

Darstellung und spektroskopische Charakterisierung von Nitridophthalocyaninatomangan(V)

Preparation and Spectroscopical Characterization of Nitridophthalocyaninatomanganese(V)

Horst Grunewald und Heiner Homborg*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel 1

Z. Naturforsch. **45b**, 483–489 (1990); eingegangen am 30. November 1989

Nitridophthalocyaninatomanganese(V), IR Spectra, Resonance Raman Spectra,
UV-VIS Spectra

Nitridophthalocyaninatomanganese(V), $\text{MnNPc}(2-)$, has been prepared by oxidation of $[\text{Mn}(\text{OH})_2\text{Pc}(2-)]^-$ with chlorine in the presence of excess ammonia in dichloromethane as a chemically very stable, diamagnetic microcrystalline blue powder. The band at 1053 cm^{-1} in the infrared and resonance Raman spectra is assigned to $\nu(\text{Mn}\equiv\text{N})$. The strong resonance enhancement of $\nu(\text{Mn}\equiv\text{N})$ coincides with an electronic transition at 461 nm assigned to $(\text{N} \rightarrow \text{Mn})$ electron transfer. The UV-VIS spectrum in 1-chloronaphthalene is compared with that of the $\text{MnNPc}(2-)-\text{H}_2\text{SO}_4$ adduct and the phthalocyanine- π -cation radical $[\text{MnNPc}(1-)]^+$.

Einleitung

Übergangsmetalle können Mehrfachbindungen untereinander und mit Carbido-, Nitrido- und Oxo-Liganden eingehen. Neben dem Oxoliganden ist insbesondere der Nitrido-Ligand als einer der stärksten π -Elektronendonoren fähig, auch als terminaler Ligand zu fungieren. Der extrem kurze Metall-Stickstoff-Bindungsabstand von 1,51 bis 1,66 Å [1, 2] steht im Einklang mit einer formalen $\text{M}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung. Die günstigsten Voraussetzungen für einen derart hohen Bindungsgrad bieten hochgeladene Metallkationen bevorzugt der schwereren Übergangselemente mit d^0 - und d^2 -Elektronenkonfigurationen. Bei den leichteren (3d-)Übergangsmetallen wirkt der Chelateffekt durch die Koordination mehrzähliger Liganden zusätzlich stabilisierend. So sind in den letzten Jahren einige sehr stabile einkernige Nitrido-Mangan- und -Chromporphyrine dargestellt worden [3–9]. Verschiedene instabile Nitrido-Eisenporphyrine sind kürzlich durch Laserbestrahlung entsprechender Azido-Komplexe Raman-spektroskopisch nachgewiesen worden [10]. Diese Komplexe kondensieren bei höherer Temperatur ($>30\text{ K}$) zu den sehr stabilen μ -Nitrido-Dimeren.

Die Charakterisierung von Porphyrinderivaten mit Metallkationen in ungewöhnlich hohen Oxidationsstufen ist von großer Bedeutung, da man vermutet, daß solche Komplexe als Zwischenprodukte bei der enzymatischen Übertragung von Sauerstofffunktionen in organische Substrate eine wichtige Rolle spielen. Mit großem Interesse werden daher auch ihre katalytischen Aktivitäten bei der Hydroxylierung nicht-aktivierter C–H-Bindungen und bei der Epoxidierung von Olefinen untersucht [11–14]. Im Rahmen unserer Untersuchungen über die strukturell verwandten, technisch sicherlich bedeutsameren höherwertigen Metallphthalocyanine soll hier erstmals über die Darstellung und die spektroskopischen Eigenschaften von Nitridophthalocyaninatomangan(V) berichtet werden.

Experimenteller Teil

Die Chemikalien sind im Handel erhältliche analysenreine Präparate. Die Lösungsmittel wurden ohne besondere Reinigung und Trocknung eingesetzt. Der C-, H-, N-Gehalt wurde durch Verbrennungsanalyse mit dem automatischen CHN-Rapid-Elementaranalysator der Fa. Heraeus GmbH ermittelt. Die Chlorid-Bestimmung erfolgte nach dem Schöniger-Aufschluß [15] argentometrisch.

Für die physikalisch-chemische Charakterisierung standen folgende Apparate zur Verfügung: *UV-VIS-Spektren*: Acta MVII der Fa. Beckman GmbH. Die Proben wurden entweder als Lösung

* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Homborg.

Verwendete Abkürzungen:

$\text{Pc}(2-)$: Phthalocyaninat-Dianion ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8^{2-}$),
 $\text{Pc}(1-)$: Phthalocyaninat-Anion ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8^{1-}$).

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/90/0400-0483/\$ 01.00/0

in Quarzküvetten oder als KBr-Preßling bei R.T. gemessen.

Ramen-Spektren: U 1000 der Fa. Instruments SA GmbH. Anregung durch die Linien eines Ar⁺- und Kr⁺-Lasers Typ 171 der Fa. Spectra Physics GmbH. Die Probe wurde in eine ringförmige Vertiefung einer Stahlplatte gepreßt und bei ca. 80 K in einer rotierenden Meßzelle [16] in Rückstreuung gemessen. Für die Messung der Anregungsprofile wurde KClO₄ als innerer Standard zugemischt, dessen intensive Ra-Linie bei 936 cm⁻¹ (ν_s(ClO)) als Referenz für die Intensitätsmessung diente.

MIR-Spektren: FT-IR-Spektrometer NIC-5DXB der Fa. Nicolet Instrument GmbH, KBr-Preßling.

FIR-Spektren: FT-IR-Spektrometer NIC-7199 der Fa. Nicolet Instrument GmbH, Nujol-Verreibung auf Polyethylen-Folie.

Magnetische Suszeptibilitätsmessung: System B-SU 20 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Faraday-Methode, Temperaturbereich: 100–300 K.

Massenspektrum: MAT 8230 der Fa. Finnegan GmbH, 70 eV, Probetemperatur 635 K.

Darstellung von Chlorophthalocyaninatomangan(III), MnClPc(2-)

50 g (0,25 mol) Mangan(II)chlorid-Tetrahydrat wurden in einem 1000-ml-Becherglas in 500 ml siedendem Ethylenglykol 1 h bis zur Entfernung des Kristallwassers erhitzt. Anschließend wurden portionsweise insgesamt 128 g (1 mol) Phthalodinitril zugesetzt und noch ca. 1 h in der Siedehitze gerührt. Aus der Lösung schieden sich grün-schwarze Kristalle von MnClPc(2-) ab. Sie wurden filtriert, mit Wasser und Aceton ausgiebig gewaschen und im Vakuum über KOH getrocknet.

Analyse für (C₃₂H₁₆ClMnN₈) [%]

Ber.	C 63,68	N 18,57	H 2,65	Cl 5,89,
Gef.	C 63,4	N 18,4	H 2,6	Cl 5,8.

Darstellung von Nitridophthalocyaninatomangan(V), MnNPc(2-)

1) 600 mg (1 mmol) MnClPc(2-) wurden mit 400 mg KOH in 100 ml Methanol in das gut lösliche [Mn(OH)₂Pc(2-)]⁻ überführt. In die filtrierte blau-grüne Reaktionslösung wurden bei -20 °C 15 min Ammoniak, dann 5 min Chlor eingeleitet. Neben einer größeren Menge Ammoniumchlorid fiel MnNPc(2-) als feinkristalliner blauer Niederschlag aus. Dieser wurde filtriert und durch Waschen mit Wasser vom Ammoniumchlorid befreit. Das getrocknete Rohprodukt wurde anschließend

noch mehrmals mit einem Gemisch aus 400 mg KOH in 100 ml Aceton und Methanol (2:1) digeriert. Abschließend wurde ausgiebig mit Wasser und Aceton gewaschen und bei 70 °C getrocknet.

Der Ersatz von KOH durch (NBu₄)OH ergab das gleiche Produkt.

2) 600 mg (1 mmol) MnClPc(2-) wurden in 50 ml Dichlormethan suspendiert, 5 min mit Chlor-Gas gesättigt und 1 h bei R.T. an der Luft gerührt. Beim Einleiten von Ammoniak (15 min) fiel MnNPc(2-) neben Ammoniumchlorid aus. Der Niederschlag wurde getrocknet und wie unter 1) beschrieben gereinigt.

Die Ausbeute lag bei beiden Methoden über 85%.

Analyse für C₃₂H₁₆MnN₉ [%]

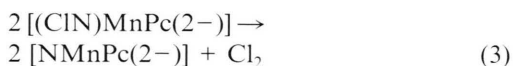
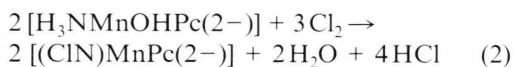
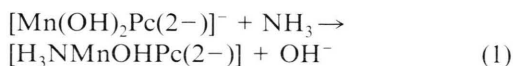
Ber.	C 66,04	N 21,67	H 2,75,
Gef.	C 65,1	N 21,3	H 2,7.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften

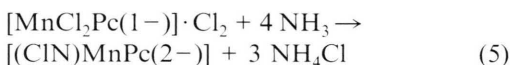
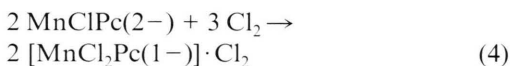
Als Stammverbindung für die Untersuchung auf dem Gebiet der Manganphthalocyanine verwenden wir Chlorophthalocyaninatomangan(III), MnClPc(2-). Dieser Komplex wird sehr rein und in hoher Ausbeute durch Erhitzen von Mangan(II)chlorid mit Phthalodinitril in siedendem Ethylenglykol anstelle des sonst gebräuchlichen aber giftigeren 1-Chlornaphthalins dargestellt.

Für die Darstellung von Nitridophthalocyaninatomangan(V), MnNPc(2-), wird MnClPc(2-) zunächst in Gegenwart eines KOH- oder (NBu₄)OH-Überschusses in den in CH₃OH oder CH₂Cl₂ löslichen Bishydroxokomplex, [Mn(OH)₂Pc(2-)]⁻, übergeführt. Die blaue Komplexlösung wird bei -20 °C mit gasförmigem NH₃ gesättigt. Beim anschließenden vorsichtigen Einleiten von Chlor fällt unter Gasentwicklung neben Ammoniumchlorid MnNPc(2-) als feinkristallines blaues Pulver aus. Ammoniumchlorid wird zunächst durch Waschen mit Wasser entfernt, dann werden eventuell mit ausgefallene Mangan(III)-phthalocyanine mittels einer Lösung von KOH in einem Aceton-Methanol-Gemisch aufgelöst, während MnNPc(2-) unlöslich zurückbleibt. Unsere Vorstellungen zum Reaktionsverlauf sind in den Reaktionsschritten (1–3) skizziert:



Demnach wird das im ersten Reaktionsschritt koordinativ gebundene Ammoniak chloriert. Intermediär nehmen wir die Bildung des N-Chlornitrenokomplexes $(\text{ClN})\text{MnPc}(2-)$ an (2). Dieser Komplex ist wie viele der bekannten N-Chlornitrenokomplexe [17, 18] instabil und reagiert unter Abspaltung von Chlor zu $\text{MnNPc}(2-)$.

Als Variante kann $\text{MnClPc}(2-)$ zunächst mit Chlor in CH_2Cl_2 zu dem ringoxydierten Komplex $[\text{MnCl}_2\text{Pc}(1-)] \cdot \text{Cl}_x$ ($x = 0-2$) oxydiert werden (4). Beim anschließenden Einleiten von NH_3 fällt ebenfalls $\text{MnNPc}(2-)$ aus.



Wir nehmen an, daß auch hier zunächst intermediär der N-Chlornitrenokomplex entsteht (5), der sich wie oben (3) zu $\text{MnNPc}(2-)$ stabilisiert.

Die Elementaranalyse sowie das Elektronenstoß-Massenspektrum bestätigen, daß es sich um den monomeren Komplex $\text{MnNPc}(2-)$ handelt. Im Massenspektrum treten neben dem intensivsten Peak für das Molekül-Ion bei 581 m/e starke Peaks auf, für die aus der Abspaltung des terminalen Nitrido-Liganden gebildeten ein- und zweifach geladenen Tochterionen MnPc^+ (567 m/e ; 97%) und MnPc^{2+} (284 m/e ; 48%) und das durch Fragmentierung entstandene Phthalodinitril-Ion (128 m/e ; 76%).

Trotz der hohen formalen Wertigkeit des Zentralatoms ist $\text{MnNPc}(2-)$ chemisch ungewöhnlich stabil und wirkt nicht als Oxydationsmittel. Wegen des großen *trans*-Einflusses des Nitrido-Liganden ist bisher keine Koordination von weiteren Liganden in *trans*-Position beobachtet worden. $\text{MnNPc}(2-)$ ist daher in koordinierenden N-Basen unlöslich. Es löst sich aber in 1-Chlornaphthalin mit blauer und in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe. Aus letzterer läßt es sich durch Verdünnen mit Wasser unzersetzt zurückgewinnen. Von starken Oxydationsmitteln wird es zu rot-

violetten ringoxydierten Nitrido-Komplexen $[\text{MnNPc}(1-)]^+$ oxydiert, über die wir ausführlich an anderer Stelle berichten werden. $\text{MnNPc}(2-)$ zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb von 160°C langsam unter Bildung von $\beta\text{-MnPc}(2-)$.

Die elektronischen Absorptionsspektren

In Abb. 1a–d sind verschiedene Absorptionsspektren von $\text{MnNPc}(2-)$ für den Bereich zwischen 7 und 40 kK gegenübergestellt und zwar für $\text{MnNPc}(2-)$ als KBr-Preßling (a) und gelöst in 1-Chlornaphthalin (b), konz. Schwefelsäure (c) und Trifluoressigsäure, der geringe Mengen N-Chlor-succinimid als Oxydationsmittel zugesetzt worden sind (d). $\text{MnNPc}(2-)$ ist wie die Nitridomanganporphyrine [3, 4] und die isoelektronischen Chro-

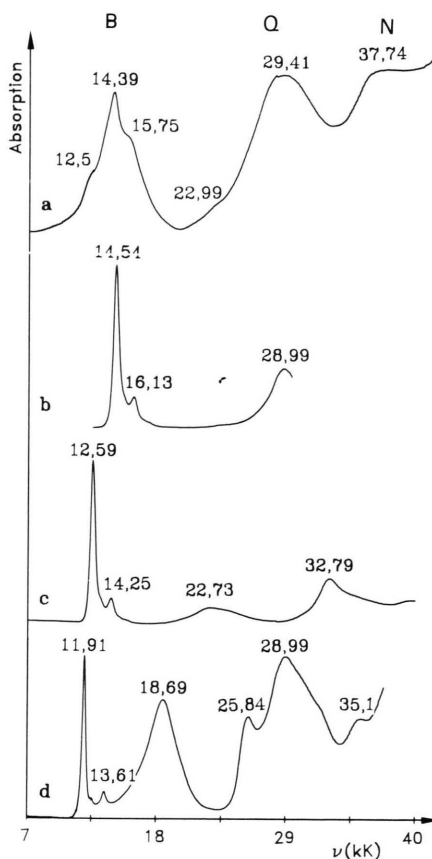


Abb. 1. Elektronisches Absorptionsspektrum von $\text{MnNPc}(2-)$. a) Als KBr-Preßling, b) in 1-Chlornaphthalin, c) in konz. H_2SO_4 , d) in CF_3COOH /N-Chlor-succinimid.

mylporphyrine [19] diamagnetisch mit einem elektronischen low-spin (d_{xy})²-Grundzustand. Es überrascht daher nicht, daß sich die Spektren (a) und (b) deutlich von den sehr bandenreichen Spektren der Mangan(III)phthalocyanine [20, 21] unterscheiden, und eher denen von Metallphthalocyaninen mit fast oder vollständig besetzter Elektronenschale des Zentralatoms [22, 23] ähneln. Die jeweiligen Absorptionsbereiche werden anhand der bei Porphyrinen [24] gebräuchlichen Bezeichnungen mit steigender Energie den B-, Q-, N-, L-, ... -Banden zugeordnet. Erwartungsgemäß ist das Feststoffspektrum (a) wegen der stärkeren Wechselwirkungen der ausgedehnten π -Elektronensysteme der Pc-Ringe untereinander gegenüber dem des Lösungsspektrums (b) stark verbreitert. Für das Vorhandensein höherer Aggregate spricht die Bande bei 12,5 kK [25]. Die Spektren (a) und (b) unterscheiden sich deutlich von denen kofacialer dimerer μ -Nitrido-Phthalocyanine, in denen wegen der starken Excitonen-Kopplung die B-Bande bis auf ca. 16 kK verschoben wird [26]; sie bestätigen damit die Annahme des terminal gebundenen Nitrido-Liganden. Die Feinstrukturen der Hauptbanden, insbesondere die Banden bei ca. 16 und 23 kK, sind vibronischen und N_p - π^* -Übergängen zugeordnet worden [27].

Wegen der besonderen Elektronenstruktur der Phthalocyanine findet man im Unterschied zu den Porphyrinen zwischen ca. 16,5 und 25 kK ein spektrales Fenster (s. Abb. 1 b), in dem auch sehr schwache Elektronen-Übergänge nachweisbar sind. Tatsächlich beobachten wir, wie in Abb. 3 c gezeigt, bei sehr hohen $MnNPc(2-)$ -Konzentrationen in 1-Chlornaphthalin eine sehr schwache Bande bei 21,7 kK. Da, wie bei der Diskussion der Schwingungsspektren beschrieben, im Bereich dieser Bande die Mn–N-Valenzschwingung durch den Resonanz-Raman(RR)-Effekt besonders gut angeregt wird, ordnen wir sie einer (N $\rightarrow$ Mn)-Elektronenübertragung zu.

Berezin hat gezeigt, daß in konz. Schwefelsäure (> 8 m) unabhängig von der Konzentration und der Art des Metallphthalocyanins stets nur eine Monoprotonierung stattfindet [28]. Welches der unterschiedlich gebundenen N-Atome des Pc-Ringes protoniert wird, ist bisher nicht eindeutig geklärt. Im Spektrum (Abb. 1 c) macht sich die Säureaddukt-Bildung – wie von vielen anderen Metallphthalocyaninen bekannt [29] – durch eine

bathochrome Verschiebung aller π - π^* -Übergänge bemerkbar. Dabei fällt die Verschiebung der Q- und N-Bande (ca. 6 kK) etwa dreimal so groß aus wie die der B-Bande.

Das Spektrum in Abb. 1 d erinnert an die Spektren monomerer ringoxydierter Metallphthalocyanine, deren Zentralatome (fast) geschlossene Elektronenschalen aufweisen [22]. Die typische rot-violette Farbe dieser radikalischen Komplexe wird durch die intensive Q-Bande bei ca. 19 kK hervorgerufen. Die bemerkenswert große Ähnlichkeit mit den Spektren in Abb. 1 b und c belegt eindrucksvoll, daß sich die Elektronenstruktur des oxydierten Pc-Ringes im $[MnNPc(1-)]^+$ durch die Abgabe eines Elektrons aus dem a_{1u} -Orbital (HOMO) nicht grundsätzlich ändert. Es kommt zu einer weiteren bathochromen Verschiebung aller π - π^* -Übergänge, wobei ähnlich wie beim Säure-Addukt die B-Bande erheblich weniger als die Q- und N-Bande verschoben wird. Zusätzlich nimmt die Intensität der B-Bande entsprechend der verringerten Elektronendichte im a_{1u} -Orbital (HOMO) um etwa die Hälfte ab.

Das Schwingungsspektrum

Das FIR/MIR- und ein repräsentatives Resonanz-Raman(RR)-Spektrum sind in Abb. 2 für den „fingerprint“-Bereich des $Pc(2-)$ -Liganden zwischen 100 und 1650 cm^{-1} mit Angabe der Schwingungswellenzahlen gegenübergestellt. Erwartungsgemäß werden zwar je nach Anregungsfrequenz sehr unterschiedliche RR-Spektren gemessen; da jedoch der auf die $Pc(2-)$ -Schwingungen wirksame RR-Effekt weitgehend von der B-Bande bestimmt wird, sind die Ergebnisse mit früheren Untersuchungen vergleichbar [22, 23, 30].

Die Tatsache, daß bis auf wenige, eher zufällige Koinzidenzen die starken Banden alternativ im IR- und Raman-Spektrum auftreten, belegt, daß die für den $Pc(2-)$ -Liganden übliche lokale D_{4h} -Symmetrie nicht durch den axial gebundenen Nitrido-Liganden gestört wird. Der Vergleich mit den Schwingungsspektren fünffach-koordinierter Mangan(III)phthalocyanine [21] zeigt aber, daß die bekanntlich vom Zentralatom abhängigen Banden im IR-Spektrum bei ca. 500, 900 und 1500 cm^{-1} und im Raman-Spektrum bei ca. 1530 cm^{-1} für den Komplex mit formal fünfwertigem Mangan um etwa 10 cm^{-1} hypsochrom verschoben

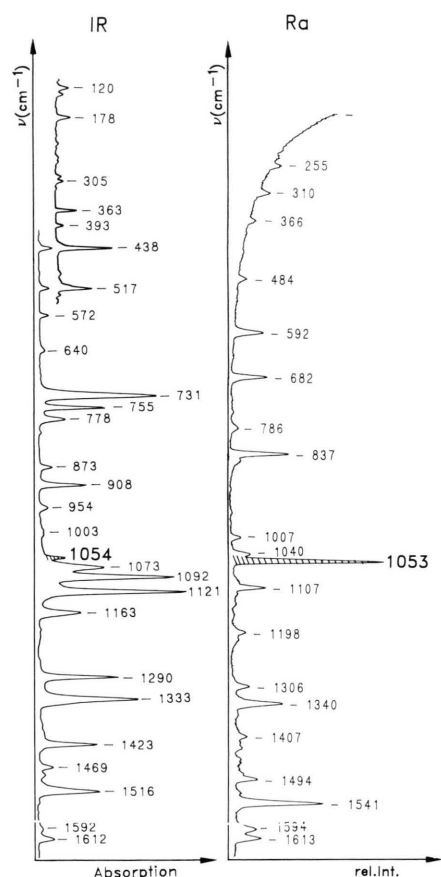


Abb. 2. IR- und Ra-Spektrum ($\lambda_0 = 472,7$ nm) von $\text{MnNPc}(2-)$.

sind. Als Ursache für diese Verschiebung kommt eine stärkere Mn–Pc(2–)-Bindung und die damit verbundene stärkere Kontraktion des Pc(2–)-Ringes in Betracht.

Die auffälligste Erscheinung im RR-Spektrum in Abb. 2 ist die sehr intensive Bande bei 1053 cm^{-1} . Diese Bande ist für Manganphthalocyanine einzigartig und wird deshalb in Übereinstimmung mit der Literatur [2] der (Mn–N)-Valenzschwingung ($\nu(\text{Mn}\equiv\text{N})$) zugeordnet. Gemäß den Auswahlregeln für Moleküle mit C_{4v} -Symmetrie wird diese Schwingung als schwache Bande auch im IR-Spektrum bei 1054 cm^{-1} beobachtet. Interessanterweise werden von Nitridomanganporphyrinen, deren molekulare Struktur bekannt ist [4, 5], nahezu identische (Mn $\equiv$ N)-Schwingungsfrequenzen berichtet, so daß wir annehmen, daß auch im

$\text{MnNPc}(2-)$ eine vergleichbare Komplexgeometrie vorliegt, nach der sich das Mn-Atom bei einem Mn–N-Bindungsabstand von *ca.* $1,52\text{ \AA}$ etwa $0,4\text{ \AA}$ oberhalb der Pc-Ebene befinden sollte.

Der RR-Effekt für $\nu(\text{Mn}\equiv\text{N})$ unterscheidet sich erheblich von dem für Pc(2–)-Schwingungen. Dieses wird anhand der Anregungsprofile (AP) für $\nu(\text{Mn}\equiv\text{N})$ und die ausgewählte Pc(2–)-Schwingung bei 1541 cm^{-1} in Abb. 3a und b veranschaulicht. Während das AP der Bande bei 1541 cm^{-1} sogar in Feinheiten dem Verlauf des in Abb. 3c gezeigten sichtbaren Absorptionsspektrums folgt, weist das AP für $\nu(\text{Mn}\equiv\text{N})$ im Bereich des elektronischen Überganges bei $21,7\text{ kK}$ ein Intensitätsmaximum bei $21,2\text{ kK}$ auf. Die Differenz zwischen dem AP-Maximum und dem des elektronischen Überganges ist nicht ungewöhnlich. Interessanterweise ist das Phänomen am Beispiel höherwertiger Manganate ausführlich diskutiert worden [31, 32, 33]. Die (O $\rightarrow$ Mn)-Übergänge dieser Komplexe sind von ausgeprägten Schwingungsfeinstrukturen überlagert und man nimmt an, daß bei der Berechnung des Streutensors bei mit den Schwingungsintervallen ($\hbar\omega$) vergleichbaren Halbwertsbreiten Γ ($\hbar\omega \geq \Gamma$) destruktive Interferenzen resultieren, so daß das AP-Maximum nicht mit dem des elektronischen Überganges zusammenfällt. Das für $\nu(\text{Mn}\equiv\text{N})$ selektive Verhalten des RR-Effektes ist nach Tsuboi [34] ein sicherer Hinweis darauf, daß es sich bei der Bande bei $21,7\text{ kK}$ um einen erlaubten (N $\rightarrow$ Mn)-Dipolstrahlungsübergang handelt.

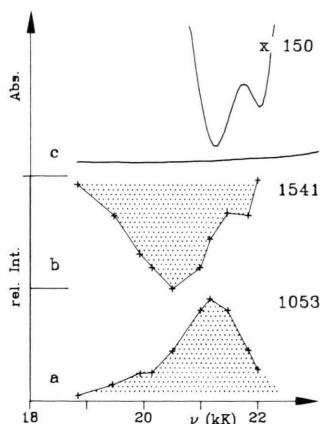


Abb. 3. a, b) Anregungsprofil für $\nu(\text{Mn–N})$ bei 1053 cm^{-1} (a) und die Pc(2–)-Schwingung bei 1541 cm^{-1} (b), c) elektronisches Absorptionsspektrum im Bereich des (N $\rightarrow$ Mn)-Überganges.

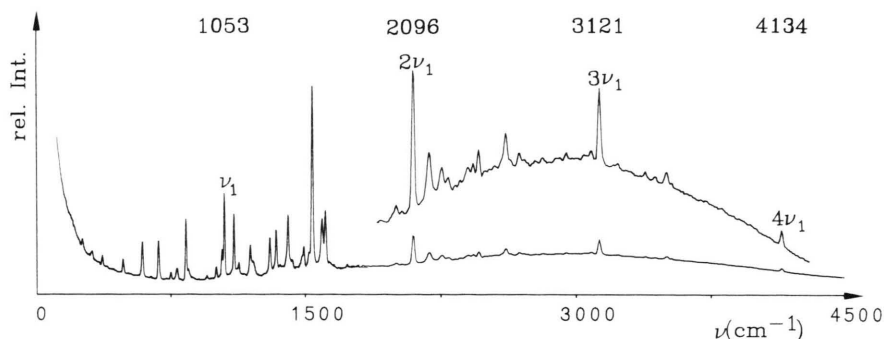


Abb. 4. Resonanz-Raman-Spektrum von $\text{MnNPc}(2-)$ ($\lambda_0 = 457,9 \text{ nm}$).

Die im AP für $\nu(\text{Mn}\equiv\text{N})$ bei *ca.* 20,1 kK erkennbare Schulter wird als Schwingungsfineinstruktur gedeutet.

Als weitere charakteristische Erscheinung des RR-Effektes wird die in Abb. 4 gezeigte Obertonprogression von $\nu(\text{Mn}\equiv\text{N})$ (abgek.: ν_1) beobachtet, deren Auswertung mit Hilfe der Regressionsanalyse die Anharmonizitätskonstante ($x_{11} = -6,6 \text{ cm}^{-1}$) und die harmonische ($\text{Mn}\equiv\text{N}$)-Schwingungsfrequenz ($\omega_0 = 1060 \text{ cm}^{-1}$) liefert. Hieraus resultiert eine $\text{Mn}\equiv\text{N}$ -Valenzkraftkonstante von $\sim 7,4 \text{ N cm}^{-1}$. Zusätzlich treten zahlreiche aus $\nu(\text{Mn}\equiv\text{N})$ - und $\text{Pc}(2-)$ -Schwingungen gebildete Kombinationsschwingungen auf, in denen $\nu(\text{Mn}\equiv\text{N})$ stets die progressionsbildende Komponente ist: $n\nu_1$ (+958, 1142, 1198, 1307, 1340, 1407, 1541 cm^{-1}) mit $n = 1, 2$.

Für das quadratisch-pyramidale $\text{MnN}(\text{N}_4)$ -Gerüst mit C_{4v} -Symmetrie erwarten wir neun Grundschwingungen ($3A_1 + 2B_1 + B_2 + 3E$; alle Moden sind Raman-aktiv; die A_1 - und E -Moden sind IR-aktiv), die mit Ausnahme der $\nu(\text{Mn}\equiv\text{N})$ (Rasse A_1) im Bereich unterhalb von 450 cm^{-1} auftreten sollten. Obwohl von der Theorie prädestiniert, ist

das RR-Spektrum (Abb. 2) für die Ermittlung der noch fehlenden Gerüstschwingungen wenig hilfreich, denn diese vornehmlich die inneren Koordinaten des $\text{Mn}(\text{N}_4)$ -Gerüstes involvierenden Schwingungen werden nicht durch den RR-Effekt verstärkt. Bei den Banden bei 255, 310 und 366 cm^{-1} handelt es sich vielmehr um Ringdeformationsschwingungen. Ähnlich charakteristische $\text{Pc}(2-)$ -Schwingungen werden im FIR-Spektrum (Abb. 2) bei 305, 296, 267, 259, 133 und 120 cm^{-1} beobachtet. Nur die verbleibenden vier stärkeren Banden bei 393, 363, 230 und 178 cm^{-1} können den Gerüstschwingungen zugeordnet werden, und zwar mit abnehmender Wellenzahl der symmetrischen und asymmetrischen ($\text{Mn}-(\text{N}_4)$)-Valenzschwingung (A_1 - und E -Mode) sowie den bevorzugt im IR auftretenden Deformationsschwingungen der Rasse E vom Typ $\delta(\text{Mn}(\text{N}_4))$ und $\delta(\text{MnN}(\text{N}_4))$.

Wir danken U. Cornelissen, K. Galley, M. Sa-farpour, S. Möhr, E. Schneider und A. Tietgen für die tatkräftige Mitarbeit. Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt.

- [1] W. P. Griffith, *Coord. Chem. Rev.* **8**, 369 (1972).
- [2] K. Dehnicke und J. Strähle, *Angew. Chem.* **93**, 451 (1981).
- [3] J. W. Buchler, C. Dreher und K.-L. Lay, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1155 (1982).
- [4] J. W. Buchler, C. Dreher, K.-L. Lay, Y. J. A. Lee und W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **22**, 888 (1983).
- [5] C. L. Hill und F. J. Hollander, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 7318 (1982).
- [6] J. W. Buchler, C. Dreher, K.-L. Lay, A. Raap und K. Gersonde, *Inorg. Chem.* **22**, 879 (1983).
- [7] J. T. Groves, T. Takahashi und W. M. Butler, *Inorg. Chem.* **22**, 884 (1983).
- [8] C. Campochiaro, J. A. Hofmann (Jr.) und D. F. Bocian, *Inorg. Chem.* **24**, 449 (1985).
- [9] J. W. Buchler, C. Dreher und K.-L. Lay, *Chem. Ber.* **117**, 2261 (1984).
- [10] W.-D. Wagner und K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 1590 (1989).
- [11] R. W. Lee, P. C. Nakagaki und T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 1368 (1989).
- [12] J. T. Groves und T. E. Nemo, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6243 (1983).
- [13] J. T. Groves, R. C. Haushalter, N. Nakamura, T. E. Nemo und B. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7834 (1986).
- [14] B. Meunier, M.-E. de Carvalho, O. Bertolini und M. Momenteau, *Inorg. Chem.* **27**, 161 (1988).
- [15] W. Schöninger, *Microchim. Acta* **1955**, 123.
- [16] H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **493**, 104 (1982).
- [17] A. Görges und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 677 (1988).
- [18] A. Görges, U. Patt-Siebel, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **44b**, 903 (1989).
- [19] J. T. Groves, William J. Kruper (Jr.), R. C. Haushalter und W. M. Butler, *Inorg. Chem.* **21**, 1363 (1982).
- [20] A. B. P. Lever, S. R. Pickens, P. C. Minor, S. Licoccia, B. S. Ramaswamy und K. Magnell, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6800 (1981).
- [21] H. Grunewald, Diplomarbeit, Kiel (1988).
- [22] H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **507**, 35 (1983).
- [23] H. Homborg und K. S. Murray, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **517**, 149 (1984).
- [24] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **6**, 138 (1961).
- [25] E. A. Lucia, F. D. Verderame und G. Taddei, *J. Chem. Phys.* **52**, 2307 (1970).
- [26] B. Peters, Dissertation, Kiel (1989).
- [27] P. N. Schatz, *J. Chem. Phys.* **93**, 2999 (1989) u. zit. Lit.
- [28] B. D. Berezin, *Zh. Obshch. Khim.* **43**, 2738 (1973).
- [29] A. B. P. Lever, *Adv. Inorg. Radiochem.* **7**, 27 (1965).
- [30] R. Aroca, R. E. Clavijo, C. A. Jennings, G. J. Kovacs, J. M. Duff und R. O. Loutfy, *Spectrochim. Acta* **45A**, 957 (1989).
- [31] R. J. H. Clark, T. J. Dines und J. M. Doherty, *Inorg. Chem.* **24**, 2088 (1985) u. zit. Lit.
- [32] T. P. Martin und S. Onari, *Phys. Rev.* **B15**, 1093 (1977).
- [33] M. Mingardi, W. Siebrand, D. Van Labeke, M. Jacon, *Chem. Phys. Lett.* **31**, 208 (1975).
- [34] Y. Nishimura, A. Y. Hirakawa und M. Tsuboi, *Adv. Infrared Raman Spectrosc.* **5**, 217; R. J. H. Clark und R. E. Hester (eds.), London, Heyden (1978).