

NOTIZEN

¹⁴N-Kernresonanzmessungen an Metallfulminat- und -nitrosyl-Verbindungen *

W. BECKER und W. BECK

Anorganisch-chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. **25 b**, 101–102 [1970]; eingegangen am 8. Dezember 1969)

Während bereits von einer großen Zahl organischer stickstoffhaltiger Verbindungen ¹⁴N-Kernresonanzspektren vorliegen¹, wurden bisher nur wenige anorganische Verbindungen wie z. B. die Salze KCN, NaN₃, KNCO untersucht². Auch von einigen Übergangsmetallkomplexen mit CN[⊖], SCN[⊖], NO₂[⊖]- und NH₃-Liganden wurden ¹⁴N-NMR-Spektren aufgenommen^{3–6}.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Pseudohalogenometallverbindungen mit meist stickstoffhaltigen Liganden (CNO[⊖], NCO[⊖], N₃[⊖]) erschien es von Interesse, auch die ¹⁴N-Kernresonanzspektren dieser Komplexe zu untersuchen. Ferner wird über die ¹⁴N-chemischen Verschiebungen des Nitrosyl-Ions und einiger Nitrosyl-Metallverbindungen berichtet.

I. Metallfulminat-Verbindungen

Die chemischen Verschiebungen aller untersuchten Fulminato-Komplexe (vgl. Tab. 1) liegen in einem engen Bereich von ca. 10 ppm und sind gegenüber dem freien CNO-Ion geringfügig nach niedrigerem Feld verschoben.

Diese Verschiebung nach niedrigerem Feld beim Übergang vom freien Liganden zum Komplex wird allgemein bei solchen Komplexen gefunden, in denen das N-Ligandenatom nicht direkt an das Metall gebunden ist (z. B. M-CN, M-SCN)⁶. Auch Cr(PhNC)₆ (+151 ppm) zeigt gegenüber PhNC (+200 ppm) ein um ca. 50 ppm nach niedrigerem Feld verschobenes ¹⁴N-Signal. Beim stabilen 2.4.6-Trimethylbenzoesäurenitriloxid tritt das ¹⁴N-Signal bei gleicher Feldstärke wie in den untersuchten Metallfulminaten auf; damit wird das Vorliegen von Metall-C-Bindungen in den Fulminatkomplexen gestützt. Auch Isocyanato-Metallkomplexe absorbieren im gleichen Bereich (ca. +350 ppm) wie

organische Isocyanate¹¹. Die ¹⁴N-Kernresonanzspektroskopie erlaubt somit eine Unterscheidung zwischen den isomeren -CNO-, -NCO- und -OCN-Verbindungen (vgl. Tab. 1).

Substanz	δNO ₃	LM	Literatur (Darstellung)
NaCNO	+ 176	H ₂ O	7
Na ₂ [Ni(CNO) ₄]	+ 163	H ₂ O	7
[(n-C ₃ H ₇) ₄ N] ₂ [Ni(CNO) ₄]	+ 162	CH ₂ Cl ₂	8
(Ph ₃ P) ₂ Pd(CNO) ₂	+ 165	CHCl ₃	8
PhHg(CNO)	+ 155	Dioxan	9
[(C ₂ H ₅) ₄ N][Ag(CNO) ₂]	+ 164	CH ₂ Cl ₂	9
2.4.6-Trimethylbenzoesäurenitriloxid	+ 165	CH ₂ Cl ₂	10
CH ₃ NCO	+ 363 ¹²	flüssig	
C ₂ H ₅ NCO	+ 346	flüssig	
PhNCO	+ 330 ¹³	flüssig	
PhOCN	+ 208	flüssig	

Tab. 1. Chemische Verschiebungen [ppm] von Fulminat-, Cyanat- und Isocyanat-Verbindungen.

Dies ist im Hinblick auf die schon häufig beobachtete Isomerisierung Fulminat → Cyanat bzw. Isocyanat⁹ und Nitriloxid → Isocyanat¹⁰ von Interesse. Ebenso lassen sich Thiocyanato- und Isothiocyanato-Komplexe mit Hilfe ihrer ¹⁴N-Spektren unterscheiden⁴.

KENT und WAGNER^{2,14} fanden bei Pseudohalogenanionen eine Verschiebung der ¹⁴N-Signale nach höherem Feld mit zunehmender (berechneter) π-Elektronendichte am Stickstoffatom.

Diese Beziehung gilt angenähert auch für das Fulminat-Ion.

II. Nitrosyl-Metallverbindungen

Bei Komplexen mit direkter Metall-N-Bindung (z. B. M-NO₂, M-NH₃, M-NCS)⁶ wird eine Verschiebung der ¹⁴N-Absorption um etwa 100–250 ppm zu höherem Feld gegenüber dem freien Liganden festgestellt. Ungewöhnlich groß ist diese Differenz zwischen dem Nitrosylkation und Nitrosyl-Komplexen, bei denen

* XIII. Mitt. über Spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen; XII. Mitt. W. BECK u. K. SCHMIDTNER, Chem. Ber. **100**, 3363 [1967].

¹ M. WITANOWSKI, Tetrahedron [London] **23**, 4299 [1967] und dort zit. Lit.

² I. E. KENT u. E. L. WAGNER, J. chem. Physics **44**, 3530 [1966].

³ M. SHPORER, G. RON, A. LOEWENSTEIN u. G. NAVON, Inorg. Chem. **4**, 358, 361 [1965].

⁴ O. W. HOWARTH, R. E. RICHARDS u. L. M. VENANZI, J. chem. Soc. [London] **1964**, 3335.

⁵ B. M. SCHMIDT, L. C. BROWN u. D. WILLIAMS, J. molecular Spectroscopy **2**, 539 [1958].

⁶ R. BRAMLEY, B. N. FIGGIS, and R. S. NYHOLM, J. chem. Soc. [London] A **1967**, 861.

⁷ L. WÖHLER u. A. BERTHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2742 [1929].

⁸ W. BECK u. E. SCHUIERER, Chem. Ber. **98**, 298 [1965].

⁹ W. BECK u. E. SCHUIERER, J. organometal. Chemistry **3**, 55 [1965].

¹⁰ C. GRUNDMANN u. J. M. DEAN, J. org. Chemistry **30**, 2809 [1965].

¹¹ N. LOGAN, Privatmitteilung.

¹² M. WITANOWSKI, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5683 [1968].

¹³ D. HERBISON-EVANS u. R. E. RICHARDS, J. molecular Physics **8**, 19 [1964].

¹⁴ E. L. WAGNER, J. chem. Physics **43**, 2728 [1965].

allgemein komplexgebundenes NO^\ominus angenommen wird²⁰ (vgl. Tab. 2). $[\text{CoBrNO}(\text{das})_2]\text{Br}$, das als Co(III)-Verbindung mit koordiniertem NO^\ominus formuliert wird¹⁷, zeigt im ^{14}N -Kernresonanzspektrum eine ähnliche Verschiebung wie die übrigen Nitrosylkomplexe. Die ^{14}N -NMR-Spektren der Metallnitrosylcarbonyle $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$, wurden bereits früher

dem NO^\ominus -Kation und den Nitrosylkomplexen erwarten. Unsere Ergebnisse weisen möglicherweise darauf hin, daß in den Nitrosylkomplexen kein „reines“ NO^\ominus vorliegt. Über weitere kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an stickstoffhaltigen Metallverbindungen, vor allem an einer Reihe von Isonitrilkomplexen, wird an anderer Stelle berichtet.

Experimenteller Teil

Alle Verbindungen wurden nach Literaturangaben dargestellt (vgl. Tab. 1 und 2). Die Messungen erfolgten mit einem Varian HA 100 Kernresonanz-Spektrometer bei einer Feldstärke von 23490 Gauss und einer Frequenz von 7,226 MHz in Probenröhrchen von 5 mm äußerem Durchmesser und bei 28 °C.

Bedingt durch das geringe kernmagnetische Moment des ^{14}N -Kerns mußten jeweils gesättigte Lösungen der Substanzen in den in Tab. 1 und 2 angegebenen Lösungsmitteln verwendet werden. Die ^{14}N -chemischen Verschiebungen sind jedoch weitgehend unabhängig von der Konzentration der Lösungen²². So wurde für $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Br}]_2$ in 3 verschiedenen Lösungsmitteln (THF, Aceton, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) die gleiche chemische Verschiebung festgestellt. Alle Verbindungen wurden unter N_2 in absoluten und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln untersucht. Die Spektren wurden nach der Proben-austausch-Methode aufgenommen; die in Tab. 1 und 2 angegebenen Verschiebungen beziehen sich auf das Signal einer gesättigten NaNO_3 -Lösung als Standard und sind Mittelwerte aus jeweils mindestens 6 Messungen. Die Auswertung erfolgte nach der Seitenband-Methode.

Bedingt durch die geringe Intensität und große Breite der Signale mußte bei NOHSO_4 (Halbwertsbreite 280 Hz) das Hauptband gesättigt werden. Hier wurden die beiden 2019-Hz-Seitenbanden zur Auswertung herangezogen.

Bei NOPF_6 , gelöst in CH_3NO_2 , führte die bei der Meßtemperatur von 28 ° eintretende Zersetzung zur Bildung von NO , so daß mit einer Probelösung nur jeweils eine Messung gelang. Die Probelösung wurde vor der Messung auf -30° gekühlt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Substanz	δNO_3	LM	Literatur (Darstellung)	νNO^{20}
$\text{NO}^\ominus[\text{HSO}_4]^\ominus$	- 694	H_2SO_4		2340
$\text{NO}^\ominus[\text{PF}_6]^\ominus$	- 693	CH_3NO_2		2379
$[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$	- 44	ÄtOH	15	1859 1790
$[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Br}]_2$	- 44	ÄtOH	15	1858 1795
$\text{Co}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}$	- 66	Aceton	16	1829 1770
$[\text{Co}(\text{NO})\text{das}_2\text{Br}]\text{Br}$	- 36	CH_3OH	17	1565 1550
$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$	- 30	C_6H_6	18	1810 1766
$\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$	- 15	C_6H_6	19	1805
$\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$	- 22	Ät ₂ O	18	1651
Nitrosobenzol	- 553	ÄtOH		1517

Tab. 2. Chemische Verschiebungen [ppm] und NO -Valenzschwingungen [cm^{-1}] von Nitrosyl-Metallverbindungen.

untersucht^{6, *}. FIGGIS und NYHOLM⁶ führen die gefundenen Verschiebungen zu höherem Feld, z. B. in den Nitrito- und Ammin-Komplexen gegenüber NO_2^\ominus und NH_3 , auf den Beitrag des Metall-Ligand- σ -Bindungsanteils zum paramagnetischen Term der Ramsey-Gleichung zurück. Dagegen wird eine Verschiebung nach niedrigerem Feld von diesen Autoren mit der π -Bindung (Delokalisierung von Metall- d -Elektronen) in Zusammenhang gebracht. Wie aus ^{13}C -Kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen gefolgert wurde⁶, kompensieren sich diese beiden Effekte in Metallcarbonylen weitgehend.

Nach IR-spektroskopischen Ergebnissen²¹ sind die Metall-Ligand-Bindungsverhältnisse in Metallcarbonylen und -nitrosylen sehr ähnlich. Danach sollte man keine derart große Differenz der ^{14}N -Signale zwischen

¹⁵ W. HIEBER u. R. MARIN, Z. anorg. allg. Chem. **240**, 241 [1939].

¹⁶ W. HIEBER u. K. HEINICKE, Z. anorg. allg. Chem. **316**, 305 [1962].

¹⁷ R. D. FELTHAM and R. S. NYHOLM, Inorg. Chemistry **4**, 1334 [1965].

¹⁸ W. HIEBER u. H. BEUTNER, Z. anorg. allg. Chem. **320**, 101 [1963].

¹⁹ W. HIEBER u. F. SEEL, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 40 [1952].

²⁰ B. F. G. JOHNSON u. J. A. MCCLEVERTY, Progr. in inorg. Chem. **7**, 277 [1966].

²¹ W. BECK u. K. LOTTES, Chem. Ber. **98**, 2657 [1965].

* Wir konnten diese Messungen bestätigen.

²² M. WITANOWSKI, L. STEFANIAK u. C. A. WEBB, J. chem. Soc. [London], Ser. B **1967**, 1065.