

# ESCA-Untersuchungen an N<sub>2</sub>-, N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- und NH<sub>3</sub>-Komplexen von Mangan<sup>[\*\*]</sup>

Von Herbert Binder und Dieter Sellmann<sup>[\*]</sup>

In der Reihe der Komplexe  $[C_5H_5Mn(CO)_2]_xL$  mit  $L = N_2, N_2H_2, N_2H_4$  und  $NH_3$ ;  $x = 1$  oder  $2$  (für  $N_2H_2$ ), liegen erstmals alle potentiellen Reduktionsstufen des  $N_2$ -Moleküls bei der Stickstoff-Assimilation an ein und dasselbe Metall gebunden vor<sup>[1]</sup>. Ihre Untersuchung durch Röntgen-Photoelektronen(ESCA)-Spektroskopie sollte Aufschluß darüber geben, ob sich die formalen Oxidationszahlen des Stickstoffs in dieser Serie auch physikalisch nachweisen lassen, sowie eine weitergehende Aufklärung der elektronischen Struktur der einzelnen Komplexe ermöglichen.

Entgegen der Erwartung lassen die N1s-Bindungsenergien der direkt an Metall gebundenen N-Atome zu negativerer Oxidationszahl hin keinen einfachen Gang erkennen, ebenso wenig die Mn- und C1s-Bindungsenergien (Tabelle 1). Dies zeigt den formalen Charakter der Oxidationszahl auf, der also keine streng physikalische Bedeutung beizumessen ist. Aus den Ergebnissen geht jedoch hervor, daß die Mn—N-Bindung in allen Komplexen nahezu gleiche Polarität aufweist. Die N1s-Energiedifferenzen (N—Mn) sind auf zweierlei Ursachen zurückzuführen: einerseits beeinflussen die mit diesem N-Atom verbundenen Atome oder Atomgruppen aufgrund unterschiedlicher Bindungsordnung und Elektronegativität die effektive Ladung – hier ist besonders die verschiedene Zahl von H-Atomen zu erwähnen –, andererseits hat die Mn—N-Bindung in den verschiedenen Komplexen fraglos einen unterschiedlichen  $\sigma$ - $\pi$ -Charakter.

Dem Abstand der beiden N1s-Linien von 1.2 eV beim  $N_2$ -Komplex entspricht nach dieser Beziehung eine Ladungstrennung von 0.24 atomaren Ladungseinheiten. Das N1s-Spektrum des  $N_2H_4$ -Komplexes (Abb. 1b) zeigt nur eine breite Bande, die von einem unaufgelösten Dublett herrührt (Komponentenabstand laut Computer-Analyse ca. 1.0 eV).

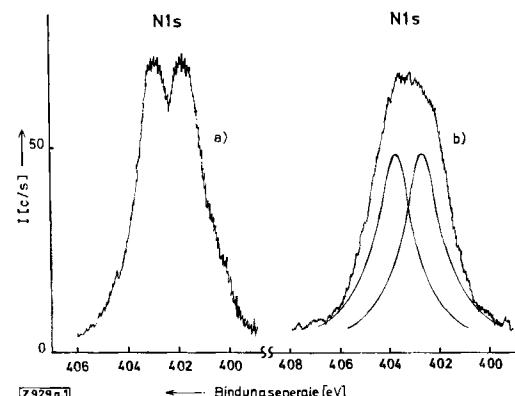


Abb. 1. ESCA-Spektrum für die 1s-Elektronen des Stickstoffs in a)  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ , b)  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2H_4$ .

Von besonderem Interesse sind die elektronischen Veränderungen, die so unterschiedliche Moleküle wie  $N_2$  und  $NH_3$  bei der Komplexbindung an ein Metall erfahren. In der Gasphase besitzt  $N_2$  eine um 4.3 eV höhere Bindungsenergie als  $NH_3$ <sup>[4]</sup>. Nach der Addition an das  $C_5H_5Mn(CO)_2$ -Fragment findet man hingegen eine um 0.1 eV höhere N1s-Bindungsenergie für den  $NH_3$ -Ligan-

Tabelle 1. Bindungsenergien [eV] relativ zu C1s (286.6 eV) des  $C_5H_5$ -Liganden und Ladungen an den Stickstoffatomen [a].

Verbindung	Oxidationszahl des N-Atoms (N—Mn)	N1s	Mn2p <sub>3/2</sub>	Mn3s	C1s (CO)	q <sub>p</sub>
$C_5H_5Mn(CO)_3$	—	—	642.1	86.7	288.2	—
$C_5H_5Mn(CO)_2N_2$	0	403.0; 401.8	641.8	85.9	288.9	+0.36; +0.16
$[C_5H_5Mn(CO)_2]_2N_2H_2$	-1	403.6	642.2	86.8	288.2	+0.47
$C_5H_5Mn(CO)_2N_2H_4$	-2	402.7; 401.7	641.8	85.9	288.1	+0.31; +0.14
$C_5H_5Mn(CO)_2NH_3$	-3	403.1	641.7	85.8	290.0	+0.39

[a] Die Ladungen wurden aus dem Korrelationsdiagramm in [3] ermittelt.

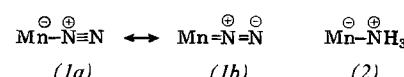
Die Dublett-Struktur des N1s-Spektrums (Abb. 1a) des  $N_2$ -Komplexes ist ein direkter Hinweis auf die endständige Bindung des  $N_2$ -Moleküls an das Mn-Atom; da das zweite N-Atom aufgrund chemischer Befunde Lewis-Basizität aufweist und somit negativ polarisiert sein muß, wird es sehr wahrscheinlich durch die Linie niedrigerer Bindungsenergie bei 401.8 eV repräsentiert. „end-on“-Bindung sowie größere negative Ladung am terminalen N-Atom ergeben auch ESCA-Untersuchungen an anderen  $N_2$ -Komplexen<sup>[2]</sup>. Nach Nordberg et al.<sup>[3]</sup> zeigt die N1s-Bindungsenergie gegenüber Ladungsberechnungen anhand Paulingscher Elektronegativitäten einen nahezu linearen Kurvenverlauf, wobei 5 eV einer atomaren Ladungseinheit entsprechen.

[\*] Dr. H. Binder  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

Dr. D. Sellmann  
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

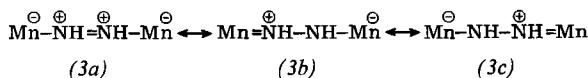
den. Die Komplexierung bewirkt also eine Umkehr der N1s-Bindungsenergieverhältnisse, da das  $N_2$ -Molekül insgesamt wesentlich stärker negativiert wird als das  $NH_3$ -Molekül. Dies ist in Einklang mit der allgemein akzeptierten Annahme, daß  $N_2$  als  $\sigma$ - $\pi$ -Ligand,  $NH_3$  aber als reiner  $\sigma$ -Ligand fungiert.



Das erklärt auch, daß man für die N-Atome in  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$  eine größere formale Ladungstrennung beobachtet als in  $C_5H_5Mn(CO)_2N_2H_4$ . Im  $N_2$ -Komplex kann das terminale N-Atom im Gegensatz zu demjenigen des  $N_2H_4$ -Komplexes eine negative Ladung übernehmen, was zur erhöhten Polarität der N—N-Bindung führt. Wie für den  $N_2$ -Komplex sind auch für den  $N_2H_2$ -Komplex Ligand-Metall- $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkungen anzunehmen.

Der Grenzform (3a) scheint aufgrund schwingungs- und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischer Befunde das stärkste Gewicht

zuzukommen, was auch die relativ hohe N1s-Bindungsenergie von 403.6 eV erklären würde.



Die Bindungsenergien der  $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$ -Niveaus sind bei allen Komplexen nahezu gleich (Tabelle 1), was für annähernd gleiche Ladung am Mangan spricht und „long range“-Effekte von übernächsten Nachbaratomen ausschließt. Bemerkenswerterweise nimmt jedoch die  $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$ -Energie in  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  bei der Substitution eines CO- durch den  $\text{N}_2$ -Liganden um 0.3 eV ab, woraus eine größere Gesamtelektronendichte des Mn-Atoms in  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$  folgt.

#### Experimentelles:

Die Röntgen-Photoelektronenspektren wurden mit einem A.E.I.-ES-100-Spektrometer aufgenommen [Photoionisierung mit  $\text{Al-K}\alpha_{1,2}$  (1486.6 eV)]. Um Aufladungseffekte zu vermeiden, wurden die Verbindungen bei 20°C als dünner Film auf einen gekühlten Cu-Probenhalter sublimiert.

Eingegangen am 25. Juli 1973 [Z 929a]

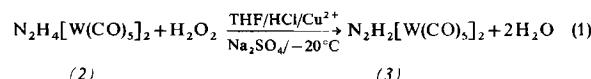
[1] D. Sellmann, Z. Naturforsch. 25b, 890 (1970); Angew. Chem. 83, 1017 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 919 (1971); J. Organometal. Chem. 44, C 46 (1972).  
 [2] G. J. Leigh, J. M. Murrell, W. Bremser u. W. G. Proctor, Chem. Commun. 1970, 1616; P. Finn u. W. L. Jolly, Inorg. Chem. 11, 1434 (1972); B. Folkesson, Acta Chem. Scand. 27, 287 (1973).  
 [3] R. Nordberg, R. G. Albridge, T. Bergmark, U. Ericson, J. Hedman, C. Nordling, K. Siegbahn u. B. J. Lindberg, Ark. Kemi 28, 257 (1967).  
 [4] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme u. Y. Baer: ESCA, Applied to Free Molecules. North-Holland, Amsterdam 1969.

#### cis-Diimin-bis(pentacarbonylwolfram)<sup>[1]</sup>

Von Dieter Sellmann, Alfred Brandl und Ralf Endell<sup>[\*]</sup>

Von Diimin,  $\text{HN}=\text{NH}$ , das komplexgebunden als Zwischenstufe der  $\text{N}_2$ -Assimilation in Frage kommt<sup>[2]</sup>, sind Übergangsmetall-Komplexe bisher nur mit Mangan und Chrom bekannt<sup>[1, 3]</sup>. Beim Versuch, auf analoge Weise einen entsprechenden Komplex mit Wolfram darzustellen, haben wir gefunden, daß sich die als Ausgangsverbindungen verwendeten Hydrazin-Komplexe von Chrom und Wolfram im Reaktionsverhalten verblüffend unterscheiden. Noch deutlicher zeigt sich der Einfluß des Zentralmetalls bei den vergleichbaren  $\text{N}_2\text{H}_4$ - und  $\text{N}_2\text{H}_2$ -verbrückten Komplexen des Molybdäns: Sie sind offenbar so labil, daß bisher nur Hinweise auf ihr intermediäres Auftreten erhalten werden konnten. In der unterschiedlichen Reaktivität dieser Cr-, Mo- und W-Komplexe spiegelt sich vielleicht die Ursache dafür, daß gerade das Molybdän in Nitrogenasen als aktives Zentrum fungiert.

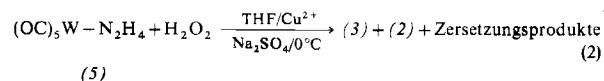
Die der Synthese<sup>[1]</sup> von  $\text{N}_2\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$  (1) analoge Umsetzung



[\*] Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. A. Brandl und Dipl.-Chem. R. Endell  
 Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität  
 8 München 2, Arcisstraße 21

führte zur Rotfärbung der ursprünglich gelben Reaktionslösung, was auf die Bildung von (3) hinweist. Der Wolfram-Komplex (3) konnte jedoch nicht isoliert werden. Erst mit dem zehnfachen Überschuß an  $\text{H}_2\text{O}_2$  ließ sich aus den unlöslichen Zersetzungspunkten (3) in sehr geringer Ausbeute (< 1 %) erhalten.

Die oxidative Bildung von Zweikern-Diimin- aus Einkern-Hydrazin-Komplexen, z. B. bei  $\text{N}_2\text{H}_2[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  (4), erfordert das Auftreten mehrerer reaktiver Zwischenstufen, wodurch geringe Ausbeuten an Endprodukt erklärt werden<sup>[3]</sup>. Daher überrascht es, in der Oxidation des Einkern-Hydrazin-Komplexes (5) eine wesentlich bessere Darstellungsmethode für (3) zu finden.

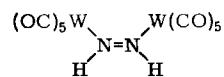


Die Verbindung (3) (schwarze Kristalle aus rotvioletten Lösungen in Tetrahydrofuran) zersetzt sich im abgeschmolzenen Röhrchen bei 142–145°C, wobei u. a.  $\text{W}(\text{CO})_6$  entsteht.

Noch überraschender als die Darstellung nach Gl. (2) ist jedoch der Befund, daß (3) in der *cis*-Form vorliegt. Sterische Überlegungen sowie das Beispiel von (4) ließen viel eher die *trans*-Form erwarten. Die *cis*-Struktur von (3) ist aus dem IR-Spektrum (KBr) abzuleiten, das im Bereich 4000–600  $\text{cm}^{-1}$  außer den typischen Absorptionen der  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen – und davon deutlich getrennt – fünf mittelstarke Banden aufweist, die dem *cis*- $\text{N}_2\text{H}_2$ -Liganden zuzuordnen sind: 3450, 3250 ( $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{s}}\text{NH}$ ), 1385 ( $\nu\text{N}=\text{N}$ ), 1355 und 1085  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{as}}$  und  $\delta_{\text{s}}\text{H}-\text{N}-\text{N}-\text{H}$ ). Die Verschiebung der  $\nu\text{N}=\text{N}$ -Schwingung gegenüber (1) um 30  $\text{cm}^{-1}$  zu niedrigerer Frequenz deutet auf eine gewisse Kopplung mit den  $\nu\text{M}-\text{N}$ -Schwingungen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $[\text{D}_6]$ -Aceton, 26°C) beobachtet man ein einziges Signal bei 16.38 ppm (bezogen auf TMS), dessen große Verschiebung typisch für die Protonen komplexgebundenen Diimins ist. Die daraus zu folgernde Acidität äußert sich auch in dem H-D-Austausch mit  $\text{CD}_3\text{OD}$ , der wesentlich rascher als bei (2) oder  $(\text{OC})_5\text{W}-\text{NH}_3$  verläuft.

IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und Massenspektren machen zusammen mit dem Ergebnis der Elementaranalyse für (3) die Struktur von *cis*-Diimin-bis(pentacarbonylwolfram) wahrscheinlich.



UV-Bestrahlung einer THF-Lösung bei –78°C wandelt (3) in eine tiefblaue Verbindung um, deren Farbe beim Abziehen des Lösungsmittels erhalten bleibt. Das blaue Produkt ist extrem thermolabil und geht oberhalb –40°C sowohl im festen als auch im gelösten Zustand wieder in (3) über. Weitere Untersuchungen sollen klären, ob es sich um *trans*-(3) oder eventuell den Nitren-Komplex  $(\text{OC})_5\text{W}-\text{NH}$  handelt.

#### Arbeitsvorschrift:

Alle Operationen sind unter  $\text{N}_2$  bei Verwendung wasserfreier Lösungsmittel auszuführen.