

Valenzschwingungsfrequenz und Kraftkonstante der Wolfram-Kohlenstoff-Dreifachbindung^[1]

Von Ernst Otto Fischer, Nguyen Quy Dao und Wolfgang Rainer Wagner^[*]

Um weiteren Einblick in die Natur der Metall-Kohlenstoff-Bindung in den Carbinkomplexen der Übergangsmetalle^[2] zu gewinnen, haben wir die IR- und Raman-Spektren von *trans*-X(CO)₄W≡CCH₃ (X=Cl, Br, I) sowie *trans*-Br(CO)₄W≡CCD₃ analysiert.

Abbildung 1 zeigt das Raman-Spektrum des undeuterten Bromokomplexes in kristallinem Zustand; die Spektren der homologen Chloro- und Iodokomplexe weisen die gleichen Charakteristika auf.

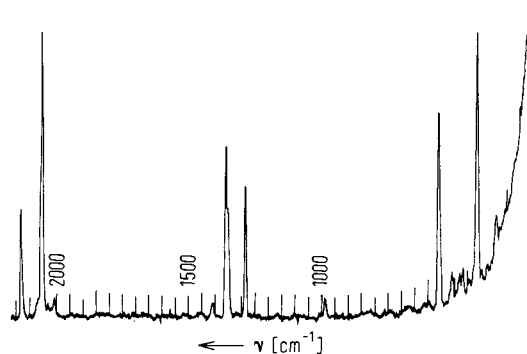


Abb. 1. Raman-Spektrum von kristallinem *trans*-Br(CO)₄W≡CCH₃.

Im Erwartungsbereich der ν(W≡C)-Frequenz (800–1500 cm⁻¹) treten nur zwei relativ intensive Banden bei 1355 und 1282 cm⁻¹ sowie eine schwächere Bande bei 1409 cm⁻¹ auf. Da letztere infolge Deuterierung nach niedrigerer Frequenz verschoben wird, kann man sie eindeutig der Deformationsschwingung δ₈(CH₃) zuordnen. Auch die problematische Zuordnung der beiden starken Banden [ν(W≡C) versus δ₈(CH₃)] gelang durch Vergleich mit dem Spektrum des analogen Trideuteriomethylcarbinkomplexes. Für *trans*-Br(CO)₄W≡CCD₃ beobachtet man in diesem Bereich des Festkörper-Raman-Spektrums nur eine einzige intensive Absorption. Das Lösungsspektrum weist diese Bande als polarisiert und somit zu einer totalsymmetrischen Schwingung gehörig aus. Wir ordnen sie der Streckschwingung der Wolfram-Kohlenstoff-Dreifachbindung zu.

In der nicht deuterierten Verbindung koppelt diese Schwingung mit der symmetrischen Deformationsschwingung der Methylgruppe, da sie im gleichen Bereich auftritt und der gleichen Symmetrieklasse angehört. Aufgrund von Fermiresonanz^[3] erscheinen zwei Banden ähnlicher Intensität ober- und unterhalb (1355 und 1282 cm⁻¹) der beim deuterierten Komplex gefundenen Frequenz von 1315 cm⁻¹; beide sind in gleicher Weise polarisiert und daher tatsächlich eine Mischung der Normalschwingungen ν_s(W≡C) und δ₈(CH₃).

Die IR-Spektren (KBr-Preßling) zeigen ebenfalls die Lage der mit einer intensiven Bande auftretenden W≡C-Streckschwingung (vgl. Tabelle 1).

Bei einer Gegenüberstellung mit der W≡N-Streckschwingung in den Komplexen Cl₄WNC₂Cl₅ und Cl₃CCN(Cl₄)WNC₂Cl₅^[4] (intensive Bande bei 1286 cm⁻¹) entspricht das Verhältnis der Frequenzen ν(W≡C): ν(W≡N)=1.02 größenordnungsmäßig dem theore-

Tabelle 1. W≡C-Valenzschwingung in X(CO)₄W≡CCR₃; Fehlergrenzen: IR ± 5 cm⁻¹; Raman (RA) ± 2 cm⁻¹.

X R	Cl		Br		I		Br	
	H		H		H		D	
	RA	IR	RA	IR	RA	IR	RA	IR
	1361 1353 [a]	1355	1355 1347 [a]	1352	1358	1353		
							1315	1312
	1283	1272	1282	1274	1280	1276		

[a] Diese Banden erscheinen als Doppelbanden.

tischen Frequenzverhältnis von 1.074 bei Annahme eines zweiatomigen harmonischen Oszillators. Anhand einer Normalkoordinatenanalyse ergibt sich für die Kraftkonstante der W≡C-Bindung ein Wert von 7.4 mdyn Å⁻¹.

Unsere Befunde beweisen unabhängig die aus früheren Strukturuntersuchungen abgeleitete Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung in Carbinkomplexen.

Experimentelles

trans-Br(CO)₄W≡CCD₃: 3.85 g (10 mmol) (CO)₅W≡C-(OCH₃)(CD₃)^[5] werden analog der nicht deuterierten Verbindung^[6] mit BBr₃ in Pentan umgesetzt, das Produkt wird durch Chromatographie mit CH₂Cl₂ an Kieselgel bei -35°C gereinigt. Nach Umkristallisation und Trocknen im Hochvakuum bei -10°C erhält man den Bromocarbinkomplex in farblosen Kristallen. Ausbeute 2.6 g (65 %).

Die Raman-Spektren (Coderg PH 1 mit He-Ne-Laser, Modell Spectra Physics 125) wurden am Festkörper bei -196°C, in Lösung (CH₂Cl₂) bei -25°C aufgenommen. – Die IR-Spektren (Beckman IR 10) wurden bei Raumtemperatur gemessen.

Eingegangen am 17. Oktober 1977 [Z 861]

CAS-Registry-Nummern:

Br(CO)₄W≡CCH₃: 50726-31-3 / Cl(CO)₄W≡CCH₃: 50726-30-2 / I(CO)₄W≡CCH₃: 50726-32-4 / Br(CO)₄W≡CCD₃: 64784-32-3 / (CO)₅W≡C(OCH₃)(CD₃): 64784-31-2 / BBr₃: 10294-33-4.

- [1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, 35. Mitteilung. – 34. Mitteilung: E. O. Fischer, S. Walz, W. R. Wagner, J. Organomet. Chem. 134, C 37 (1977).
- [2] Übersicht: E. O. Fischer, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 100, 59 (1975).
- [3] G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II. Van Nostrand, New York 1964, S. 215.
- [4] M. B. G. Drew, K. C. Moss, N. Rolfe, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 1219 (1971).
- [5] C. G. Kreiter, E. O. Fischer, Chem. Ber. 103, 1561 (1970).
- [6] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, Angew. Chem. 85, 618 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 564 (1973).

Einfluß von Verschiebungsreagentien auf NMR-Kopplungskonstanten

Von Geoffrey Brian Porter und Jon Simpson^[*]

Die Anwendung paramagnetischer Lanthanoidverbindungen als „Verschiebungsreagentien“ (LSR) hat sich zu einer Standard-Technik bei der Aufklärung komplizierter NMR-Spektren entwickelt, jedoch findet man auch in neuesten Übersichten^[1] nur spärliche Hinweise auf Veränderungen von Kopplungskonstanten, die durch solche Reagentien hervorgerufen werden. In einigen Fällen wurde versucht, diese Kopplungskonstantenänderung mit dem induktiven Effekt des Me-

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. W. R. Wagner, Dr. Nguyen Quy Dao [**] Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat. Ständige Adresse: CNRS, École centrale des arts et manufactures, F-92290 Châtenay-Malabry (Frankreich).

[*] Dr. G. B. Porter, J. Simpson Chemistry Branch, Royal Military College of Science Shrivenham, Swindon SN6 8LA (England)