

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, XLVII<sup>1)</sup>**Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an *trans*-Halogenotetracarbonyl(methylcarbin)wolfram-Komplexen**

Nguyen Quy Dao\*, Ernst Otto Fischer, Wolfgang Rainer Wagner und Dietmar Neugebauer

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 31. Oktober 1978

Die IR-Spektren im Bereich von 2200 bis 300 cm<sup>-1</sup> und Ramanspektren im Bereich von 2200 bis 50 cm<sup>-1</sup> wurden von den Carbinkomplexen *trans*-Cl(CO)<sub>4</sub>W≡C-CH<sub>3</sub> (1), *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>W≡C-CH<sub>3</sub> (2), *trans*-I(CO)<sub>4</sub>W≡C-CH<sub>3</sub> (3) sowie der deuterierten Verbindung *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>W≡C-CD<sub>3</sub> (2a) untersucht und die Banden zugeordnet. Die Zuordnung konnte durch eine vorläufige Normalkoordinatenanalyse in wichtigen Punkten bestätigt werden.

**Transition Metal Carbyne Complexes, XLVII<sup>1)</sup>****IR and Raman Spectroscopic Investigations of *trans*-Halogenotetracarbonyl(methylcarbyne)tungsten Complexes**

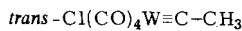
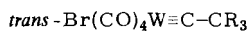
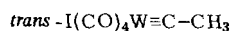
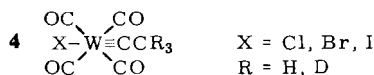
IR spectra in the range from 2200 to 300 cm<sup>-1</sup> and Raman spectra in the range of 2200 to 50 cm<sup>-1</sup> of the carbyne complexes *trans*-Cl(CO)<sub>4</sub>W≡C-CH<sub>3</sub> (1), *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>W≡C-CH<sub>3</sub> (2), *trans*-I(CO)<sub>4</sub>W≡C-CH<sub>3</sub> (3) and of the deuterated compound *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>W≡C-CD<sub>3</sub> (2a) have been investigated and the bands have been assigned. The attribution is proved by a preliminary normal coordinate analysis.

Die Schwingungsspektren von *trans*-Halogenotetracarbonyl(organylcarbin)metall-Komplexen sind – mit Ausnahme der Infrarotabsorptionen im Carbonylbereich – bis jetzt nur wenig untersucht worden<sup>2,3)</sup>. Es erschien uns daher interessant, die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen in den Bereich niedriger Wellenzahlen hinein auszudehnen und mit Hilfe von IR- und Raman-Messungen Aufschluß über das Kraftfeld der betreffenden Moleküle zu erhalten.

Im folgenden werden die Ergebnisse unserer IR- und Raman-spektroskopischen Messungen an den Verbindungen 1–3 und 2a diskutiert.

**Theoretische Überlegungen**

Die Strukturen der Komplexe 1–3 wurden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen bestimmt. Die Analyse der Schwingungsspektren erfolgte gemäß der in der Gruppentheorie üblichen Annahme von Lokalsymmetrien im Molekül. Verbindungen des Typs 4 können als aus zwei Untereinheiten aufgebaut gedacht werden – einem X(CO)<sub>4</sub>W≡C-C-Teil (a) mit C<sub>4v</sub>-Symmetrie und einer CR<sub>3</sub>-Gruppe (b) mit lokaler C<sub>3v</sub>-Symmetrie.

**1****2** : R = H**2a**: R = D**3**

Tab. 1. Symmetrierassen der verschiedenen Fundamentalschwingungen in *trans*-X(CO)<sub>4</sub>W≡CCR<sub>3</sub>-Komplexen (X = Cl, Br, I; R = H, D)

Teil a: X(CO)<sub>4</sub>W≡C-C (lokale Symmetrie C<sub>4v</sub>)

	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	E
1.	v <sup>A<sub>1</sub></sup> (C≡O)		v <sup>B<sub>1</sub></sup> (C≡O)		v <sup>E</sup> (C≡O)
2.	v <sup>A<sub>1</sub></sup> (W≡C)				
3.	v <sup>A<sub>1</sub></sup> (W-C)		v <sup>B<sub>1</sub></sup> (W-C)		v <sup>E</sup> (W-C)
4.	v <sup>A<sub>1</sub></sup> (W-X)				
5.	δ <sup>A<sub>1</sub></sup> <sub>op</sub> (W-C-O)*)		δ <sup>B<sub>1</sub></sup> <sub>op</sub> (W-C-O)*)		δ <sup>E</sup> <sub>op</sub> (W-C-O)*)
6.		δ <sup>A<sub>2</sub></sup> <sub>ip</sub> (W-C-O)*)		δ <sup>B<sub>2</sub></sup> <sub>ip</sub> (W-C-O)*)	δ <sup>E</sup> <sub>ip</sub> (W-C-O)*)
7.				δ <sup>B<sub>2</sub></sup> (C-W-C)	δ <sup>E</sup> (C-W-C)
8.	$\begin{cases} \delta^{\text{A}_1}(\text{C-W}\equiv\text{C}) \\ -\delta^{\text{A}_1}(\text{C-W-X}) \end{cases}$		$\begin{cases} \delta^{\text{B}_1}(\text{C-W}\equiv\text{C}) \\ -\delta^{\text{B}_1}(\text{C-W-X}) \end{cases}$		$\begin{cases} \delta^{\text{E}}(\text{C-W}\equiv\text{C}) \\ \delta^{\text{E}}(\text{C-W-X}) \end{cases}$
9.	v <sup>A<sub>1</sub></sup> (C-CH <sub>3</sub> )				δ <sup>E</sup> (W≡C-C)

Teil b: CH<sub>3</sub> (lokale Symmetrie C<sub>3v</sub>)

	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	E
1.	v <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )		v <sub>d</sub> (CH <sub>3</sub> )
2.	δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )		δ <sub>d</sub> (CH <sub>3</sub> )
3.			ρ <sub>d</sub> (CH <sub>3</sub> )
Verknüpfung von a und b (C <sub>4v</sub> + C <sub>3v</sub> )			
			τ(CH <sub>3</sub> )

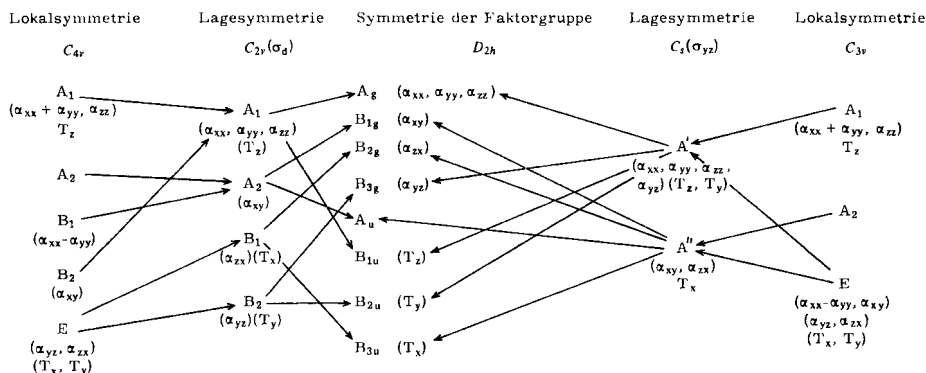
\*) ip = in plane, op = out of plane.

Die Gesamtzahl und die Rassenzugehörigkeit (Tab. 1) der einzelnen Fundamentalschwingungen jeder dieser Gruppierungen (a) und (b) ergibt sich aus der Gruppentheorie zu

$$\begin{array}{l} \Gamma_{\text{vib}}^{(\text{a})} \quad 7\text{A}_1 + 1\text{A}_2 + 4\text{B}_1 + 2\text{B}_2 + 8\text{E} \\ \quad \quad \quad (\text{IR, Ra}) \quad \quad \quad (\text{Ra}) \quad \quad (\text{Ra}) \quad \quad (\text{IR, Ra}) \\ \Gamma_{\text{vib}}^{(\text{b})} \quad 2\text{A}_1 + 3\text{E} \\ \quad \quad \quad (\text{IR, Ra}) \end{array}$$

Die Verknüpfung der beiden Untereinheiten führt weiterhin zu einer theoretisch inaktiven Torsionsschwingung mit A<sub>2</sub>-Symmetrie, infolge der Drehung der Gruppen CH<sub>3</sub> und W(CO)<sub>4</sub> um die Molekülachse.

Die Auswertung der im kristallinen Zustand aufgenommenen Ramanspektren der vier angeführten Verbindungen muß unter Berücksichtigung folgender Ergebnisse durchgeführt werden: **3** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe D<sub>2h</sub><sup>17</sup>. Als Lage-symmetrie ergibt sich hierbei C<sub>2v</sub>. Die Aktivität der einzelnen Absorptionsbanden läßt sich dem Korrelationsdiagramm in Tab. 2 entnehmen.

Tab. 2. Korrelationsdiagramm von  $\text{trans-I}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CCH}_3$  (3)Teil a:  $\text{I}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}$ Teil b:  $\text{CH}_3$ 

Die Verbindungen **1** und **2** kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe  $D_2^4$ . Bei diesen Komplexen findet man für die Moleküle keine Lagesymmetrie mehr. Man beobachtet, daß alle zweifach entarteten Frequenzen in diesem Fall nicht mehr entartet sind und daß alle Frequenzen theoretisch sowohl IR- als auch Raman-aktiv werden.

## Experimentelle Ergebnisse und Zuordnung der Banden

Die untersuchten Verbindungen wurden nach den entsprechenden Literaturangaben<sup>3,4)</sup> dargestellt.

Ein Vergleich der Kristallstrukturen von **1–3** zeigt, daß Verbindung **3** am günstigsten für eine Polarisationsmessung wäre, da hier die  $\text{X}-\text{W}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ -Achse parallel zu einer Kristallachse ist. Doch konnten bisher noch keine Kristalle von entsprechender Größe gezüchtet werden.

Dagegen erwiesen sich die isotypen Chloro- und Bromokomplexe als weit weniger geeignet für derartige Untersuchungen, da die Moleküle in bezug auf die Gitterachsen  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  um etwa  $45^\circ$  geneigt erscheinen. Es entstehen dabei Anordnungen, in denen die einzelnen entsprechenden Moleküle aufeinander senkrecht stehen<sup>1,5)</sup>.

Für die Verbindung **3** stellt das Schema in Tab. 2 ein eindeutiges Korrelationsdiagramm dar, im Fall der Komplexe **1** und **2** vermag es nur eine Näherung zu liefern. Diese Tatsache legt den Schluß nahe, daß sich **1** und **2** einerseits bei Polarisationsmessungen weniger ideal verhalten werden als **3** und daß sie andererseits nicht mehr streng den Auswahlregeln gehorchen werden.

Dennoch erweisen sich die erhaltenen Polarisationspektren als klar genug, um anhand einiger intensiver Banden Rückschlüsse auf die Schwingungen der Symmetrie  $A_1$  zu ermöglichen.

## 1. Ramanspektren

Die Ramanspektren der Verbindungen  $\text{trans-I}(\text{CO})_4\text{WCCH}_3$  (**3**) und  $\text{trans-Cl}(\text{CO})_4\text{WCCH}_3$  (**1**) stimmen nahezu überein (Abb. 1 und 2). Aus Abb. 2 läßt sich zugleich der Einfluß der Polarisation auf die wichtigsten Absorptionsbanden im monokristallinen Zustand entnehmen. Die Abbildungen 3 und 4 zeigen die Polarisationspektren der Verbindungen **1** und **2a** in Lösung (in Methylenchlorid). Bei Durchführung der Messungen

erwies es sich als vorteilhaft, stets frisch dargestellte Verbindungen zu verwenden, um Störbanden zu vermeiden. Bei einigen etwas älteren Proben fanden wir drei zusätzliche Banden bei 820, 1165 und  $2074\text{ cm}^{-1}$ , die auf eine Veränderung der Probe hindeuten.

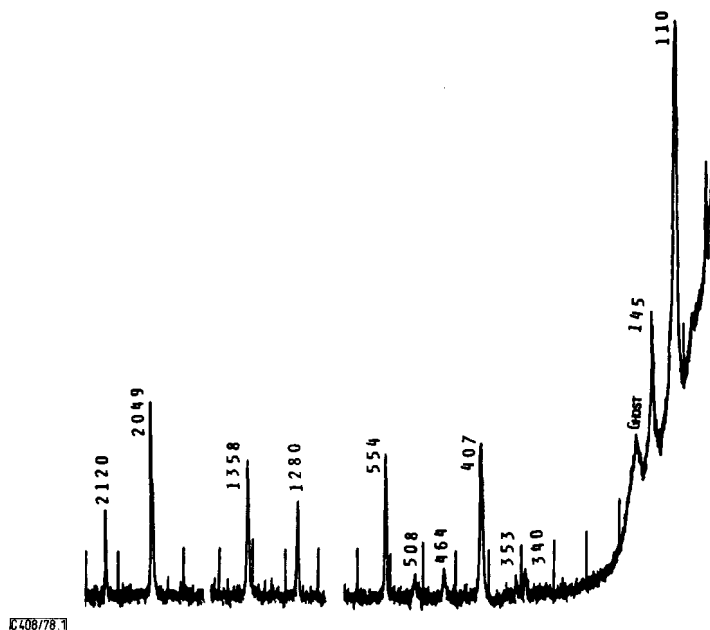


Abb. 1. Ramanspektrum von  $\text{I}(\text{CO})_4\text{WCCH}_3$  (3) (polykristallin). Auflösung  $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ , Zeitfaktor 0.5 s, He-Ne-Laser  $\approx 40\text{ mW}$ ,  $T = -196^\circ\text{C}$

Die letztgenannte Schwingung entspricht genau der Frequenz, welche man bei Anwendung der Cotton-Kraihanzel-Beziehung<sup>6)</sup> auf die IR- $\nu\text{CO}$ -Absorptionen für die  $B_1$ -Bande findet. Im allgemeinen kann man aber davon ausgehen, daß die Schwingung der Rasse  $B_1$  wesentlich intensiver ist als die erwähnte Absorptionsbande.

Das Spektrum der Verbindung 3 unterscheidet sich etwas von denjenigen der Komplexe 1 und 2. So zeigt 3 weder eine Aufspaltung der Banden bei 464 und  $1358\text{ cm}^{-1}$ , noch erkennt man eine solche bei  $2049\text{ cm}^{-1}$ . Dies läßt sich auf die unterschiedliche Anordnung der Moleküle im Kristallgitter zurückführen.

## 2. Zuordnung der Banden

Die Zuordnung der Banden erfolgte auf Grund der Polarisationspektren der Verbindungen und ihrer deuterierten Spezies, der Ergebnisse einer Normalkoordinatenanalyse und verschiedener, in der Literatur veröffentlichter Arbeiten<sup>7-11)</sup>.

Im Bereich um  $2000\text{ cm}^{-1}$ , wo im Ramanspektrum die drei Carbonylschwingungen erwartet werden sollten, traten nur zwei auf. Die Bande bei  $2130\text{ cm}^{-1}$ <sup>12)</sup> (Abb. 2, 3, 4a, 4a'), die der Rasse  $A_1$  angehört, entspricht der  $\nu^{A_1}(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingung (Tab. 1). Die andere intensive Bande bei  $2054\text{ cm}^{-1}$ , die depolarisiert und im Lösungsspektrum nach  $2065\text{ cm}^{-1}$  verschoben ist, läßt sich sowohl einer Schwingung der Rasse  $B_1$  als auch einer Frequenz der Rasse E zuordnen.

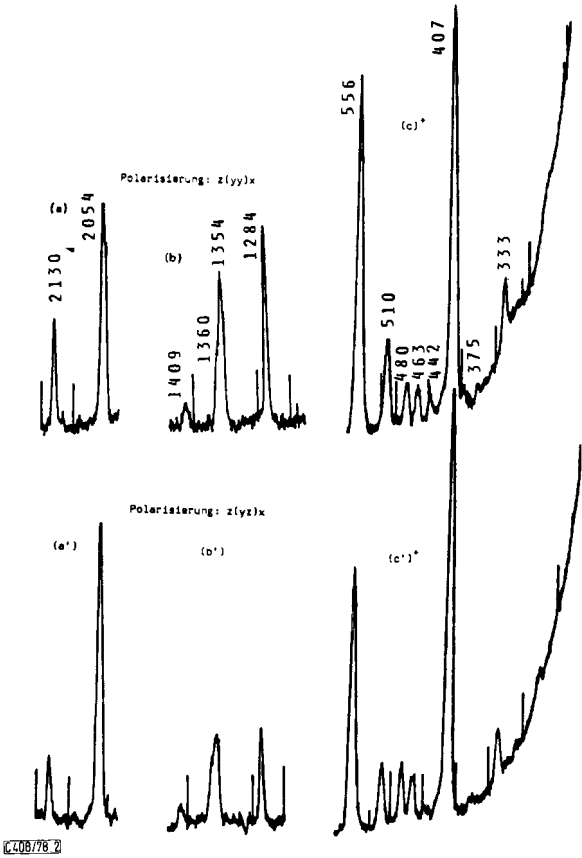


Abb. 2. Polarisations-Ramanspektrum eines Einkristalls von  $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CCH}_3$  (1). Auflösung  $\pm 6\text{ cm}^{-1}$ , Zeitfaktor 0.5 s, He-Ne-Laser  $\approx 40\text{ mW}$ ,  $T = -196^\circ\text{C}$  (Der Unterschied in der Intensität von c und c' gegenüber den übrigen Spektren beruht auf einer Neuorientierung des Kristalls und hat somit keine Bedeutung.)

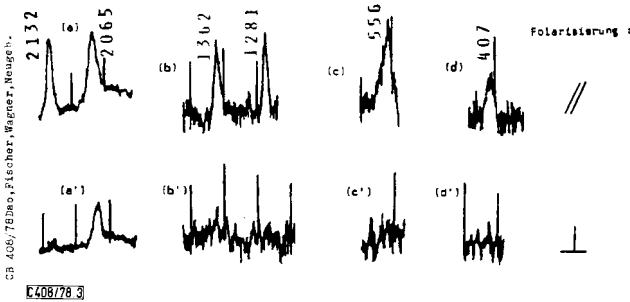


Abb. 3. Ramanspektrum von  $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WCCH}_3$  (1) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Auflösung  $6\text{ cm}^{-1}$  (Die Spektren a und a' wurden mit halber Intensität im Vergleich zu b, c und d aufgezeichnet.)

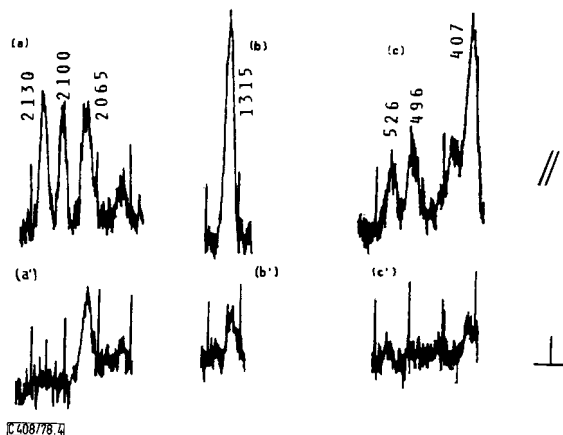


Abb. 4. Ramanspektrum von  $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCCD}_3$  (**2a**) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Auflösung  $6\text{ cm}^{-1}$

Auf Grund ihrer hohen Intensität ordnen wir sie jedoch der  $B_1$ -Schwingung zu. Außerdem unterscheidet sie sich in der Lage hinreichend von der IR-aktiven E-Schwingung, die bei  $2041\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird <sup>7)</sup>.

Die Carbonylschwingung  $\nu^E(\text{C}\equiv\text{O})$  tritt bei den vorliegenden Verbindungen im Raman-spektrum also nicht in Erscheinung, im Gegensatz zu Carbonyl-nitrosyl-halogenid-Komplexen von Molybdän und Wolfram <sup>8)</sup>. Hier findet man drei definierte Absorptionen im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich:  $\nu^{A_1} = 2145$ ,  $\nu^{B_1} = 2082$ ,  $\nu^E = 2069\text{ cm}^{-1}$  für  $\text{W}(\text{CO})_4(\text{NO})\text{Cl}$ . Wie berichtet, konnte beim Komplex **1** die  $\nu^{B_1}(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingung als Doppelbande beobachtet werden. Dieser Sachverhalt ließe sich zwar auch mit der  $\nu^E(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingung erklären, aber da die Verbindung **3** selbst bei einer Auflösung von  $\pm 2\text{ cm}^{-1}$  keine Tendenz zu einer ähnlichen Bandenverdoppelung zeigt, halten wir diese Annahme für unwahrscheinlich. Ferner findet man bei den Komplexen **1** und **2** noch zwei zusätzliche, schwächere Banden bei  $2025$  und  $2004\text{ cm}^{-1}$ , die auch im IR-Spektrum erscheinen. Ihr Auftreten steht in Zusammenhang mit den verwendeten Lösungsmitteln, da man sie nur bei unpolaren, nicht aber bei polaren Solventien <sup>9)</sup> beobachtet. Sie treten nur in den *trans*-Chloro- und *trans*-Bromo-Carbinkomplexen, nicht dagegen in der *trans*-Iodo-Verbindung auf. Auf Grund dieser Tatsachen dürfen diese Banden nicht mit einer  $^{13}\text{C}\equiv\text{O}$ -Stretschwingung in Verbindung gebracht werden, die ebenfalls in diesem Bereich auftreten könnte <sup>10)</sup>. Allerdings haben wir bis jetzt noch keine befriedigende Erklärung für diese beiden Banden gefunden.

Weiterhin zeigt das Ramanspektrum von *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCCD}_3$  (**2a**) zwei zusätzliche Banden im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich bei  $2196$  und  $2088\text{ cm}^{-1}$ . Diese entsprechen den Valenzschwingungen  $\nu_d(\text{CD}_3)$  und  $\nu_s(\text{CD}_3)$  <sup>11)</sup>.

Im Bereich zwischen  $1500$  und  $900\text{ cm}^{-1}$  zeigen die Verbindungen **1–3** deutlich drei Banden: Zwei intensive liegen bei  $1354$  sowie  $1284\text{ cm}^{-1}$ , eine schwächere bei  $1409\text{ cm}^{-1}$ . Da letztere auch in den IR-Spektren bei  $1400\text{ cm}^{-1}$  auftritt, kann man sie eindeutig der  $\delta_d(\text{CH}_3)$ -Schwingung zuordnen <sup>11)</sup>. Ihr Absinken auf  $1022\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum der deuterierten Verbindung **2a** stützt diese Interpretation. Dagegen gestaltet sich die Zu-

ordnung der beiden starken Banden schwieriger. Wie aus den Polarisierungsspektren hervorgeht, gehören sie beide der Symmetrie  $A_1$  an. Darum könnte man a priori sagen, daß die Ramanbande bei  $1354\text{ cm}^{-1}$  der  $\delta_s(\text{CH}_3)$ -Schwingung entspräche, während das Signal bei  $1284\text{ cm}^{-1}$  der  $\nu^{A_1}(\text{W}\equiv\text{C})$ -Schwingung zuzuordnen wäre. Jedoch zeigt das Spektrum von **2a** in diesem Bereich nur eine einzige Bande bei  $1315\text{ cm}^{-1}$ , was uns dazu veranlaßt hat, diese der  $\nu^{A_1}(\text{W}\equiv\text{C})$ -Schwingung zuzuordnen. Tatsächlich sollte die symmetrische Deformationsschwingung der Methylgruppe infolge der Deuterierung in den Bereich um  $1100\text{ cm}^{-1}$  verschoben sein. Diese Schwingungsbande konnten wir in unseren Spektren jedoch nicht beobachten. Die Valenzschwingung der Wolfram-Kohlenstoff-Dreifachbindung sollte der Valenzschwingung der Wolfram-Stickstoff-Dreifachbindung der Komplexe  $\text{Cl}_4\text{WNC}_2\text{Cl}_5$  und  $\text{Cl}_3\text{CCN}(\text{Cl})_4\text{WNC}_2\text{Cl}_5$  (bei  $1286\text{ cm}^{-1}$ )<sup>13)</sup> vergleichbar sein. Auf Grund dessen nehmen wir an, daß bei den nichtdeutierten Verbindungen „Fermiresonanz“ zwischen zwei Grundschnwingungen auftritt<sup>14, 15)</sup>. Man könnte die beiden Banden als gemischte  $\delta_s(\text{CH}_3)$ - und  $\nu^{A_1}(\text{W}\equiv\text{C})$ -Schwingungen ansehen.

Die sehr schwache Bande von **1** bei  $988\text{ cm}^{-1}$  läßt sich der stark nach niedrigeren Wellenzahlen verschobenen  $\rho_d(\text{CH}_3)$ -Schwingung zuordnen. Bei der deuterierten Verbindung **2a** konnte sie nicht beobachtet werden.

Unterhalb  $900\text{ cm}^{-1}$  wurden folgende Ramanbanden gefunden: Eine starke Bande bei  $554$  für **2** (Tab. 3), die im analogen deuterierten Komplex **2a** nach  $529\text{ cm}^{-1}$  verschoben ist. Sie wird der Valenzschwingung  $\nu^{A_1}(\text{C}-\text{CH}_3)$  (Rasse  $A_1$ ) zugeordnet. Da diese Bande an 2-Butin bei ungefähr  $725\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird<sup>16)</sup>, nehmen wir an, daß die starke Verschiebung nach tieferen Frequenzen in unserem Falle durch eine starke Kopplung mit der  $\text{W}\equiv\text{C}$ -Schwingung hervorgerufen wird. Eine Normalkoordinatenanalyse bestätigt dies<sup>17)</sup>.

Im Bereich der  $\text{W}-\text{C}$ -Valenz- und der  $\text{W}-\text{C}-\text{O}$ -Deformationsschwingungen, zwischen  $700$  und  $300\text{ cm}^{-1}$ <sup>18-21)</sup>, sollte man acht Banden erwarten. Hier ist aber bei Schwingungen gleicher Rasse mit starken Kopplungen zu rechnen. Deshalb lassen sich nur die Rassen der beobachteten Banden eindeutig bestimmen. Die Zuordnung zu den einzelnen Fundamentalschwingungen kann erst durch eine Normalkoordinatenanalyse erfolgen. Im Ramanspektrum von **3** beobachten wir fünf Banden, jeweils sechs Banden für **1** und **2**. Die starke Bande bei  $407\text{ cm}^{-1}$ , deren Polarisationsgrad in Lösung schwer abzuschätzen ist, scheint auf Grund des Einkristall-Polarisationsspektrums nicht der Rasse  $A_1$  anzugehören. Ihre Intensität und ihr Fehlen im IR-Spektrum weisen auf die Rasse  $B_1$  hin. Sie entspräche somit der  $\nu^{B_1}(\text{W}-\text{C})$ -Schwingung.

Die schwache Bande bei  $333\text{ cm}^{-1}$ , der ein starkes Signal im IR-Spektrum bei  $312\text{ cm}^{-1}$  entspricht, läßt sich der entarteten  $\nu^E(\text{W}-\text{C})$ -Schwingung zuordnen, die bei Carbenkomplexen bei  $376\text{ cm}^{-1}$  in Erscheinung tritt<sup>22)</sup>. Die geringe Intensität erschwert die Abschätzung ihres Polarisationsgrades sogar im monokristallinen Zustand.

Die  $\nu^{A_1}(\text{W}-\text{C})$ -Schwingung sollte im IR- schwach, im Ramanspektrum dagegen intensiv sein. Im Falle der Verbindung **1** findet man eine Bande bei  $442\text{ cm}^{-1}$ , die allerdings nur geringe Intensität aufweist. Wie man jedoch aus Abb. 2 entnehmen kann, gehört sie der Rasse  $A_1$  an und könnte somit der gesuchten  $\nu^{A_1}(\text{W}-\text{C})$ -Schwingung entsprechen.

Eine weitere schwache Bande bei  $353\text{ cm}^{-1}$  in **3**, die im IR-Spektrum ebenfalls in Form einer schwachen Absorption auftritt, läßt sich derzeit noch nicht mit Sicherheit zuordnen.

Die restlichen drei Ramansignale entsprechen den verschiedenen (W–C–O)-Deformationsschwingungen. Die Bande bei  $510\text{ cm}^{-1}$  in **1**, die im IR-Spektrum bei  $500\text{ cm}^{-1}$  als starke Absorption erscheint, läßt sich der  $\delta_{\text{op}}^{\text{A}_1}$  (W–C–O)-Schwingung zuordnen. Ihre Lage stimmt mit der an Wolframkomplexen des Typs  $\text{W}(\text{CO})_5\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ )<sup>21)</sup> beobachteten Bande bei  $505\text{ cm}^{-1}$  überein, die jedoch bisher nicht zugeordnet wurde. Bei den Mangankomplexen des Typs  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ <sup>23)</sup> wurde die entsprechende  $\delta_{\text{op}}^{\text{A}_1}$  (Mn–C–O)-Schwingung um  $470\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die beiden restlichen Banden des Komplexes **1** scheinen von einer Verdoppelung der Ramanbande herzurühren, die **3** bei  $464\text{ cm}^{-1}$  aufweist. Im IR-Spektrum findet man sie als Schulter bei  $475\text{ cm}^{-1}$ . Wir nehmen deshalb an, daß sie einer doppelt entarteten Schwingung angehören, zumal die Polarisierung der Bande bei  $480\text{ cm}^{-1}$  beweist, daß sie keinesfalls der Rasse  $\text{A}_1$  angehört. Das andere starke IR-Signal bei  $540\text{ cm}^{-1}$  ließe sich prinzipiell so deuten, daß es der Ramanabsorption bei  $556\text{ cm}^{-1}$  entspräche, welche bereits der  $\nu_s^{\text{A}_1}$  (C–CH<sub>3</sub>)-Schwingung zugeordnet wurde. Da sie jedoch in der deuterierten Verbindung **2a** nicht verschoben ist, rührt sie wohl eher von den Carbonylgruppen her. Auf Grund ihrer hohen Intensität im IR-Spektrum ordnen wir sie der  $\delta^{\text{E}}$  (W–C–O)-Schwingung zu. Doch ist es sehr schwierig, zwischen diesen beiden Schwingungsarten zu unterscheiden, und wir nehmen an, daß sie miteinander gekoppelt sind.

Unterhalb  $300\text{ cm}^{-1}$  treten Wolfram-Halogen-, (C–M–C)-Deformations- und eventuelle Gitterschwingungen auf. Die W–X-Frequenzen sind bereits aus den IR-Spektren bekannt<sup>7)</sup>. Man findet sie für **1**, **2** und **3** bei 270, 186 bzw.  $144\text{ cm}^{-1}$ . Im Ramanspektrum sind sie nur bei den Komplexen **1** und **3** klar erkennbar. Sie treten dort bei  $271\text{ cm}^{-1}$  und  $145\text{ cm}^{-1}$  auf. Was den Komplex **2** betrifft, so konnte die gesuchte Bande infolge eines „Ghost“-Signals des Geräts bei  $175\text{ cm}^{-1}$  nicht gefunden werden. Alle diese Schwingungsbanden liegen bei den besprochenen Verbindungen bei etwas höheren Wellenzahlen als die korrespondierenden Werte der  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ -Komplexe<sup>23)</sup> und der  $\text{W}(\text{CO})_5\text{X}^-$ -Komplexe<sup>21)</sup>. Zum Vergleich seien hier die Frequenzen für Verbindungen des Typs  $\text{W}(\text{CO})_5\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) angegeben: 258, 163,  $139\text{ cm}^{-1}$ .

Die Schwingungsbanden, die unterhalb von  $150\text{ cm}^{-1}$  auftreten, entsprechen den (C–M–C)-Deformationsschwingungen. Wir wollen hier jedoch auf eine exakte Zuordnung verzichten, weil zum einen genauere IR-Daten fehlen, zum anderen keine Polarisierungseffekte im kristallinen Zustand beobachtet werden konnten und weil schließlich Kopplungen mit anderen Schwingungen auftreten können. Immerhin kann aber gesagt werden, daß einige der beobachteten Frequenzen sehr nahe bei denen liegen, die man im Falle der  $\text{W}(\text{CO})_5\text{X}^-$ -Verbindungen gefunden hat.

Tab. 3 faßt die IR- und Raman-Daten sowie ihre Zuordnungen zusammen.

## Diskussion

Um die Zuordnung einiger Banden, insbesondere der Wolfram-Carbin-Schwingung, zu erhärten, führten wir eine Normalkoordinatenanalyse durch.

Dazu wurden die Symmetriekoordinaten ohne Redundanz für den Molekülteil  $\text{X}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}$  nach unserer eigenen Methode aufgestellt<sup>24)</sup>, während wir, was die CH<sub>3</sub>-Gruppe betraf, diejenige von *Shimanouchi*<sup>16)</sup> benutzten. Das verwendete Programm stammt von *Schachtschneider*<sup>25)</sup>. Wir gingen bei unseren Berechnungen von Kraftkonstanten aus, die in der Literatur beschrieben sind: Für die  $\text{W}(\text{CO})_4$ -Einheit verwendeten



Tabelle 3. IR- und Raman-Daten und deren Zuordnung

1		2		3		2a		Zuordnung
Raman krist.	Pol.	Raman Lösung	IR (KBr)	Raman krist.	IR (KBr)	Raman krist.	Raman Lösung	
2130 m	A <sub>1</sub>	2132 p	2120 sh	2130 s	2119 m	2120 w	2120 p	$\nu^d(\text{CD}_3)$
$\left. \begin{matrix} 2054 \\ 2048 \end{matrix} \right\} \text{vs}$	B <sub>1</sub>	2065 d		2054 vs		2135 m	2100 p	$\nu^{A_1}(\text{C}\equiv\text{O})$
			2040 vs, lg		2020 s, lg	2088 m	2065 d	$\nu^d(\text{CD}_3)$
2025 w				2031 vw		2048 s		$\nu^{B_1}(\text{C}\equiv\text{O})$
2004 w				2006 w				$\nu^F(\text{C}\equiv\text{O})$
1409 w			1400 w	1406	1396 m			
$\left. \begin{matrix} 1360 \\ 1354 \end{matrix} \right\} \text{sh}$	A <sub>1</sub>	1362 p	1355 m	$\left. \begin{matrix} 1354 \\ 1347 \end{matrix} \right\} \text{s}$	1352 s	1315 vs	1315 p	$\delta^{as}(\text{CH}_3)$
$\left. \begin{matrix} 1354 \\ 1284 \end{matrix} \right\} \text{s}$	A <sub>1</sub>	1281 p	1273 m	1284 s	1274 s			$\left\{ \begin{matrix} \delta^s(\text{CH}_3) \\ \nu^{A_1}(\text{W}\equiv\text{C}) \end{matrix} \right\}$
988 w			990 w	983 w	995 w, sh	1022 w		$\delta^s(\text{CD}_3)$
					975 m			$\rho^d(\text{CH}_3)_1, (\text{CD}_3)$
			572 w		580 w			
556 s	A <sub>1</sub>	556 p		554 s	554 s	529 m	526 p	$\nu^s_{A_1}[\text{C}-\text{CH}_3(\text{D}_3)]$
			540 s		540 s			$\delta^F(\text{W}-\text{C}-\text{O})$
					580 w			
					970 m			
					1008 s			
					888 m			
					818 m			
					520 s			
					540 s			

Tab. 3 (Fortsetzung)

1		2		3		2a		Zuordnung
Raman krist.	Pol. Lösung	IR (KBr)	Raman krist.	IR (KBr)	Raman krist.	Raman Lösung	IR (KBr)	
510 w	A <sub>1</sub>	500 s	505 w	500 s	492 m	496 p	490 s	$\delta^{A_1}(\text{W}-\text{C}-\text{O})$ $\delta^E(\text{W}-\text{C}-\text{O})$
480 w		475 sh	474 w					
463 w			462 w					
442 w	A <sub>1</sub>		440 vw		440	440 p		$\nu^{A_1}(\text{W}-\text{C})$
407 vs	407		407 vs		410 s	407		$\nu^{B_1}(\text{W}-\text{C})$
375 vw		365 w	375 vw	360 sh	353 w	355 w	345 sh	
333 w		312 s	334	320 s	340 w	333 w	$\left\{ \begin{array}{l} 328 \text{ sh} \\ 315 \text{ s} \end{array} \right.$	$\gamma^E(\text{W}-\text{C})$ $\nu^{A_1}(\text{W}-\text{Cl})$ $\nu^{A_1}(\text{W}-\text{I})$
271 w								
110 vs			110 sh					$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \delta(\text{C}-\text{M}-\text{C})$
93 w			99 s					
85 w				145 m				
82 w				110 vs		100 w		
						61 s		

vs = sehr stark, s = stark, sh = Schulter, w = schwach, vw = sehr schwach, lg = breit.

wir die Werte von *Johnson et al.*<sup>26)</sup> und *Jones*<sup>27)</sup>, sofern wir nicht nach der Cotton-Kraihanzel-Näherung<sup>6)</sup> verfahren. Weiterhin wurden für die C–CH<sub>3</sub>-Gruppierung die von *Herzberg*<sup>28)</sup> angegebenen Kraftkonstanten übernommen.

Im augenblicklichen Stand unserer Untersuchungen konnten die Werte nur für einige wichtige Kraftkonstanten verfeinert werden. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die Verfeinerung aller Kraftkonstanten würde geringfügige Abweichungen ergeben, doch sind bereits einige wichtige Schlußfolgerungen zulässig.

Tab. 4. Die wichtigsten Kraftkonstanten in Nm<sup>-1</sup> von X(CO)<sub>4</sub>WCCCH<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I)

$k_1(\text{W}\equiv\text{C}) = 740$ in Nm <sup>-1</sup>	$k_2(\text{C}-\text{CH}_3) = 421$	$k_{12}(\text{W}\equiv\text{C}, \text{C}-\text{C}) = 47$
$k_3(\text{W}-\text{Cl}) = 135$ in Nm <sup>-1</sup>	$k_3(\text{W}-\text{Br}) = 120$	$k_3(\text{W}-\text{I}) = 103$
$k_4(\text{C}\equiv\text{O}) = 1660$ in Nm <sup>-1</sup>	$k_c(\text{C}\equiv\text{O}, \text{C}\equiv\text{O}) = 20$	$k_t(\text{C}\equiv\text{O}, \text{C}\equiv\text{O}) = 40$

Die Kraftkonstante der Wolfram-Carbinkohlenstoff-Bindung beträgt ca. 740 Nm<sup>-1</sup>. Dieser relativ hohe Wert ist mit der aus anderen Befunden zu folgernden Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindung im Einklang. Zum Vergleich: Die Kraftkonstante der W–C-Bindung in W(CO)<sub>6</sub> beträgt 236 Nm<sup>-1</sup><sup>29)</sup>, diejenige der W–O-Bindung in WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> liegt bei 643 Nm<sup>-1</sup><sup>30)</sup>.

Ferner kann man erkennen, daß eine starke Kopplung zwischen den Schwingungen  $\nu^{A_1}(\text{W}\equiv\text{C})$ ,  $\nu^{A_1}(\text{C}-\text{CH}_3)$  und  $\delta^{A_1}(\text{CH}_3)$  besteht. Im Falle des Komplexes **2** beträgt der Anteil der drei Schwingungsarten am Vektor der Normalschwingung bei 1319 cm<sup>-1</sup> 0.27, 0.33 und 0.22. Bei Verbindung **2a** sieht die Verteilung dagegen so aus: 0.27, 0.37 und 0.34. Was nun die Schwingungsbande bei 573 cm<sup>-1</sup> (im deuterierten Komplex bei 531 cm<sup>-1</sup>) betrifft, so koppeln vor allem die  $\nu^{A_1}(\text{W}\equiv\text{C})$ - und die  $\nu^{A_1}(\text{C}-\text{CH}_3)$ -Schwingung miteinander. Der Beitrag dieser beiden Schwingungen zur entsprechenden Gesamtschwingung beträgt 0.10 bzw. 0.14. (Im Fall von **2a** sind die analogen Werte 0.09 und 0.13.)

Es erscheint uns von Interesse, noch einmal auf die „Fermiresonanz“ zurückzukommen, die wir im Falle der nichtdeuterierten Komplexe zur Erklärung der beiden Banden bei 1354 und 1284 cm<sup>-1</sup> angeführt haben. Fermiresonanz tritt vor allem bei Wechselwirkungen zwischen Grundschrwingungen und Kombinations- oder harmonischen Schwingungen auf. Damit nun eine solche Wechselwirkung auch zwischen zwei Grundschrwingungen erfolgen kann<sup>15, 31)</sup>, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: a) eine der Banden muß ursprünglich eine große, die andere hingegen eine geringere Intensität aufweisen und b) beide Schwingungen müssen stark gekoppelt sein. Daß b) tatsächlich erfüllt ist, ergibt sich aus der Lage der in Tab. 3 zusammengestellten einzelnen Schwingungen und aus der vorangegangenen Diskussion der Zuordnung. Was nun die erste Voraussetzung, den Unterschied in den Intensitäten, betrifft, so kann man zunächst einmal feststellen, daß die Absorptionsbande der symmetrischen Deformationsschwingung  $\delta_s(\text{CH}_3)$ , die im IR-Spektrum um 1380 cm<sup>-1</sup> auftritt, dort meist nur von geringer Intensität ist, obwohl sie zu den erlaubten Banden zählt<sup>11)</sup>. Andererseits haben wir aber eine Verstärkung dieser Bande im IR beobachtet. Im Ramanspektrum erscheint dagegen die W≡C-Schwingung der homologen Phenylcarbinkomplexe<sup>32)</sup> außerordentlich intensiv. Diese Bande ist etwa zehnmal intensiver als die starken Absorptionsbanden der C–O-Valenzschwingungen, während die  $\delta_s(\text{CH}_3)$ -Schwingung in der Regel nur von mittlerer Intensität ist. Dagegen gleichen sich die Intensitäten der beiden Banden im Falle der Methylcarbin-

Komplexe aus, so daß beide weniger stark sind als die Banden der C—O-Valenzschwingungen. In Verbindung **2a**, wo dieser Resonanzeffekt an Bedeutung verliert, tritt die  $\nu^{A_1}(W\equiv C)$ -Schwingung dagegen wieder als intensivste Bande des Spektrums in Erscheinung.

Genaue Angaben über das Kraftfeld von Molekülen dieser Art sowie analoger Carbinkomplexe werden in einer späteren Arbeit dargelegt. Hierin sollen auch die Donor-Akzeptor-Eigenschaften der Carbinliganden im Vergleich zu anderen Liganden diskutiert werden.

Herrn Professor Dr. C. G. Kreiter, Universität Kaiserslautern, Dr. B. Lippert und Dr. H. Fischer vom Institut sind wir für wertvolle Diskussionen zu besonderem Dank verpflichtet. N.Q.D. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein wertvolles Stipendium.

## Experimenteller Teil

Die Raman-Messungen erfolgten an einem Spektrometer des Typs Coderg PH 1. Da ein Argonlaser, der bei einer Wellenlänge von 488.0 nm arbeitet, die Proben sofort zerstörte, wurde stattdessen ein He-Ne-Laser mit einem Interferenzfilter benützt (Leistung etwa 40 mW).

Die Proben wurden in jedem Fall frisch abgefüllt; befanden sie sich im kristallinen Zustand, so wurden sie in einer Cryocirc-Coderg-Zelle bei  $-196^\circ\text{C}$  vermessen, während Proben in Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$  untersucht wurden. Die Polarisationsmessungen an Verbindung **1** erfolgten an einem Einkristall, der die Form eines Parallelepipeds mit den Dimensionen  $1.5 \times 0.4 \times 0.2$  mm hatte und in eine Kapillare eingeschmolzen war. Mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers konnte man nachprüfen, daß die verschiedenen Achsen senkrecht auf den Kristallflächen standen.

## Literatur

- <sup>1)</sup> XLVI. Mitteil.: E. O. Fischer, H. Holzfelder und F. R. Kreißl, Chem. Ber. **112**, 2177 (1979).
- <sup>2)</sup> E. O. Fischer und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **100**, 59 (1975).
- <sup>3)</sup> G. Huttner, A. Frank und E. O. Fischer, Isr. J. Chem. **15**, 133 (1976/77).
- <sup>4)</sup> E. O. Fischer, Nguyen Quy Dao und W. R. Wagner, Angew. Chem. **90**, 51 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 50 (1978).
- <sup>5)</sup> A. Frank, persönliche Mitteilung.
- <sup>6)</sup> F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).
- <sup>7)</sup> G. Kreis, Dissertation, Techn. Univ. München 1974.
- <sup>8)</sup> C. G. Barraclough, J. A. Bowden, R. Colton und C. J. Commons, Aust. J. Chem. **26**, 241 (1973).
- <sup>9)</sup> M. Schluge, persönliche Mitteilung.
- <sup>10)</sup> H. D. Kaesz, R. Bau, D. Hendrickson und J. M. Smith, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2844 (1967).
- <sup>11)</sup> T. Shimanouchi, Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated, Verbesserte Aufl., I, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. 1972, NSRDS-NBS 39.
- <sup>12)</sup> Im folgenden werden wir nur die Werte von Verbindung **1** diskutieren; die anderen Frequenzen ergeben sich dann durch einfachen Vergleich.
- <sup>13)</sup> M. B. G. Drew, K. C. Moss und N. Rolfe, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **7**, 1219 (1971).
- <sup>14)</sup> G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Bd. II, S. 215, D. van Nostrand, New York 1964.
- <sup>15)</sup> M. A. El-Sayed, J. Chem. Phys. **37**, 680 (1962).
- <sup>16)</sup> Siehe Literaturzitat <sup>11)</sup>, S. 9.
- <sup>17)</sup> E. O. Fischer und Nguyen Quy Dao, in Vorbereitung.
- <sup>18)</sup> H. Murata und K. Kawai, Bull. Chem. Soc. Jpn. **33**, 1008 (1960).
- <sup>19)</sup> L. H. Jones, J. Chem. Phys. **36**, 2375 (1962); Spectrochim. Acta **19**, 329 (1963).
- <sup>20)</sup> J. M. Smith und L. H. Jones, J. Mol. Spectrosc. **20**, 248 (1966).
- <sup>21)</sup> R. J. H. Clark und B. C. Crosse, J. Chem. Soc. A **1969**, 224.
- <sup>22)</sup> M. Y. Darensbourg und D. J. Darensbourg, Inorg. Chem. **9**, 32 (1970).
- <sup>23)</sup> I. S. Butler und H. K. Spindian, Can. J. Chem. **47**, 4117 (1969).

- <sup>24)</sup> E. O. Fischer und Nguyen Quy Dao, in Vorbereitung.
- <sup>25)</sup> J. H. Schachtschneider, Vibrational Analysis of Polyatomic Molecules, Shell Development Company, Calif., USA, Project Nr. 3145, Technical Report Nr. 57–65 (1965).
- <sup>26)</sup> J. R. Johnson, D. M. Duggan und W. M. Risen jr., Inorg. Chem. **14**, 1053 (1975).
- <sup>27)</sup> L. H. Jones, Inorganic Vibrational Spectroscopy, Bd. I, S. 141, Marcel Dekker, N. Y. 1971.
- <sup>28)</sup> Siehe Literaturzitat<sup>14)</sup>, S. 195.
- <sup>29)</sup> L. H. Jones, R. S. Mc Dowell und M. Goldblatt, Inorg. Chem. **8**, 2349 (1969).
- <sup>30)</sup> F. A. Cotton und R. M. Wing, Inorg. Chem. **4**, 867 (1965).
- <sup>31)</sup> D. J. Darensbourg und T. L. Brown, Inorg. Chem. **7**, 959 (1968).
- <sup>32)</sup> E. O. Fischer und Nguyen Quy Dao, Nouveau Journal de Chimie, in Vorbereitung.

[408/78]