. Bei gleichem Metall und ähnlichen Liganden sollten Metall-Ligand-Valenzschwingungen im gleichen Spektralbereich auftreten. So sind z.B. die Zn—N-Valenzschwingungen von Zn^{II}- α -Picolin-Komplexen ähnlich de-

[*] Prof. Dr. K. Nakamoto
The Todd Wehr Chemistry Building
Marquette University
Milwaukee, Wisconsin 53233 (USA)

nen von Zn^{II}-Pyridin-Komplexen. Dieses Kriterium ist nur dann anwendbar, wenn für eine Bezugsverbindung die Metall-Ligand-Schwingung bekannt ist.

4. Bei isoton-isomeren Liganden verschiebt sich die Metall-Ligand-Schwingung. So sinkt z. B. die Ni—N-Valenzschwingung von [Ni(NH₃)₆]Cl₂ bei 334 cm⁻¹ im Falle der Deuterierung des Liganden NH₃ auf 318 cm⁻¹^[1], was mit der theoretischen Voraussage in gutem Einklang ist. Ähnliche Verschiebungen beobachtet man, wenn das (direkt an das Metall gebundene) α-Atom des Liganden isoton-substituiert wird. Auf diese Methode gründet sich beispielsweise die Zuordnung der Metall-Ligand-Schwingungen von Oxamido-(¹⁴N und ¹⁵N)-^[2] und Acetylacetonato-(¹⁶O und ¹⁸O)-Komplexen^[3]. Hierzu ist zu bemerken, daß dabei sowohl Metall-Ligand-Schwingungen als auch Ligand-Schwingungen mit Bewegung des α-Atoms verschoben werden und die Zuordnung der Metall-Ligand-Schwingung sich möglicherweise nicht eindeutig folgern läßt.

5. Die Lage der Metall-Ligand-Schwingung läßt sich voraussagen, wenn die Metall-Ligand-Valenzkraft- und andere Kraftkonstanten a priori bekannt sind. Zur Zeit ist diese Methode mangels genügender Kenntnis der Kraftkonstanten von Koordinationsverbindungen nicht praktikabel.

Isotope verwendet^[4]. Die Verwendung von Isotopen in der Schwingungsspektroskopie ist an sich nicht neu. So bedient man sich seit langem der Isotopenpaare wie (H, D), (⁶Li, ⁷Li), (¹⁰B, ¹¹B), (¹⁴N, ¹⁵N) und (¹⁶O, ¹⁸O), um Schwingungen zuzuordnen, bei denen sich diese Atome mitbewegen. Schwermetall-Isotope waren jedoch bis zu unserer ersten Arbeit im Jahre 1969 nicht gebräuchlich^{[4][5]}. Dies hat zwei Ursachen: 1. Reine Metall-Isotope waren nicht käuflich, und 2. glaubte man, die Größe solcher Isotopen-Verschiebungen sei zu klein, um beobachtbar zu sein. Das erste Hindernis ist beseitigt, seit man eine Reihe von Metallisotopen vom Oak Ridge National Laboratory^[**] beziehen kann.

Tabelle 1 führt einige stabile Isotope auf, ihre Reinheit und ihren derzeitigen Preis. Unter Benutzung dieser Isotope kann man ein Paar von Metall-Komplexen darstellen, in denen nur die Metalle isoton-substituiert sind. Obgleich Metallisotope relativ teuer sind, bedeutet dies keine besondere finanzielle Belastung, da man die meisten Synthesen im mg-Maßstab durchführen und gewöhnlich das ganze Spektrum an weniger als 20 mg Probe messen kann. Weiterhin lassen sich einige dieser Metallisotope nach der Messung leicht zurückgewinnen. Tabelle 1 besagt weiterhin, daß anstelle der Reinisotope wie ⁵²Cr, ⁵⁶Fe und ⁵⁸Ni auch die natürlichen Elemente eingesetzt werden können,

Tabelle 1. Einige von Oak Ridge National Laboratory käufliche stabile Isotope.

Element	relative natürliche Atommasse	Lieferform	Isotop	natürliche Häufigkeit (%)	Reinheit (%)	Preis (\$/mg)
Chrom	51.996	Cr ₂ O ₃	⁵⁰ Cr	4.31	90–95	2.20
			⁵² Cr	83.76	>99.9	0.90
			⁵³ Cr	9.55	>95	0.90
Eisen	55.847	Fe ₂ O ₃	⁵⁴ Fe	5.82	>90	1.50
			⁵⁶ Fe	91.66	>99.8	0.10
			⁵⁷ Fe	2.19	>90	3.80
Nickel	58.71	Ni	⁵⁸ Ni	67.88	98–99	0.15
			⁶⁰ Ni	26.23	86–99.8	0.20
			⁶² Ni	3.66	95–99	1.60
Kupfer	63.54	CuO	⁶³ Cu	69.09	>98	0.20
			⁶⁵ Cu	30.91	>90	0.35
Zink	65.37	ZnO	⁶⁴ Zn	48.89	>99	0.35
			⁶⁶ Zn	27.81	90–99	0.55
			⁶⁸ Zn	18.57	95–99	0.80
Molybdän	95.94	Mo	⁹² Mo	15.84	90–98	0.30
			⁹⁵ Mo	15.72	85–99	0.30
			⁹⁷ Mo	9.46	85–95	0.45
			⁹⁸ Mo	23.78	90–99	0.85
			¹⁰⁰ Mo	9.63	80–99	0.50
Zirkonium	91.22	ZrO ₂	⁹⁰ Zr	51.46	90–99	0.25
			⁹⁴ Zr	17.40	90–99	1.05
Palladium	106.4	Pd	¹⁰⁴ Pd	10.97	70–85	4.25
			¹⁰⁶ Pd	27.33	>90	1.95
			¹⁰⁸ Pd	26.71	>95	1.60
			¹¹⁰ Pd	11.81	>95	3.65
Zinn	118.69	SnO ₂	¹¹⁶ Sn	14.30	>95	0.30
			¹¹⁸ Sn	24.03	90–99	0.15
			¹²⁰ Sn	32.85	90–99	0.10
			¹²⁴ Sn	5.94	80–96	0.50
Chlor	35.453	NaCl	³⁵ Cl	75.529	>98	0.50
			³⁷ Cl	24.471	>95	1.75

Offensichtlich ist keine der genannten Methoden ohne Nachteile. Weitere Schwierigkeiten stellen sich ein, wenn die Struktur des Komplexes (und damit das Spektrum) komplizierter wird.

Um dieser Schwierigkeiten Herr zu werden, haben wir kürzlich eine neue Methode entwickelt, die Schwermetall-

[*] Nach Erscheinen unserer ersten Mitteilung 1969 berichteten P. Tarte und J. Preudhomme unabhängig über die Anwendung der Metallisotopen-Technik auf anorganische Salze wie Ni₂GeO₄ und CaMoO₄ (C.R. Acad. Sci. Paris 270, 474 (1970); Spectrochim. Acta 26 A, 2207 (1970)).

[**] Isotopes Development Center, Oak Ridge National Laboratory, P. O. Box X, Oak Ridge, Tennessee 37830 (USA).

da sie die genannten Isotope in besonders hoher Häufigkeit enthalten.

Wie bereits erwähnt, erwartet man nur kleine Bandverschiebungen durch Metall-Isotope, denn die relative Massendifferenz ($\Delta m/m$) ist bei Isotopen klein und die Metall-Ligand-Bindung im allgemeinen schwach. Für die meisten Verbindungen, welche die in Tabelle 1 aufgeführten Isotope enthalten, ist die Verschiebung jedoch außerhalb der experimentellen Fehler. Bei Massendifferenzen von zwei Einheiten oder mehr haben wir bisher Verschiebungen der Metall-Ligand-Valenzschwingung zwischen 1.5 und 10 cm^{-1} beobachtet. Die instrumentelle Auflösung sowie Reproduzierbarkeit typischer Fern-IR- und Raman-Spektrographen liegt unter einwandfreien Registrierbedingungen bei 0.5 cm^{-1} [4].

Wenn eine Bande relativ scharf ist und nicht von anderen Banden überlappt wird, kann man ohne Schwierigkeit eine Verschiebung von mehr als 1 cm^{-1} erfassen. Die schwersten Isotope, die wir bisher untersucht haben, sind ^{116}Sn und ^{124}Sn . Wie später gezeigt wird, verschieben sich die $\text{Sn}-\text{Cl}$ - und $\text{Sn}-\text{N}$ -Valenzschwingungen von $\text{SnCl}_4(\text{py})_2$ durch diese Isotopensubstitution um 5 bis 4 cm^{-1} . Sofern man eine geeignete Kombination von Metallisotopen und einem Ligand findet, sollte dieses Verfahren auch auf schwerere Elemente als das Zinn anwendbar sein.

Die Ligand-Metall-Ligand-Deformationsschwingungen reagieren weniger empfindlich auf Isotopensubstitution als die Metall-Ligand-Valenzschwingungen. Tatsächlich sind die beobachteten Verschiebungen der Deformationsschwingungen meist kleiner als 2.0 cm^{-1} . Somit ist die Metallisotopen-Methode zur Zuordnung der Deformationsschwingungen weniger leistungsfähig.

Bekanntlich gilt für das Verhältnis der Produkte aller Schwingungsfrequenzen eines Paares isotop-isomerer Mo-

leküle die Teller-Redlich-Produktregel. Betrachten wir ein oktaedrisches Molekül vom XY_6 -Typ mit $\text{X} = {}^{58}\text{Ni}$ oder ${}^{62}\text{Ni}$ und $\text{Y} = \text{NH}_3$ (angenähert als Massenpunkt). Die Anwendung der Produktregel auf die IR-aktive Rasse F_{1u} , zu der eine Valenzschwingung (ν_1) und eine Deformationsschwingung (ν_2) gehören, ergibt:

$$\frac{\nu_1'}{\nu_1} \frac{\nu_2'}{\nu_2} = \left\{ \left(\frac{m_1' + 6m_2}{m_1 + 6m_2} \right) \left(\frac{m_1}{m_1'} \right) \right\}^{1/2} = \left\{ \left(\frac{164}{160} \right) \left(\frac{58}{62} \right) \right\}^{1/2} = 0.9793$$

Dies gibt eine Vorstellung von der Größenordnung der Bandenverschiebung durch Metallisotope. Da die Produktregel jedoch keine Information über die Einzelverschiebungen von ν_1 und ν_2 vermittelt, muß hierzu eine Normalkoordinatenanalyse für ein XY_6 -Molekül durchgeführt werden. Umgekehrt sind die mit Metallisotopen gemessenen Verschiebungen sehr nützlich zur Verfeinerung des Kraftkonstanten-Satzes. Manchmal koppeln Metall-Ligand- mit Ligand-Schwingungen. In diesem Fall sprechen dann auch Ligand-Schwingungen geringfügig auf unterschiedliche Metallisotope an. Das Ausmaß der Schwingungskopplung kann durch Berechnung der L-Matrix oder der Potentialenergie-Verteilung abgeschätzt werden. Metallisotope sichern somit die aus der Normalkoordinatenanalyse gefolgerte Schwingungskopplung.

2. Phosphan-Komplexe [5, 13, 16]

Triäthylphosphan-Komplexe vom Typ $\text{M}(\text{PEt}_3)_2\text{X}_2$ mit $\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}$ oder Pd^{II} und $\text{X} = \text{Halogen}$ sind bekanntlich *trans*-planar. Folglich sollte je eine $\text{M}-\text{X}$ - sowie $\text{M}-\text{P}$ -Valenzschwingung IR-aktiv sein, und beide sollten auf Metall-Isotopie ansprechen. Abbildung 1 zeigt die Spek-

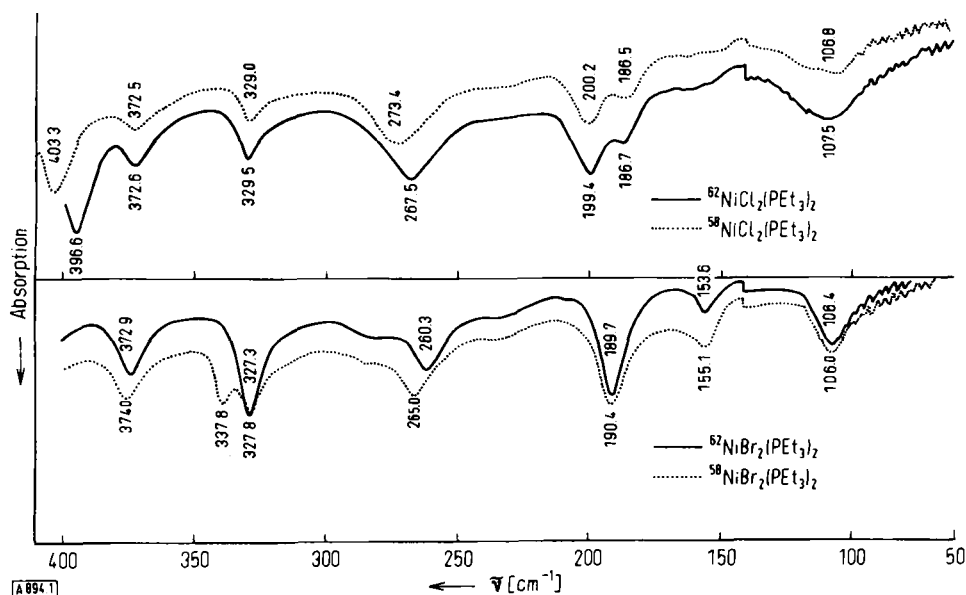


Abb. 1. Spektren von *trans*- $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ und Br) im fernen IR.

[*] Es ist nicht erforderlich, das Spektrum bei hoher Auflösung zu vermessen, wenn nicht zwei oder mehr Banden eng benachbart sind. Meistens registriert man die Spektren langsam bei normaler Auflösung und mit Skalendehnung, um die Bandenlagen so genau wie möglich zu messen. Die Bandenlage selbst errechnet man aus dem Mittelwert mehrerer Registrierungen im betreffenden Spektralbereich.

tren von ${}^{58}\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ und Br) und den ${}^{62}\text{Ni}$ -Analoge [5].

Tabelle 2 enthält die Bandenlagen, Isotopie-Verschiebungen und Zuordnungen. Banden oberhalb 420 cm^{-1} sind

nicht aufgeführt, da keine von ihnen durch Metallisotope beeinflusst wird. Wie man erkennt, zeigt jeder Komplex zwei Banden mit besonders großer relativer Verschiebung. Die Bande bei 403.3 cm^{-1} von $^{58}\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ ist mit Sicherheit $\nu\text{Ni}-\text{Cl}$, denn sie ist sehr intensiv und fehlt beim Br-Analogon^[6,7]. Die andere Bande bei 273.4 cm^{-1} muß so der $\text{Ni}-\text{P}$ -Valenzschwingung zugeordnet werden. Sie tritt auch in $^{58}\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Br}_2$ bei 265.0 cm^{-1} auf. Früher hatte man $\text{Ni}-\text{P}$ -Valenzschwingungen von $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{X}_2$ -Komplexen bei $426\text{--}410\text{ cm}^{-1}$ zugeordnet^[6,7]. Diese Zuordnungen müssen nun aufgrund unserer neuen Ergebnisse revidiert werden.

Weiterhin geht aus Tabelle 2 hervor, daß zwei Banden von $^{104}\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ bei 358.3 und 234.5 cm^{-1} auf ^{104}Pd - ^{110}Pd -Substitution reagieren. Wegen ihrer Lage im Bereich der $\text{Pd}-\text{Cl}$ -Valenzschwingungen ($370\text{--}345\text{ cm}^{-1}$)^[8] kann die erstgenannte als $\nu\text{Pd}-\text{Cl}$ angesprochen werden. Dann gehört die Bande bei 234.5 cm^{-1} zu $\nu\text{Pd}-\text{P}$. Andere Autoren^[6,7,9] ordneten früher $\nu\text{Pd}-\text{P}$ in Komplexen

gen zu, während der zweite – im IR-Spektrum – nur eine $\text{Pd}-\text{Cl}$ - und eine $\text{Pd}-\text{P}$ -Valenzschwingung aufweist. Tatsächlich erfahren vier Banden von $^{58}\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ bei 341.2 , 305.0 , 189.6 und 164.0 cm^{-1} eine Verschiebung beim Ersatz von ^{58}Ni durch ^{62}Ni . Die beiden ersten Banden werden aufgrund ihrer relativ großen Intensität und wegen ihres Fehlens bei der analogen Br-Verbindung als $\text{Ni}-\text{Cl}$ -Valenzschwingungen zugeordnet. Dann müssen die beiden anderen Banden zu den $\text{Ni}-\text{P}$ -Valenzschwingungen gehören. In $^{104}\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ zeigen die beiden Banden bei 360.3 und 191.2 cm^{-1} besonders große Verschiebungen von 4.3 bzw. 4.2 cm^{-1} . Die erstere Bande liegt im Bereich endständiger $\text{Pd}-\text{Cl}$ -Valenzschwingungen^[8] und wird folglich einer solchen zugeordnet. Dann muß die Bande bei 191.2 cm^{-1} $\nu\text{Pd}-\text{P}$ sein. Wiederum waren früher^[9] für $\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_4$ die $\text{Pd}-\text{P}$ -Valenzschwingungen bei 450 und 428 cm^{-1} angegeben worden; diese Banden gehören vermutlich zu Schwingungen des Liganden Triphenylphosphan.

Tabelle 2. IR-Frequenzen von Triäthylphosphan-Komplexen mit unterschiedlichen Metall-Isotopen (cm^{-1}).

PEt_3	$^{58}\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$	$^{58}\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Br}_2$	$^{104}\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$	Zuordnung [b]
$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$ $\Delta\tilde{\nu}$ [a]	$\tilde{\nu}$ $\Delta\tilde{\nu}$ [a]	$\tilde{\nu}$ $\Delta\tilde{\nu}$ [a]	
408 (m)	416.7 (m) (0.0)	413.6 (m) (1.2)	413.0 0.50 (−0.3)	$\delta(\text{CCP})$
—	403.3 (sst) (6.7)	337.8 (m) (10.5) [c]	358.3 (sst) (3.4)	$\nu_s(\text{M}-\text{X})$
365 (m)	372.5 (m) (−0.1)	374.0 (m) (1.1)	375.7 (Sch) (−0.3)	$\delta(\text{CCP})$
330 (m)	329.0 (m) (−0.5)	327.8 (st) (0.5) [c]	330.8 (m) (0.0)	$\delta(\text{CCP})$
—	273.4 (st) (5.9)	265.0 (m) (4.7)	234.5 (st) (2.5)	$\nu_s(\text{M}-\text{P})$
245 (m)	(überdeckt)	(überdeckt)	272.0 (m, br) (0.0)	$\delta(\text{CCP})$
—	200.2 (m) (0.8)	190.4 (st) (0.7)	183.8 (st) (1.8)	$\delta(\text{CPC})$
—	186.5 (Sch) (−0.2)	155.1 (m) (1.5)	168.0 (Sch) (−0.5)	$\delta(\text{MX})$
—	161.5 (ss) (−0.5)	(überdeckt)	152.0 (ss) (1.0)	$\delta(\text{MP})$
—	106.8 (m, br) (−0.7)	106.0 (m) (−0.4)	105.5 (st, br) (0.5)	?

[a] $\Delta\tilde{\nu}$ = Isotopie-Verschiebung, $\tilde{\nu}(^{58}\text{Ni}) - \tilde{\nu}(^{62}\text{Ni})$ oder $\tilde{\nu}(^{104}\text{Pd}) - \tilde{\nu}(^{110}\text{Pd})$.

[b] ν_s = asymmetrische Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung; Schwingungen des Liganden sind nach [12] zugeordnet.

[c] Bei $^{62}\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Br}_2$ überlappen sich diese beiden Banden (siehe Abb. 1); die $\Delta\tilde{\nu}$ -Werte sind deshalb nur Näherungswerte.

vom Typ $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{X}_2$ und $\text{Pd}_2(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_4$ bei 450 bis 380 cm^{-1} zu. Ebenso wurde eine Zuordnung der $\text{Pd}-\text{P}$ -Valenzschwingungen analoger Trimethylphosphan-Komplexe bei $380\text{--}340\text{ cm}^{-1}$ vorgeschlagen^[7,10,11]. Unsere Ergebnisse zeigen, daß diese Frequenzen für $\text{Pd}^{\text{II}}-\text{P}$ -Valenzschwingungen quadratisch-planarer Komplexe zu hoch gegriffen sind.

Die Banden der Skelettdeformationen, die unterhalb 200 cm^{-1} liegen, sind wesentlich unempfindlicher gegenüber einer Metall-Isotopensubstitution und schwieriger als die Metall-Ligand-Schwingungen zu erkennen. In Tabelle 2 schlagen wir Zuordnungen vor, die auf eine im folgenden beschriebene näherungsweise Normalkoordinatenanalyse zurückgehen. Die Isotopie-Verschiebung der Bande von $^{104}\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ bei 183.8 cm^{-1} ist mit 1.8 cm^{-1} für eine reine Ligand-Schwingung ziemlich groß. Daraus könnte man auf eine Schwingungskopplung zwischen dieser Ligand-Schwingung und der $\text{Pd}-\text{P}$ -Valenzschwingung bei 234.5 cm^{-1} schließen.

$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ist tetraedrisch, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ hingegen *trans*-planar aufgebaut. Folglich kommen dem ersten Komplex je zwei $\text{Ni}-\text{Cl}$ - und $\text{Ni}-\text{P}$ -Valenzschwingun-

gen zu, während der zweite – im IR-Spektrum – nur eine $\text{Pd}-\text{Cl}$ - und eine $\text{Pd}-\text{P}$ -Valenzschwingung aufweist. Um theoretische Isotopie-Verschiebungen berechnen zu können, haben wir für ein *trans*-planares MY_2X_2 -Modell eine Normalkoordinatenanalyse unter der Annahme eines

Tabelle 3. Vergleich von theoretischen und beobachteten Isotopie-Verschiebungen bei *trans*- $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{X}_2$ (cm^{-1}).

	Theoretisch [a]		Gefunden
	^{58}Ni $\Delta\tilde{\nu}$		^{58}Ni $\Delta\tilde{\nu}$
$\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$			
$\text{Ni}-\text{Cl}$ -Valenz	402.4	7.2	403.3
$\text{Ni}-\text{P}$ -Valenz	270.8	7.3	273.4
$\text{Ni}-\text{Cl}$ -Deformation	189.5	0.0	186.5
$\text{Ni}-\text{P}$ -Deformation	168.2	1.7	161.5
$\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Br}_2$			
$\text{Ni}-\text{Br}$ -Valenz	340.9	8.6	337.8
$\text{Ni}-\text{P}$ -Valenz	265.9	7.5	265.0
$\text{Ni}-\text{Br}$ -Deformation	141.0	0.1	155.1
$\text{Ni}-\text{P}$ -Deformation	147.1	0.5	— [c]

[a] Folgende Molekülparameter wurden für die Berechnungen benutzt: $\text{Ni}-\text{Cl}$, 2.30 \AA ; $\text{Ni}-\text{Br}$, 2.40 \AA ; $\text{Ni}-\text{P}$, 2.25 \AA ; die vier Winkel am Ni-Atom wurden zu 90° angenommen. Verwendete Urey-Bradley-Kraftkonstanten: K, 1.35 für $\text{Ni}-\text{Cl}$, 1.25 für $\text{Ni}-\text{Br}$ und 0.75 für $\text{Ni}-\text{P}$; H, 0.11; F, 0.13; alle in mdyn/\AA .

[b] Siehe Fußnote [c] von Tabelle 2.

[c] Verdeckt durch Nachbarbande.

Punktes mit der Masse von $P(C_2H_5)_3$ für den Liganden PEt_3 durchgeführt. Natürlich erlaubt eine solche Näherung nur eine grobe Abschätzung der theoretischen Verschiebungen. Dennoch reichen die in Tabelle 3 aufgeführten Ergebnisse aus, nachzuweisen, daß die Größenordnung der beobachteten Verschiebungen zumindest plausibel ist.

Ähnliche Untersuchungen mit Isotopen erstreckten sich auch auf Komplexe vom Typ $Ni(diphos)X_2$; $diphos = \text{Äthylenbis(diphenylphosphan)}$, $X = \text{Halogen}$ ^[13]. Da diese Verbindungen ein *cis*-planares NiP_2X_2 -Skelett besitzen, sind zwei $Ni-X$ - und zwei $Ni-P$ -Valenzschwingungen IR-aktiv. In Tabelle 4 sind ihre nach der Ni-Isotopie-Methode bestimmten Frequenzen denen der $Ni-X$ - und $Ni-P$ -Valenzschwingungen *trans*-planarer, *cis*-planarer und tetraedrischer $Ni(phosphan)_2X_2$ -Komplexe gegenübergestellt. Man erkennt, daß sich *cis*- und *trans*-Komplexe in den $Ni-X$ -Schwingungen deutlich unterscheiden. Für die *cis*-Komplexe haben diese stets kleinere $\tilde{\nu}$ -Werte als für entsprechende *trans*-Komplexe, denn in den *cis*-Komplexen sind die $Ni-X$ -Bindungen *trans*-ständig zum Phosphan-Liganden, der einen starken *trans*-Effekt ausübt. Umgekehrt haben so in den *cis*-Komplexen die $Ni-P$ -Valenzschwingungen höhere Frequenzen als in

Komplexe abzuleiten. Für Bis(oxinato)-Komplexe sind drei Strukturen denkbar: *trans*-planar (C_{2h}), *cis*-planar (C_{2v}) und tetraedrisch (C_{2v}). Die Zahl der IR-aktiven Metall-Ligand-Valenzschwingungen sollte bei C_{2h} -Symmetrie zwei betragen ($2B_u$), jedoch vier bei C_{2v} -Symmetrie ($2A_1 + 2B_1$ für *cis*-planar, $2A_1 + B_1 + B_2$ für tetraedrisch).

Wasserfreies Kupfer-oxinat (CuQ_2) wurde in zwei Kristall-Formen isoliert, nämlich der α -Form und der β -Form. Wie in Abbildung 2 und Tabelle 5 verdeutlicht wird, zeigen beide Formen zwei Banden (332.1 und 297.3 cm^{-1} für die α -, 324.0 und 289.7 cm^{-1} für die β -Form) mit verhältnismäßig großen ^{63}Cu - ^{65}Cu -Isotopie-Verschiebungen. Folglich müssen beide Formen eine *trans*-planare Struktur (C_{2h}) besitzen. Die vorliegenden Befunde sind mit früheren röntgenographischen Untersuchungen in Einklang^[18-20].

Metall-Sauerstoff-Valenzschwingungen sind allgemein im IR intensiver als Metall-Stickstoff-Valenzschwingungen. Man kann deshalb die stärkeren Banden (332.1 cm^{-1} für die α - und 324.0 cm^{-1} für die β -Form) mit den zugleich höheren Frequenzen als $Cu-O$ -Valenzschwingungen ansprechen, während die schwächeren (297.3 cm^{-1} für die α - und 289.7 cm^{-1} für die β -Form) als $Cu-N$ -Valenzschwingungen zugeordnet werden sollten.

Tabelle 4. Vergleich von $Ni-X$ - und $Ni-P$ -Valenzschwingungen bei verschiedenen Konfigurationen (cm^{-1}).

	<i>trans</i> - $^{58}Ni(PR'_2R')_2X_2$		<i>cis</i> - $^{58}Ni(diphos)X_2$		tetr.- $Ni(PPh_3)_2X_2$	
	$\nu(Ni-X)$	$\nu(Ni-P)$	$\nu(Ni-X)$	$\nu(Ni-P)$	$\nu(Ni-X)$	$\nu(Ni-P)$
X = Cl	401 [a]	252 [a]	341 [d] 328	379 [d] —	341 [e] 305	190 [e] 164
Br	338 [b]	265 [b]	290 266	365 308	265 [f] 232	193 [f] 184
I	260 [c]	252 [c]	260 212	353 278	215 [f]	198 [f] 182

[a] $R = Ph$, $R' = Et$; [b] $R = R' = Et$ [7]; [c] $R = Me$, $R' = Ph$ (Ni natürlicher Häufigkeit); [d] Form A (vgl. [13]); [e] ^{58}Ni -Komplex [5]; [f] siehe [14].

den *trans*-Komplexen, da die $Ni-P$ -Bindungen zum Halogen *trans*-ständig sind.

Man weiß, daß Komplexe vom Typ $Ni(PPh_2R)_2Br_2$ ($R = \text{Alkyl}$) in zwei isomeren Formen auftreten: tetraedrisch (grün) und *trans*-planar (braun)^[15]. Nach Tabelle 4 sollten sich ihre $Ni-P$ - sowie $Ni-Br$ -Valenzschwingungen deutlich unterscheiden. Wir konnten dies durch Untersuchungen an beiden Formen von $Ni(PPh_2Et)_2Br_2$ ^[16] mittels Ni-Isotopen bestätigen. Im allgemeinen zeigt die tetraedrische Form zwei $Ni-Br$ -Valenzschwingungen nahe 250 cm^{-1} , während die *trans*-planare Form eine $Ni-Br$ -Valenzschwingung um 330 cm^{-1} sowie eine $Ni-P$ -Valenzschwingung nahe 260 cm^{-1} aufweist.

3. 8-Chinolinolato(Oxinato-)Komplexe^[17]

Abbildung 2 gibt die Spektren von Kalium-oxinat (KQ) und einiger wasserfreier Bis(oxinato)-Komplexe (MQ_2) im fernen IR wieder. Für eine empirische Zuordnung sind diese Spektren zu kompliziert. Dennoch ist es mit der Metall-Isotopie-Methode möglich, die Metall-Ligand-Schwingungen zuzuordnen und aus ihrer Zahl die Struktur solcher

Aus Abbildung 2 und Tabelle 5 geht weiterhin hervor, daß von NiQ_2 vier Banden bei 309.6 , 280.8 , 242.0 und 231.0 cm^{-1} große Isotopie-Verschiebungen bei ^{58}Ni - ^{62}Ni -Substitution relativ zu anderen Banden zeigen. Es ist bekannt, daß NiQ_2 ein magnetisches Moment von $3.24\mu_B$ besitzt^[21]. Aus dem Zusammenspiel beider Ergebnisse ist zu schließen, daß NiQ_2 tetraedrisch aufgebaut ist (C_{2v}). Allgemein findet man die asymmetrische Valenzschwingung bei höheren Wellenzahlen als die symmetrische, und man erwartet für sie eine größere Isotopie-Verschiebung bei ^{58}Ni - ^{62}Ni -Substitution. Unter Beachtung dieses Trends sowie der relativen Intensitäten und Frequenzen haben wir die beiden Banden bei 309.6 und 280.0 cm^{-1} den asymmetrischen (B_1) bzw. symmetrischen (A_1) $Ni-O$ -Valenzschwingungen zugeordnet, die beiden Banden bei 242.0 und 231.0 cm^{-1} den asymmetrischen (B_2) bzw. symmetrischen (A_1) $Ni-N$ -Valenzschwingungen. Zu Abbildung 2 ist anzumerken, daß die Banden der $Ni-N$ -Valenzschwingungen (242.0 und 231.0 cm^{-1}) relativ sehr intensiv sind, da sie sich mit der starken Bande des Liganden bei ca. 230 cm^{-1} überlappen.

ZnQ_2 zeigt, in Übereinstimmung mit der erwarteten tetraedrischen Struktur (C_{2v}), vier Banden, die auf ^{64}Zn - ^{68}Zn -Substitution reagieren. Abbildung 2 dokumentiert auch,

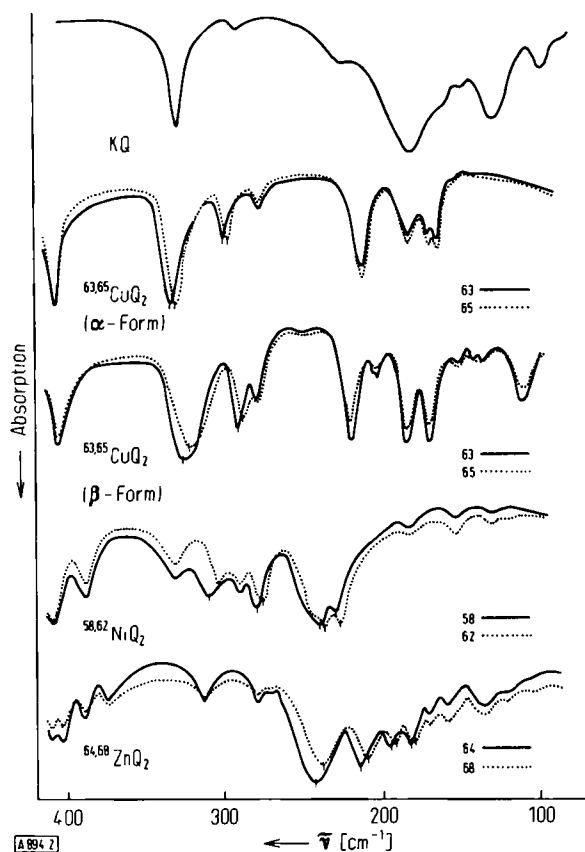


Abb. 2. Spektren von KQ, CuQ₂, NiQ₂ und ZnQ₂ im fernen IR (Q = Anion des 8-Chinolinols).

bei 243.0, 214.4, 195.5 und 182.4 cm⁻¹ den asymmetrischen Zn—O(B₁), symmetrischen Zn—O(A₁), asymmetrischen Zn—N(B₂) und symmetrischen Zn—N(A₁)-Valenzschwingungen zuordnen.

4. 2,4-Pentandionato-(Acetylacetonato-) Komplexe^[22]

Über die Zuordnung der Cr—O-Valenzschwingungen von Tris(acetylacetonato)chrom(III) gingen die Meinungen bisher auseinander. Ursprünglich schlugen wir^[123] auf der Grundlage einer Normalkoordinatenanalyse für ein 1:1-(Metall/Ligand)-Modell 459 und 307 cm⁻¹ (berechnet) für diese Schwingungen vor. Gillard et al.^[124] erweiterten die Messungen bis herunter zu 55 cm⁻¹ und ordneten den Cr—O-Valenzschwingungen die Banden bei 459 und 355 cm⁻¹ zu. Andererseits beschrieben Pinchas et al.^[13] die Bande bei 592 cm⁻¹ als reine Cr—O-Valenzschwingung und die Bande bei 456 cm⁻¹ als C—CH₃-Deformation, gekoppelt mit der Cr—O-Valenzschwingung, da die erstere die größte Verschiebung (19 cm⁻¹) bei ¹⁶O-¹⁸O-Substitution im Liganden zeigte. Um eine Klärung bemüht, haben wir die Spektren von ⁵⁰Cr(acac)₃ und seinem ⁵³Cr-Analogon verglichen. Wie aus Abbildung 3 und Tabelle 6 hervorgeht, ist die Verschiebung der 592 cm⁻¹-Bande (0.7 cm⁻¹) viel kleiner als die der Banden bei 459 und 355 cm⁻¹ (3.0

Tabelle 5. Beobachtete IR-Frequenzen, Isotopie-Verschiebungen und Banden-Zuordnungen für Metall-oxinate vom Typ MQ₂ sowie Kalium-oxinat (in cm⁻¹).

KQ	α	$\Delta\tilde{\nu}$ [a]	$^{63}\text{CuQ}_2$ β	$\Delta\tilde{\nu}$ [a]	$^{58}\text{NiQ}_2$ $\Delta\tilde{\nu}$ [a]	$^{64}\text{ZnQ}_2$ $\Delta\tilde{\nu}$ [a]	Zuordnung		
642 (st)	645.7 (m)	0.0	646.0 (m)	0.0	649.8 (st)	0.2	650.5 (sst)	0.0	δ (Ligand)
583 (st)	634.3 (st)	0.5	633.0 (st)	0.9	627.5 (m)	0.5	606.0 (sst)	0.0	δ (Ligand)
					613.6 (Sch)	0.3	591.0 (Sch)	0.0	
					606.0 (Sch)	0.0			
					598.0 (st)	0.0			
553 (m)	585.3 (m)	0.0	583.0 (m)	0.0	574.0 (m)	0.0	561.8 (m)	0.0	δ (Ligand)
488 (m)	524.0 (sst)	0.0	522.5 (sst)	0.0	519.0 (Sch)	0.6	503 (sst)	0.0	δ (C—O) [b]
481 (m)					506.3 (sst)	0.0			
—	406.0 (sst)	0.0	404.0 (st)	0.5	414.5 (st)	0.3	409.5 (st)	0.0	Ring-Deformation
					409.2 (st)	0.0	403.0 (st)	0.0	
					388.5 (st)	0.5	389.0 (m)	0.0	
							374.0 (s)		
327 (m)	(Überlappung) [b]		(Überlappung) [b]		330.0 (m)	−0.6	312.5 (s)	0.0	Ligand
288 (s)	274.5 (s)	0.0	277.0 (s)	0.0	290.0 (m)	0.4	279.5 (s)	0.0	Ligand
—	332.1 (st)	3.0	243.0 (sst)	3.5	309.6 (st)	6.0	243.0 (sst)	5.0	$\nu_s(\text{M—O})$
—	—	—	—	—	280.8 (st)	4.8	214.4 (st)	4.2	$\nu_s(\text{M—O})$
224 (Sch)	210.5 (st)	0.3	218.0 (st)	−0.4	246.0 (sst)	0.0	(Überlappung) [b]		Ligand
			202.4 (s)	0.0					
—	297.3 (m)	2.8	289.7 (m)	3.2	242.0 (sst)	3.8	195.5 (m)	2.5	$\nu_s(\text{M—N})$
—	—	—	—	—	231.0 (st)	3.2	182.4 (m)	2.0	$\nu_s(\text{M—N})$
180 (sst, br)	181.5 (m)	0.1	182.0 (m)	0.0	184.0 (s)	0.1	180.4 (m)	0.0	Ligand
	168.4	0.6	168.2 (m)	0.0	—	—	170.0 (s)	0.2	Ligand
159 (s)	163.2	0.4	—	—	—	—	158.5 (s)	0.0	Ligand
149 (s)	153.0 (ss)	0.0	151.0 (ss)	0.0	153.8 (ss)	0.3	—	—	Ligand
128 (m, br)	—	—	141 (ss)	−0.3	131 (s, br)	0	138 (s, br)	0	Ligand
							131 (s, br)	0	
97 (m)	91 (s)	—	110 (m)	—	—	—	—	—	

[a] Δν̄ bedeutet Metall-Isotopie-Effekt: ν̄(⁶³Cu) - ν̄(⁶⁵Cu), ν̄(⁵⁸Ni) - ν̄(⁶⁰Ni) oder ν̄(⁶⁴Zn) - ν̄(⁶⁶Zn).

[b] Überlappt mit ν(M—O).

daß die Gesamterscheinung des Spektrums von ZnQ₂ im fernen IR jener von NiQ₂ entspricht, jedoch von der des (trans-planaren) CuQ₂ deutlich abweicht. Aus Intensitäts- und Frequenz-Überlegungen kann man diese vier Banden

bis 3.9 cm⁻¹). Somit liegt es auf der Hand, die beiden letztgenannten Banden den Cr—O-Valenzschwingungen und die Bande bei 592 cm⁻¹ einer Ring-Deformation mit großer Amplitude des Sauerstoff-Atoms zuzuordnen.

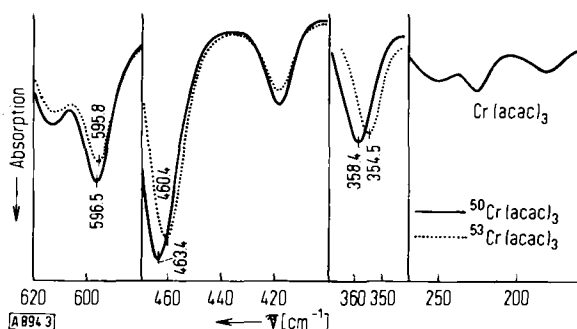


Abb. 3. Spektren von $\text{Cr}(\text{acac})_3$ im fernen IR.

Tabelle 6. Beobachtete IR-Frequenzen, Isotopie-Verschiebungen und Banden-Zuordnungen für $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (in cm^{-1}).

Nakamoto et al. [23]	Pinchas et al. [3]	$\Delta\tilde{\nu}$ [a]	Nakamoto et al. [22] ^{50}Cr	$\Delta\tilde{\nu}$ [b]	Mikami et al. [25]
778 } $\pi(\text{CH})$	801 } $\pi(\text{CH})$		791.5	0.0	} $\pi(\text{CH})$
772 } $\pi(\text{CH})$	766 } $\pi(\text{CH})$		776.0	0.0	
			772.0	0.0	
677, Ring + $\nu(\text{Cr}-\text{O})$	678, Ring + $\nu(\text{Cr}-\text{O})$	11	681.0	0.5	$\pi(\text{Ring})$
658, $\delta(\text{CR}) + \nu(\text{Cr}-\text{O})$	661, π	3	659.5	0.0	$\pi(\text{Ring})$
609 } $\pi ?$	592, $\nu(\text{Cr}-\text{O})$	19	613.2	1.0	Ring + $\nu(\text{Cr}-\text{O})$
594 } $\pi ?$			596.5	0.7	$\pi(\text{Ring})$
459, $\nu(\text{Cr}-\text{O})$	456, $\delta(\text{CR}) + \nu(\text{Cr}-\text{O})$	5	463.4	3.0	$\nu(\text{Cr}-\text{O}) + \nu(\text{CR})$
416, $\pi ?$	416, $\delta(\text{OCrO})$	8	417.8	0.0	Ring
(373) [d], Ring					
(307) [d], $\nu(\text{Cr}-\text{O})$			358.4	3.9	$\nu(\text{Cr}-\text{O})$
(277) [d], $\delta(\text{CR})$			250.0 [c]	—	
(202) [d], Ring			224.0 [c]	—	
			179.0 [c]	—	

[a] $\tilde{\nu}(^{16}\text{O}) - \tilde{\nu}(^{18}\text{O})$.

[b] $\tilde{\nu}(^{50}\text{Cr}) - \tilde{\nu}(^{53}\text{Cr})$.

[c] Cr natürlicher Häufigkeit. Die Spektren dieser Komplexe konnten unterhalb 300 cm^{-1} mit Rein-Isotopen nicht erhalten werden, da die vorhandene Substanzmenge für das Spektrum einer Nujol-Verreibung an unserem Instrument nicht ausreichte.

[d] Berechnete Frequenzen.

Abkürzungen: ν = Valenzschwingung; π = Deformation „aus-der-Ebene“; Ring = ebene Ring-Deformation.

Kürzlich berichteten Mikami et al.^[25] über eine vollständige Normalkoordinatenanalyse von $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Übereinstimmend mit unseren Metall-Isotopie-Untersuchungen bestätigen ihre Ergebnisse, daß die Bande bei 592 cm^{-1} zu einer Ring-Deformation „aus-der-Ebene“ gehört und die Banden bei 459 und 355 cm^{-1} auf $\text{Cr}-\text{O}$ -Valenzschwingungen zurückgehen. Wie bereits erwähnt, muß man Bandenverschiebungen als Folge von Isotopensubstitution des α -Atoms des Liganden mit Vorsicht interpretieren, denn durch eine solche Substitution werden sowohl Metall-Ligand-Valenzschwingungen als auch innere Schwingungen des Liganden mit Bewegung dieses α -Atoms verschoben.

5. Komplexe von 2,2'-Bipyridyl und 1,10-Phenanthrolin^[26, 27]

Die Zuordnung der Metall-Ligand-Schwingungen von 2,2'-Bipyridyl (bipy)- und 1,10-Phenanthrolin (phen)-Tris-Komplexen war widersprüchlich. Ursprünglich traf In-skeep^[28] eine Zuordnung der M—N-Valenzschwingungen von Tris(bipy)-Komplexen von Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} und Zn^{II} im Bereich von $300\text{--}260\text{ cm}^{-1}$ unter der Annahme, daß die höchste im freien Liganden fehlende Bande die

M—N-Valenzschwingung sei. Andererseits belegten Clark und Williams^[29] diese Banden mit Schwingungen des Liganden und folgerten, daß keine Banden oberhalb 200 cm^{-1} zu den M—N-Valenzschwingungen gehörten. Um diesen Widerspruch zu klären, haben wir die Spektren dieser und vieler anderer bipy-Komplexe im fernen IR unter Benutzung der Metall-Isotopie-Methode eingehend untersucht^[26, 27]. Die so bestimmten M—N-Valenzschwingungen sind gemeinsam mit der Elektronenkonfiguration und den magnetischen Momenten in Tabelle 7 zusammengestellt.

Aus Tabelle 7 geht hervor, daß jeder Komplex zwei M—N-Valenzschwingungen zeigt, deren Lage von der Elektronenkonfiguration des zentralen Metallatoms abhängt. Alle Komplexe mit vollständig oder teilweise gefüllten bindenden t_{2g} -Orbitalen und leeren lockernden e_g -Orbitalen besitzen M—N-Valenzschwingungen im Be-

Tabelle 7. Elektronenkonfiguration, magnetisches Moment und M—N-Valenzschwingungen von Tris(bipy)-Komplexen.

Metall	Elektronenkonfiguration	Magnetisches Moment [μ_B]	M—N-Valenzschwingungen [cm^{-1}]
Cr^{III}	$(t_{2g})^3$	3.78	385, 349
Cr^{II}	$(t_{2g})^4$	2.9	351, 343
Cr^{I}	$(t_{2g})^5$	2.0	371, 343
Mn^{II}	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	5.95	224, 191
Fe^{III}	$(t_{2g})^5$	—	384, 367
Cr^0	$(t_{2g})^6$	0	382, 308
Fe^{II}	$(t_{2g})^6$	0	386, 376
Co^{III}	$(t_{2g})^6$	0	378, 370 [a]
Mn^0	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	4.10	258, 227
Co^{II}	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	4.85	266, 228
Mn^{-1}	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	3.71	235, 184
Co^{I}	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	3.3	244, 194
Ni^{II}	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	3.1	282, 258
Co^0	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	2.23	280, 257
Cu^{II}	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	—	291, 268
Zn^{II}	$(t_{2g})^6(e_g)^4$	0	230, 184

[a] Werte für $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_3$.

reich von $390\text{--}300\text{ cm}^{-1}$, während andere Komplexe mit vollständig oder teilweise gefüllten e_g -Orbitalen ihre M—N-Valenzschwingungen im Bereich von $290\text{--}180\text{ cm}^{-1}$ zeigen. So sinkt die M—N-Valenzschwingung beim Übergang von Co^{III} zu Co^{II} stark ab, jedoch ändert sie sich nicht wesentlich in der Reihe Cr^{III} , Cr^{II} , Cr^{I} und Cr^0 , obwohl die Oxidationszahl des Metalls ein großes Intervall durchläuft. Dies legt nahe, daß bei Erniedrigung der formalen Oxidationszahl die σ -Bindung schwächer, die π -Bindung jedoch stärker wird, und zwar in einem Ausmaß, daß die Gesamtstärke der M—N-Bindung nahezu unverändert bleibt. Wenn dies zutrifft, dann bedeutet das eine starke Wechselwirkung zwischen Metall- $d\pi$ -Orbitalen und lockernden π^* -Orbitalen des Liganden in dem Sinne, daß Metall-Elektronen bei Erniedrigung der Oxidationszahl zunehmend Orbitale besetzen, die hauptsächlich am Liganden lokalisiert sind. So kann man nach einem Vorschlag von König und Herzog^[30], die das Elektronenspektrum von $\text{Cr}(\text{bipy})_3$ untersuchten, diese Verbindung als $\text{Cr}^3\delta^+(\text{bipy}\delta^-)_3$ formulieren.

6. Pyridin-Komplexe^[31, 32]

Im vorangegangenen blieb die Metall-Isotopie-Technik auf die IR-Spektroskopie beschränkt. Diese Technik ist jedoch auch von Wert für die Zuordnung von Metall-Ligand-Schwingungen in Raman-Spektren. Befindet sich in einem Molekül ein Metall-Atom im Symmetriezentrum, so erwartet man für keine der raman-aktiven Grund-

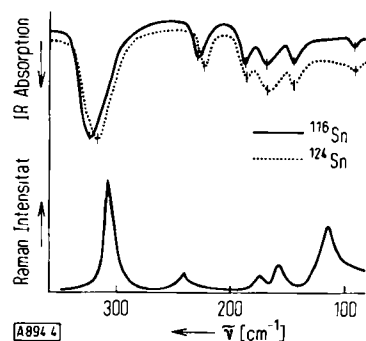


Abb. 4. IR- und Raman-Spektren von $\text{trans-SnCl}_4(\text{py})_2$ im langwelligen Bereich.

Tabelle 8. Schwingungsspektren von $\text{trans-SnCl}_4(\text{py})_2$ (cm^{-1}).

$\tilde{\nu}(^{116}\text{Sn})$	IR $\Delta\tilde{\nu} [\text{a}]$	$\Delta\tilde{\nu} [\text{b}]$	Raman $\tilde{\nu}(\text{Sn})$	Zuordnung
323.0	5.0	0	—	$\nu(\text{Sn—Cl})$, E_u
—	—	—	307.0	$\nu(\text{Sn—Cl})$, A_{1g}
—	—	—	244.8	$\nu(\text{Sn—Cl})$, B_{1g}
227.5	4.0	3	—	$\nu(\text{Sn—N})$, A_{2u}
187.0	1.0	9	—	$\delta(\text{ClSnN})$, E_u
—	—	—	173.5	$\delta(\text{ClSnCl})$, B_{2g}
170	1.0	0	—	$\delta(\text{ClSnCl})$, E_u
—	—	—	157.3	$\nu(\text{Sn—N})$, A_{1g}
144.5	0	1	—	$\delta(\text{ClSnN})$, A_{2u}
—	—	—	116.0	$\delta(\text{ClSnN})$, E_g
90	—	—	—	Gitter

[a] $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}(^{116}\text{Sn}) - \tilde{\nu}(^{124}\text{Sn})$.

[b] $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}(\text{Sn, py}) - \tilde{\nu}(\text{Sn, } [D_3]\text{py})$.

schwingungen eine Verschiebung durch Metall-Isotope. Tritt also im Raman-Spektrum keine Verschiebung durch Metall-Isotope auf, so spricht dies für ein zentrosymmetrisches Molekül. Als Beispiel führt Tabelle 8 die Raman-Frequenzen für $\text{SnCl}_4(\text{py})_2$ ($\text{py} = \text{Pyridin}$) auf. Da im Raman-Spektrum keine Isotopie-Verschiebung beobachtet wird, muß dieser Komplex *trans*-oktaedrisch aufgebaut sein. Diese Folgerung wird durch Gültigkeit des Alternativverbots zwischen IR- und Raman-Spektrum untermauert (Tabelle 8 und Abbildung 4). Bei *trans*-oktaedrischer Struktur sollten hingegen eine Sn—Cl- und eine Sn—N(py)-Valenzschwingung IR-aktiv sein und bei ^{116}Sn - ^{124}Sn -Substitution verhältnismäßig große Verschiebungen zeigen. In Einklang mit dieser Erwartung verschieben sich im IR-Spektrum nur die beiden Banden bei 323.0 und 227.5 cm^{-1} des ^{116}Sn -Komplexes um ca. $4\text{--}5\text{ cm}^{-1}$. Da die erste Bande intensiv ist und auf $\text{py-[D}_3\text{]py}$ -Substitution nicht anspricht, kann sie der Sn—Cl-Valenzschwingung zugeordnet werden. Die zweite Bande ist relativ schwach, sie spricht auf eine Deuterierung des Liganden an und ist folglich die Sn—N-Valenzschwingung. Diese und die anderen, in Tabelle 8 angegebenen Zuordnungen wurden durch eine Normalkoordinatenanalyse für ein $\text{trans-SnX}_4\text{Y}_2$ -Modell, in dem Y (Einzellatom) den Liganden Pyridin repräsentiert, bestätigt^[31].

In einem tetraedrischen Komplex vom Typ $\text{ZnX}_2(\text{py})_2$ sind je zwei Zn—X- und Zn—N(py)-Valenzschwingungen

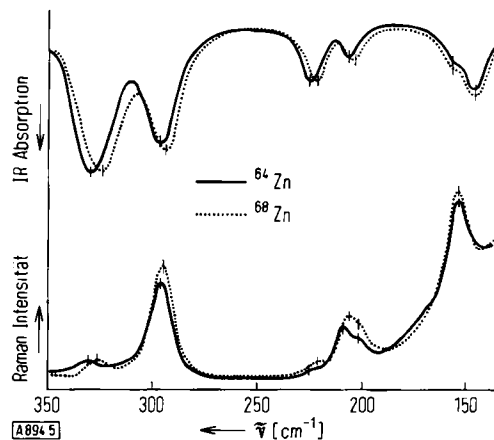


Abb. 5. IR- und Raman-Spektren von $\text{ZnCl}_2(\text{py})_2$ im langwelligen Bereich.

sowohl IR- als auch raman-aktiv. Weiterhin sollten sie alle vier durch ^{64}Zn - ^{68}Zn -Substitution beeinflusst werden. Wie Tabelle 9 und Abbildung 5 zu entnehmen ist, zeigen die vier IR-Banden von $^{64}\text{ZnCl}_2(\text{py})_2$ bei 329.2 , 296.5 , 222.4 und 203.9 cm^{-1} verhältnismäßig große Verschiebungen bei Ersatz des ^{64}Zn durch ^{68}Zn . Die beiden ersten Banden sind intensiv und werden kaum durch $\text{py-[D}_3\text{]py}$ -Austausch beeinflusst; man kann sie deshalb als Zn—Cl-Valenzschwingungen zuordnen. Die beiden letzteren Banden sind verhältnismäßig schwach und reagieren auf die Deuterierung des Liganden; man kann sie deshalb den Zn—N-Valenzschwingungen zuordnen.

Ähnliche Resultate ergaben sich aus den Raman-Spektren dieser Verbindung. Generell ist die asymmetrische Schwin-

Tabelle 9. Schwingungsspektren von $\text{ZnCl}_2(\text{py})_2$ (cm^{-1}).

$\tilde{\nu}({}^{64}\text{Zn})$	IR $\Delta\tilde{\nu}$ [a]	$\Delta\tilde{\nu}$ [b]	$\tilde{\nu}({}^{64}\text{Zn})$	Raman $\Delta\tilde{\nu}$ [a]	$\Delta\tilde{\nu}$ [b]	Zuordnung
329.2	4.8	0.8	330.3	3.9	1.0	$\nu(\text{Zn}-\text{Cl})$, B_2
296.5	2.4	0.2	294.8	1.3	0.4	$\nu(\text{Zn}-\text{Cl})$, A_1
222.4	3.6	3.8	224.1	4.4	5.0	$\nu(\text{Zn}-\text{N})$, B_1
203.9	2.4	4.1	207.6	3.2	4.2	$\nu(\text{Zn}-\text{N})$, A_1
—	—	—	200	0.0	1.0	$\delta(\text{ClZnN})$, A_2
154	— [c]	7	151.2	0.0	6.6	$\delta(\text{NZnN})$, A_1
143.3	0.3	4.7	—	—	—	$\delta(\text{ClZnN})$, B_1, B_2
109.9	0.0	0.7	—	—	—	$\delta(\text{ClZnCl})$, A_1

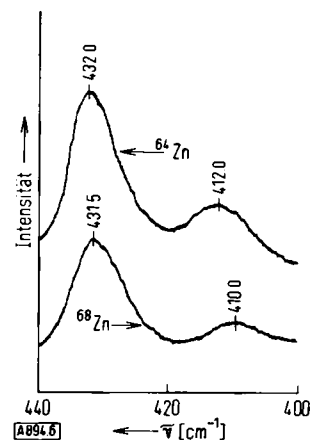
[a] $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}({}^{64}\text{Zn}) - \tilde{\nu}({}^{68}\text{Zn})$.[b] $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}(\text{py}) - \tilde{\nu}([\text{D}_3]\text{py})$.

[c] Isotopie-Verschiebungen wegen ungünstiger Bandenkontur nicht bestimmt.

gung im IR-Spektrum intensiver, im Raman-Spektrum schwächer als die symmetrische Schwingung. Danach sind die Banden bei ca. 329 und 222 cm^{-1} als asymmetrische, jene bei 297 und 204 cm^{-1} als symmetrische Schwingungen zu bezeichnen^[32].

7. Ammin-Komplexe^[33]

Theoretisch sollten in einem tetraedrischen (T_d) Ammin-Komplex zwei Metall-Stickstoff-Valenzschwingungen (A_1 und F_2) raman-aktiv sein. Bei der totalsymmetrischen Schwingung in A_1 bewegt sich das zentrale Metall-Atom nicht; diese Schwingung sollte demnach z. B. von einer

Abb. 6. Raman-Spektren von $[\text{}^{64}\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2$ und seinem ${}^{68}\text{Zn}$ -Analogon im langwelligen Bereich.Tabelle 10. Vergleich beobachteter Raman-Linien und berechneter Frequenzen für das Ion $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (cm^{-1}).

		$[\text{}^{64}\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$		$[\text{}^{68}\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$		Zuordnung
		beob.	ber. [a]	beob.	ber. [a]	
A_1	ν_1	3233	3213.5	3233	3213.5	$\nu(\text{N}-\text{H})$
	ν_2	1253	1262.1	1253	1262.1	$\delta_s(\text{NH}_3)$
	ν_3	432.0	432.9	431.5	432.9	$\nu(\text{Zn}-\text{N})$
E	ν_4	3275	3270.5	3275	3270.5	$\nu(\text{N}-\text{H})$
	ν_5	1596	1595.3	1596	1595.3	$\delta_a(\text{NH}_3)$
	ν_6	685	680.8	685	680.8	$\rho_r(\text{NH}_3)$
	ν_7	156	162.2	155	162.2	$\delta(\text{NZnN})$
F_1	ν_8	—	3270.0	—	3270.0	$\nu(\text{N}-\text{H})$
	ν_9	—	1594.8	—	1594.8	$\delta_a(\text{NH}_3)$
	ν_{10}	—	678.0	—	678.0	$\rho_r(\text{NH}_3)$
F_2	ν_{11}	3275	3270.3	3275	3270.3	$\nu(\text{N}-\text{H})$
	ν_{12}	3150	3214.4	3150	3213.4	$\nu(\text{N}-\text{H})$
	ν_{13}	1596	1595.2	1596	1595.2	$\delta_a(\text{NH}_3)$
	ν_{14}	1239	1259.5	1239	1259.5	$\delta_s(\text{NH}_3)$
	ν_{15}	685	686.0	685	686.0	$\rho_r(\text{NH}_3)$
	ν_{16}	412.0	410.1	410.0	407.6	$\nu(\text{Zn}-\text{N})$
	ν_{17}	156	158.8	155	157.4	$\delta(\text{NZnN})$

[a] Folgende Molekül-Parameter wurden verwendet: $\text{Zn}-\text{N}$, 2.01 \AA ; $\text{N}-\text{H}$, 1.00 \AA , alle Winkel $109^\circ 28'$. Es wurden folgende Urey-Bradley-Kraftkonstanten gewählt: K , 5.66 ($\text{N}-\text{H}$); 0.54 ($\text{Zn}-\text{N}$); H , 0.018 (NZnN); 0.048 (ZnNH); 0.43 (HNH); F , 0.19 ($\text{N}\dots\text{N}$); 0.24 ($\text{Zn}\dots\text{H}$); 0.09 ($\text{H}\dots\text{H}$); alle in mdyn/\AA .

${}^{64}\text{Zn}$ - ${}^{68}\text{Zn}$ -Substitution nicht beeinflusst werden. Bei der F_2 -Schwingung hingegen schwingt das zentrale Metall-Atom mit; eine Isotopensubstitution sollte sich also bemerkbar machen. Abbildung 6 gibt die Raman-Spektren von kristallinem $[\text{}^{64}\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2$ und seinem ${}^{68}\text{Zn}$ -Analogon im Bereich der $\text{Zn}-\text{N}$ -Valenzschwingungen wieder. Man sieht, daß die 432.0-cm^{-1} -Bande des ${}^{64}\text{Zn}$ -Komplexes sich um 0.5 cm^{-1} verschiebt, was innerhalb des

Meßfehlers liegt, die Bande bei 412.0 cm^{-1} hingegen eine große Verschiebung von 2 cm^{-1} erfährt. Man kann die erste Bande folglich als A_1 -, die zweite als F_2 -Schwingung schon aufgrund der beobachteten Isotopie-Verschiebung zuordnen. Diese Zuordnung wurde durch die Beobachtung untermauert, daß in einer Lösung von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2$ (ca. 4 M) in Ammoniak die Bande bei 427 cm^{-1} stark polarisiert ist.

Bei anderen Schwingungen wie N—H-Valenz-, asymmetrische und symmetrische NH₃-Deformations- und NH₃-Pendel-Schwingungen bewegt sich das Metall-Atom nicht; sie zeigen folglich nur kleine ⁶⁴Zn-⁶⁸Zn-Verschiebungen. Um die theoretischen Isotopie-Verschiebungen zu berechnen, haben wir für das ganze [Zn(NH₃)₄]²⁺-Ion (Symmetrie T_d) eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt. Wie Tabelle 10 erkennen läßt, sind deren Resultate mit den beobachteten Daten in guter Übereinstimmung.

8. Andere Komplexe

Zusätzlich zu den bisher erwähnten Komplexen wurde die Metall-Isotopie-Methode auch auf Mercaptoalkylamin-Komplexe (Ni^{II} und Pd^{II})^[34], Allyl-Pd-Komplexe^[35] und Ferrocen^[36] angewendet. Kürzlich wurde sie von Bürger et al.^[37] auch an Metall-Komplexen (Ni^{II} und Zn^{II}) des Octaäthylporphins erprobt.

Prinzipiell ist die Metall-Isotopie-Methode auf alle anorganischen und Koordinationsverbindungen anwendbar. Praktisch begrenzen jedoch einige Faktoren ihre Anwendungsbreite:

1. Reine und stabile Isotope sind nicht für alle Metalle erhältlich.
2. Einige Metall-Isotope sind auch für Synthesen mit kleinsten Mengen zu teuer.
3. Einige Verbindungen sind in geringeren Mengen nur schwierig darzustellen. Dies trifft besonders für gasförmige und flüssige Verbindungen zu.
4. Bei Komplexen der schweren Elemente wie Os, Pt und Pb können die beobachtbaren Bandenverschiebungen zu klein werden.

Die in diesem Bericht beschriebenen Untersuchungen wurden vor allem vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society (ACS-PRF 3318-C 3, 5) und dem U.S. Army Research Office (DA-ARO-D-31-124-G 1130) unterstützt. Ich danke meinen Kollegen, ehemaligen Studenten und Mitarbeitern sehr herzlich für ihren Beitrag.

Eingegangen am 4. Januar 1972 [A 894]
Übersetzt von Prof. Dr. H. Bürger, Braunschweig

- [1] L. Sacconi, A. Sabatini u. P. Gans, *Inorg. Chem.* 3, 1772 (1964).
[2] P. X. Armendarez u. K. Nakamoto, *Inorg. Chem.* 5, 796 (1966).

- [3] S. Pinchas, B. L. Silver u. I. Laulicht, *J. Chem. Phys.* 46, 1506 (1967).
[4] K. Nakamoto, K. Shobatake u. B. Hutchinson, *Chem. Commun.* 1969, 1451.
[5] K. Shobatake u. K. Nakamoto, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3332 (1970).
[6] P. L. Goggin u. R. J. Goodfellow, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1462.
[7] G. E. Coates u. C. Parkin, *J. Chem. Soc.* 1963, 421.
[8] D. M. Adams u. P. J. Chandler, *Chem. Commun.* 1966, 69.
[9] R. J. Goodfellow, P. L. Goggin u. L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A* 1967, 1897.
[10] R. J. Goodfellow, P. L. Goggin u. D. A. Duddell, *J. Chem. Soc. A* 1968, 504.
[11] P. J. Park u. P. J. Hendra, *Spectrochim. Acta* 25 A, 227, 909 (1969).
[12] J. H. S. Green, *Spectrochim. Acta* 24 A, 137 (1968).
[13] C. Udovich, J. Takemoto u. K. Nakamoto, *J. Coord. Chem.* 1, 89 (1971).
[14] P. M. Boorman u. A. J. Carty, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 4, 101 (1968).
[15] R. G. Hayter u. F. S. Humic, *Inorg. Chem.* 4, 1701 (1965).
[16] J. T. Wang, C. Udovich, K. Nakamoto, A. Quattrocchi u. J. R. Ferraro, *Inorg. Chem.* 9, 2675 (1970).
[17] N. Ohkaku u. K. Nakamoto, *Inorg. Chem.* 10, 798 (1971).
[18] R. C. Hoy u. R. H. Morris, *Acta Crystallogr.* 22, 476 (1967).
[19] F. Kanakubo, K. Ogawa u. I. Nitta, *Bull. Chem. Soc. Japan* 36, 422 (1963).
[20] G. J. Palenik, *Acta Crystallogr.* 17, 687 (1964).
[21] W. Matoush u. F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.* 75, 5663 (1953).
[22] K. Nakamoto, C. Udovich u. J. Takemoto, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3973 (1970).
[23] K. Nakamoto, P. J. McCarthy, A. Ruby u. A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 1066 (1961).
[24] R. D. Gillard, H. G. Silver u. J. L. Wood, *Spectrochim. Acta* 20, 63 (1964).
[25] M. Mikami, I. Nakagawa u. T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta* 23 A, 1037 (1967).
[26] B. Hutchinson, J. Takemoto u. K. Nakamoto, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3335 (1970).
[27] J. Takemoto, B. Hutchinson u. K. Nakamoto, *Chem. Commun.* 1971, 1007.
[28] R. G. Inskeep, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 763 (1962).
[29] R. J. H. Clark u. C. S. Williams, *Spectrochim. Acta* 23 A, 1055 (1967).
[30] E. König u. S. Herzog, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 585 (1970).
[31] N. Ohkaku u. K. Nakamoto, unveröffentlicht.
[32] Y. Saito u. K. Nakamoto, unveröffentlicht.
[33] J. Takemoto u. K. Nakamoto, *Chem. Commun.* 1970, 1017; K. Nakamoto, J. Takemoto u. T. L. Chow, *Appl. Spectry.* 25, 352 (1971).
[34] C. W. Schläpfer u. K. Nakamoto, unveröffentlicht.
[35] K. Shobatake u. K. Nakamoto, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3339 (1970).
[36] K. Nakamoto, C. Udovich, J. R. Ferraro u. A. Quattrocchi, *Appl. Spectry.* 24, 606 (1970).
[37] H. Bürger, K. Burczyk u. J. H. Fuhrhop, *Tetrahedron* 27, 3257 (1971).