

Synthese und einige Struktureigenschaften der Diphenyliodonium-Cyanokomplexverbindungen

^aK. GYÖRYOVÁ und ^bB. MOHAI

^aLehrstuhl für Anorganische Chemie der P. J. Šafárik-Universität,
CS-041 67 Košice

^bLehrstuhl für Allgemeine und Anorganische Chemie der Technischen Universität,
H-8201 Veszprém

Eingegangen am 17. März 1982

Zur Publikation angenommen am 28. Juni 1983

Es wurde eine Reihe von Diphenyliodonium-Cyanokomplexverbindungen synthetisiert. Die Proben wurden nach einer chemisch-analytischen Identifizierung IR-spektroskopisch untersucht.

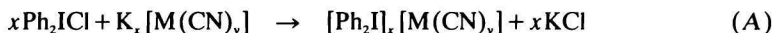
A whole series of biphenyl iodonium cyano complexes was synthesized. The samples were determined by chemical analysis and investigated by infrared spectroscopy.

Была синтезирована серия дифенилиодониевоцианокмлексных соединений. Пробы после химической аналитической идентификации изучались методом инфракрасной спектроскопии.

Die Synthese von Diphenyliodonium-Cyanokomplexverbindungen (weiter nur DIC) wurde von *Egen* und *Krause* [1] erstmals ausgeführt. Diese Verbindungen weisen in Abhängigkeit vom Charakter des Metallelements sowie dessen Elektronenkonfiguration sehr unterschiedliche Strukturen auf. Die Molekülgeometrie der alkalischen Cyanokomplexverbindungen ändert sich von einer linearen, über eine planare, tetraedrische, dodekaedrische bis zu einer oktaedrischen Koordination [2, 3]. Schon früher wurde die thermische Zersetzung der synthetisierten Produkte umfassend untersucht und beschrieben [4, 5]. Um weiterhin noch offene strukturelle Fragen klären zu können, wurden IR-spektroskopische Untersuchungen an diesen ausgeführt, die nähere Erkenntnisse über die Verbindungen geben sollten.

Experimenteller Teil

Die DIC-Verbindungen wurden, wie im folgenden Reaktionsschema wiedergegeben, synthetisiert:



M = Metall, Ph = Phenyl, x, y = Reaktionskoeffizienten.

Die eigentliche Synthese verläuft wie folgt: zu einer wäßrigen Lösung des Diphenyliodonium-Chlorids wird bei 50 °C die äquivalente Menge der alkalischen Metallcyanokomplexverbindung gegeben [6]. Nach Abkühlung kristallisieren im Verlauf von einigen Stunden DIC-Verbindungen aus. Diese Produkte werden durch Filtration von der Mutterlauge abgetrennt, dann mit kaltem destilliertem Wasser (ca. 5 °C) gewaschen und zuletzt im Vakuum über Silikagel getrocknet. Die Reaktionsausbeute beträgt 75 bis 90%.

Die feinkristallinen DIC-Komplexe lösen sich besonders gut in Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, bedeutend schlechter in Äthanol sowie in Wasser. In Methanol, Benzol, Chloroform, sowie in Tetrachlormethan, also in klassischen „aprotischen“ Lösungsmitteln sind sie praktisch unlöslich. Alle synthetisierten DIC-Verbindungen wurden analysiert. Die Analysendaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Sie sind nach der Geometrie des komplexen Anionenanteils der alkalischen Cyanokomplexe geordnet.

Tabelle 1

Elementaranalysendaten und Schmelzpunkte der synthetisierten Verbindungen

				Fp./°C	
1. Moleküle mit linearem Anion					
$[\text{Ph}_2\text{I}][\text{Ag}(\text{CN})_2]$		weiße nadelartige Kristalloide			112
		% C	% H	% N	
	theor.	39,28	2,35	6,54	
	gef.	39,15	2,30	6,32	
$[\text{Ph}_2\text{I}][\text{Au}(\text{CN})_2]$		weiße nadelartige Kristalloide			154
	theor.	43,03	1,90	5,28	
	gef.	41,14	1,85	5,10	
2. Moleküle mit planarem Anion					
$[\text{Ph}_2\text{I}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$		mattgelbe Blättchen			198
	theor.	46,38	2,78	7,72	
	gef.	45,91	2,59	7,71	
$[\text{Ph}_2\text{I}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$		weiße unregelmäßige Blättchen			232
	theor.	43,49	2,58	7,24	
	gef.	42,50	2,45	7,23	
$[\text{Ph}_2\text{I}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$		weiße sternartige Kristalloide			214
	theor.	39,00	2,32	6,50	
	gef.	38,35	2,30	6,42	
3. Moleküle mit tetraedrischem Anion					
$[\text{Ph}_2\text{I}]_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$		weiße Blättchen			184
	theor.	38,79	2,32	6,46	
	gef.	38,20	2,24	5,99	
$[\text{Ph}_2\text{I}]_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$		flache weiße Blättchen			250
	theor.	43,18	2,58	7,19	
	gef.	41,29	2,53	7,15	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

$[\text{Ph}_2\text{I}]_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$			kleine weiße Blättchen		171
	theor.	45,96	2,75	7,65	
	gef.	44,81	2,39	7,28	
$[\text{Ph}_2\text{I}]_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$			weiße Kristalloide		65
	theor.	47,52	2,99	5,53	
	gef.	45,15	2,63	5,24	
4. Moleküle mit dodekaedrischem Anion					
$[\text{Ph}_2\text{I}]_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$			orangefarbene Kristalloide		100
	theor.	50,64	3,03	8,43	
	gef.	48,52	3,01	7,23	
5. Moleküle mit oktaedrischem Anion					
$[\text{Ph}_2\text{I}]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$			weiße Kristalloide		167
	theor.	47,97	2,87	7,99	
	gef.	44,15	2,38	6,85	
$[\text{Ph}_2\text{I}]_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$			braune unregelmäßige Kristalloide		158
	theor.	47,84	2,86	7,96	
	gef.	44,82	2,75	6,50	
$[\text{Ph}_2\text{I}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$			grün-gelbe Kristalloide		180
	theor.	47,90	2,87	7,99	
	gef.	45,90	2,30	7,47	
$[\text{Ph}_2\text{I}]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$			weiße Kristalloide		196
	theor.	47,66	2,85	7,83	
	gef.	46,63	2,38	7,28	
$[\text{Ph}_2\text{I}]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$			olivgrüne Kristalloide		178
	theor.	48,52	3,01	6,28	
	gef.	45,84	3,00	5,92	
$[\text{Ph}_2\text{I}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{PPh}_3]$			matgelbe Kristalloide		90
	theor.	54,09	3,51	5,41	
	gef.	52,80	3,50	5,38	
$[\text{Ph}_2\text{I}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{PBu}_3]$			grüne Kristalloide		100
	theor.	51,68	4,66	5,68	
	gef.	50,75	4,54	5,49	
$[\text{Ph}_2\text{I}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$			gelbbraunes Pulver		140
	theor.	44,75	2,59	10,79	
	gef.	41,29	2,55	8,79	
$[\text{Ph}_2\text{I}]_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$			olivbraunes Pulver		93
	theor.	46,52	2,85	7,93	
	gef.	43,74	2,38	6,43	
$[\text{Ph}_2\text{I}]_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$			gelbgrünes Pulver		156
	theor.	46,65	2,86	7,96	
	gef.	44,55	2,78	7,28	

Ph — Phenyl; PPh₃ — Triphenylphosphin; PBu₃ — Tributylphosphin.

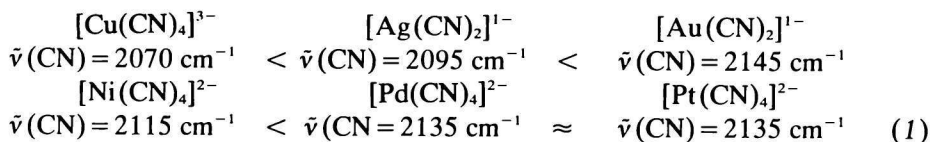
Die molekülspektroskopischen Untersuchungen wurden mittels Perkin—Elmer, Model 577 Absorptionsspektrometer durchgeführt. Es wurde der Wellenzahlbereich von 200 bis 400 cm^{-1} vermessen. 1 mg Probe wurde mit 200 mg spektralreinem KBr homogenisiert und in der Preßlingform für die Analyse aufbereitet. In Tabelle 2 sind die zur Charakterisierung herangezogenen und identifizierten Banden sowie deren relativ abgestufte Intensität wiedergegeben (1 sehr schwach, 2 schwach, 3 mittel, 4 stark, 5 sehr stark).

Diskussion

Wie die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigten (Tabelle 1), konnten auf dem beschriebenen Syntheseweg, mit Ausnahme der karbidbildenden Elemente (z. B. Cr, Fe, Mn), die Komplexe in der erwarteten stöchiometrischen Zusammensetzung erhalten werden. Bei der Interpretation der IR-Spektren wurden drei Arten von Grundschwingungen in Betracht gezogen:

- Ligandvibrationen in dem Anionenanteil der Komplexverbindung, $\tilde{\nu}(\text{CN})$;
- skelettartige Vibrationen, die für das ganze Molekül charakteristisch sind, wobei die Valenzschwingungen zwischen Metallelement und Donor-Atom die bedeutendsten sind;
- Schwingungen in dem Kationenanteil der Komplexverbindung, die sich aber nur ganz unbedeutend ändern.

Die charakteristischen $\tilde{\nu}(\text{CN})$ -Valenzschwingungen für die DIC-Verbindungen liegen im Wellenzahlbereich von 2070 bis 2147 cm^{-1} . Sie sind um 10 bis 30 cm^{-1} in Richtung zu den niedrigen Wellenzahlen verschoben im Vergleich zu den Wellenzahlen der zugehörigen alkalischen Cyanokomplexe. Die Erhöhung der Elektronegativität des Zentralatoms führt laut Schema (1) zur Verschiebung der $\tilde{\nu}(\text{CN})$ -Valenzwellenzahlwerte in Richtung höherer Werte.



Bei gleicher Wertigkeit und Elektronegativität des zentralen Metallatoms sinken bei den Cyanokomplexverbindungen mit gemischten Liganden in Abhängigkeit vom Charakter des Liganden die Werte der Wellenzahlen der $\tilde{\nu}(\text{CN})$ -Valenzschwingungen, im Fall des Einführens von Elektronendonator-Liganden, da die *d*-Orbitale des Metalls durch die π -Donazität des PPh_3 - bzw. PBU_3 -Moleküls beeinflusst werden (2).

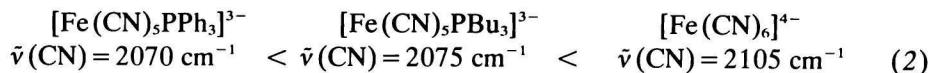


Tabelle 2

Zuordnung typischer Valenzschwingungen und deren relative Intensitäten

Verbindung	$\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$		$\tilde{\nu}(\text{C—I})/\text{cm}^{-1}$		$\tilde{\nu}(\text{C—H})$		$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$		$\delta(\text{C}=\text{C})$		$\tilde{\nu}(\text{C—C})$		$\delta(\text{C—H})$		$\tilde{\nu}(\text{NO})$	I_r
	cm^{-1}	I_r	$\dots\dots\dots$	I_r	cm^{-1}	I_r	cm^{-1}	I_r	cm^{-1}	I_r	cm^{-1}	I_r	cm^{-1}	I_r		
[Ph ₂ I] [Ag(CN) ₂]	2095	3	450	2	2940	2	1570	2	1442	3	990	4	745	5		
	2110	3	475	2	3060	2			1474	3	1015	2				
	2125	3			3090	2										
[Ph ₂ I] [Au(CN) ₂]	2145	5	440	3	3050	2	1565	2	1442	2	990	4	730	5		
			465	2					1475	2	1015	2				
[Ph ₂ I] ₂ [Ni(CN) ₄]	2115	5	445	2	2930	2	1565	2	1442	4	990	4	735	5		
			470	3	3070	2			1470	4	1015	4				
[Ph ₂ I] ₂ [Pd(CN) ₄]	2135	5	447	2	2930	2	1565	2	1442	4	990	4	735	5		
			470	2	3060	2			1470	3	1015	2				
					3090	2										
[Ph ₂ I] ₂ [Pt(CN) ₄]	2135	5	450	2	3035	2	1570	2	1445	3	995	4	742	5		
			475	2	3050	2			1475	2						
					3070	2										
[Ph ₂ I] ₂ [Hg(CN) ₄]	2125	2	440	2	3060	2	1570	2	1450	3	990	4	735	5		
	2135	2	465	3	3085	2			1475	2	1015	2				
[Ph ₂ I] ₂ [Cd(CN) ₄]	2125	2	440	2	3060	2	1565	2	1445	2	990	4	735	5		
	2138	2	465	2	3085	2			1475	2	1015	2				
	2170	1														
[Ph ₂ I] ₂ [Zn(CN) ₄]	2147	3	445	2	3060	2	1568	2	1445	5	990	4	740	5		
			470	2	3090	2			1475	3	1015	2				
[Ph ₂ I] ₃ [Cu(CN) ₄]	2070	4	445	2	2090	2	1565	2	1445	2	990	4	740	5		
	2080	4	460	2	3050	2			1475	3	1015	2				
	2110	4			3060	2										

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verbindung	$\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$		$\tilde{\nu}(\text{C—I})/\text{cm}^{-1}$		$\tilde{\nu}(\text{C—H})$		$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$		$\delta(\text{C}=\text{C})$		$\tilde{\nu}(\text{C—C})$		$\delta(\text{C—H})$		$\tilde{\nu}(\text{NO})$	I_r
	I_r	cm^{-1}	I_r	cm^{-1}	I_r	cm^{-1}	I_r	cm^{-1}	I_r	cm^{-1}	I_r	cm^{-1}	I_r	cm^{-1}		
[Ph ₂ I] ₄ [Mo(CN) ₈]	2090	4	445	2	3055	2	1570	2	1445	4	990	4	742	5		
	2110	5	465	2					1475	4	1015	2				
	2125	4														
[Ph ₂ I] ₃ [Cr(CN) ₆]	2112	3	455	3	2990	2	1565	2	1442	4	990	4	745	5		
	2125	2	410	2	3055	2			1472	4	1015	2				
	2140	2			3070	2										
[Ph ₂ I] ₃ [Mn(CN) ₆]	2080	3	460	3	2990	2	1569	2	1445	4	990	4	743	5		
	2100	3	481	2	3055	2			1475	4	1015	2				
	2120	2			3070	2										
[Ph ₂ I] ₃ [Fe(CN) ₆]	2095	5	445	2	3090	2	1568	2	1445	4	990	4	745	5		
	2112	4	480	2					1475	4	1015	2				
	2120	3														
[Ph ₂ I] ₃ [Co(CN) ₆]	2108	5	450	2	2940	2	1567	2	1445	4	990	4	745	5		
	2125	5	420	3	3060	2			1474	4	1015	2				
	2135	4			3090	2										
[Ph ₂ I] ₄ [Fe(CN) ₆]	2086	3	455	2	3090	2	1565	2	1445	4	990	4	742	4		
	2090	5	470	2					1475	4	1015	2				
	2105	4														
[Ph ₂ I] ₃ [Fe(CN) ₅ PPh ₃]			455	3	3055	2	1570	2	1445	4	990	4	745	5		
	2075	5	480	3					1475	3	1015	2				
[Ph ₂ I] ₃ [F(CN) ₅ PBu ₃]			455	2	3035	3	1565	2	1445	4	990	4	735	4		
	2070	5			3060	3			1475	4	1015	2				

Tabelle 2 (Fortsetzung)

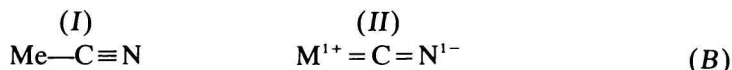
Verbindung	$\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$		$\tilde{\nu}(\text{C—I})/\text{cm}^{-1}$		$\tilde{\nu}(\text{C—H})$		$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$		$\delta(\text{C}=\text{C})$		$\tilde{\nu}(\text{C—C})$		$\delta(\text{C—H})$		$\tilde{\nu}(\text{NO})$	
	cm^{-1}	I_r	$\dots\dots\dots$	I_r	cm^{-1}	I_r	cm^{-1}	I_r	cm^{-1}	I_r	cm^{-1}	I_r	cm^{-1}	I_r	cm^{-1}	I_r
[Ph ₂ I] ₂ [Fe(CN) ₅ NO]	2150	3	455	2	2930	2	1570	2	1445	3	990	3	735	5	1890	5
			405	2	3000	2			1475	3	1015	2				
					3060	2										
[Ph ₂ I] ₃ [Mn(CN) ₅ NO]	2085	5	455	2	3060	2	1568	2	1473	4	990	4	740	5	1717	5
	2090	5	410	2					1445	4	1015	2				
	2110	5														
[Ph ₂ I] ₃ [Cr(CN) ₅ NO]	2095	3	450	2	3080	2	1565	2	1445	4	990	4	742	5	1615	5
	2115	3	495	2					1470	4	1015	2			1655	5
	2135	2														

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ — Wellenzahl; I_r — relativer Intensitätswert.

Eine Erhöhung der Oxidationszahl des Metallatoms führt zu einer Verschiebung der Wellenzahlen der Valenzschwingungen zu höheren Werten (3).

$$\begin{array}{ccc} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} & & [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \\ \tilde{\nu}(\text{CN}) = 2086 \text{ cm}^{-1} & < & \tilde{\nu}(\text{CN}) = 2095 \text{ cm}^{-1} \end{array} \quad (3)$$

Die Bildung einer starken σ -Bindung zwischen Metall- und Kohlenstoffatom hat zur Folge, daß die (CN)-Bindung gespannt wird und die Werte der Wellenzahlen der $\tilde{\nu}(\text{CN})$ -Schwingungen sich erhöhen (Fall I, Schema B). Dagegen schwächen die π -Bindungen zwischen Metall- und Kohlenstoffatom immer die (CN)-Bindung durch die Steigerung des Ionenanteilbeitrags in der CN-Gruppe und die Werte der Wellenzahlen der $\tilde{\nu}(\text{CN})$ -Schwingungen sinken (Fall II, Schema B).



Die Werte der Wellenzahlen der $\tilde{\nu}(\text{CN})$ -Schwingungen in Cyanokomplexverbindungen können daher entweder höher oder tiefer liegen als die Werte der freien (CN)⁻-Ionen ($\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2080 \text{ cm}^{-1}$) und deren Lage ist vom σ - und π -Bindungsanteil zwischen Metallatom und Ligand abhängig [7]. Nach dem oben ausgeführten, weist eine Verschiebung der Wellenzahlen der $\tilde{\nu}(\text{CN})$ -Schwingungen in Richtung höherer Werte auf eine Erhöhung des σ -Bindungsanteils in der Me—CN-Bindung hin, wie z. B. bei Verbindungen mit folgenden Zentralatomen gezeigt werden konnte (Me: Ag, Au, Ni, Pt, Hg, Cd, Zn, Mo, Cr, Mn, Fe(III), Co, Fe—NO, Mn—NO, Cr—NO). Dagegen erhöht sich der π -Bindungsanteil zwischen Metallatom und Ligand bei den DIC-Verbindungen (Fe(II)—PPh₃; Fe(II)—PBu₃). Im allgemeinen gilt bei diesen Verbindungen, daß mit einer Erhöhung der Wellenzahlen der $\tilde{\nu}(\text{CN})$ -Schwingungen auch die thermische Stabilität der Komplexe [4, 5] steigt.

Bei DIC-Verbindungen besitzen auch die Schwingungen der dativen Bindungen zwischen Metallatom und Kohlenstoffatom sowie die M—CN- und C—M—C-Deformationsschwingungen eine gewisse Bedeutung. Es wurde anhand von Literaturangaben [2, 3] sowie der durchgeführten Untersuchungen festgestellt, daß sich die M—C-Valenzschwingungen im Wellenzahlbereich von 495 bis 410 cm^{-1} , und die Deformationsschwingungen der M—CN-Bindungen im Wellenzahlbereich von 365 bis 315 cm^{-1} befinden. Diese Angaben stimmen mit den Angaben [7, 8] über die alkalischen Cyanokomplexverbindungen überein. Der Cyanidligand besitzt freie Orbitale mit π -Akzeptorwirkung, d. h. eine Rückdonation ist möglich. Die höheren Wellenzahlen der Metall—Kohlenstoff-Schwingungen weisen auf die Erhöhung der Bindungsordnung infolge der Rückdonation hin [9]. Die Absorptionsbande der Kohlenstoff—Jod-Schwingung liegt im Wellenzahlbereich von 455 bis 440 cm^{-1} .

In den IR-Spektren der [Ph₂I]_x[M(CN)_y]-Verbindungen ist für das Diphenyliodonium-Kation außer der $\tilde{\nu}(\text{CN})$ -Absorptionsbande auch die $\tilde{\nu}(\text{M—C})$ -Bande

charakteristisch. Die $\tilde{\nu}(\text{CN})$ -Valenzschwingungen der Benzolringe liegen im Wellenzahlbereich von 2930—3090 cm^{-1} . Die mäßig intensiven Banden der $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$ -Schwingungen des aromatischen Ringes befinden sich bei Wellenzahlen von 1570 bis 1565 cm^{-1} . Die $\delta(\text{C}=\text{C})$ -Schwingungen der Phenylgruppe zeichnen sich durch zwei intensivere Banden bei Wellenzahlen von 1442—1445 cm^{-1} sowie 1470—1475 cm^{-1} aus. Die Valenzschwingungen der aromatischen Ringe liegen bei allen synthetisierten Verbindungen bei der Wellenzahl 990 cm^{-1} , eine weitere aber schwächere Bande bei einer Wellenzahl 1015 cm^{-1} . Die Deformationsschwingungen der Wasserstoffatome des aromatischen Rings befinden sich im Wellenzahlbereich von 730 bis 745 cm^{-1} und diese Banden sind sehr stark und scharf abgegrenzt [10, 11].

Schlußfolgerung

Es wurden 20 DIC-Komplexverbindungen synthetisiert von denen 17 in der Literatur bisher nicht beschrieben wurden. Die synthetisierten Verbindungen wurden elementaranalytisch charakterisiert. Die im Komplex vorliegenden Bindungsverhältnisse wurden IR-spektroskopisch näher untersucht. Die Lage der $\tilde{\nu}(\text{CN})$ -Absorptionsbande der untersuchten DIC-Verbindungen ändert sich in Abhängigkeit vom Charakter der Metallatome des komplexen Anionenanteils im Bereich von 2070 bis 2147 cm^{-1} . Die Valenzwellenzahlen sind um 10 bis 30 cm^{-1} in die Richtung niedrigerer Wellenzahlen verschoben. Die Lage der Absorptionsbande des komplexen Diphenyliodonium-Kations ändert sich dagegen nur unbedeutend.

Literatur

1. Egen, B. und Krause, R. A., *Inorg. Chem.* 11, 1327 (1972).
2. Golub, A. M. und Köhler, H., *Chemie der Pseudohalogenide*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1979.
3. Sharpe, A. G., *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*. Academic Press, London 1976.
4. Györyová, K. und Mohai, B., *Acta Chim.* (Budapest) 107, 67 (1981).
5. Györyová, K. und Mohai, B., *Acta Chim.* (Budapest) 107, 77 (1981).
6. Beringer, F. M., Drexler, M. und Lumpkin, Ch. C., *J. Amer. Chem. Soc.* 75, 2705 (1953).
7. Jones, L. H., *Inorg. Chem.* 2, 777 (1963).
8. Cagliotti, V., Sartori, G. und Urlani, G. F., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 13, 22 (1960).
9. Kerler, W., Neuwirth, W. und Fluck, E., *Z. Phys.* 175, 200 (1963).
10. Bellami, L. J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Chapman and Hall, London 1975.
11. Sandin, R. B., *Chem. Rev.* 32, 249 (1943).

Übersetzt von M. Matherly