

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, XLVII¹⁾

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⁻¹ und Raman-spektren im Bereich von 2200 bis 50 cm⁻¹ wurden von den Carbinkomplexen *trans*-Cl(CO)₄W≡C-CH₃ (**1**), *trans*-Br(CO)₄W≡C-CH₃ (**2**), *trans*-I(CO)₄W≡C-CH₃ (**3**) sowie der deuterierten Verbindung *trans*-Br(CO)₄W≡C-CD₃ (**2a**) untersucht und die Banden zugeordnet. Die Zuordnung konnte durch eine vorläufige Normalkoordinatenanalyse in wichtigen Punkten bestätigt werden.

Transition Metal Carbyne Complexes, XLVII¹⁾

IR and Raman Spectroscopic Investigations of *trans*-Halogenotetracarbonyl(methylcarbyne)tungsten Complexes

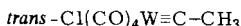
IR spectra in the range from 2200 to 300 cm⁻¹ and Raman spectra in the range of 2200 to 50 cm⁻¹ of the carbyne complexes *trans*-Cl(CO)₄W≡C-CH₃ (**1**), *trans*-Br(CO)₄W≡C-CH₃ (**2**), *trans*-I(CO)₄W≡C-CH₃ (**3**) and of the deuterated compound *trans*-Br(CO)₄W≡C-CD₃ (**2a**) have been investigated 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 Infrarotsorptionen im Carbonylbereich – bis jetzt nur wenig untersucht worden^{2,3)}. 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.

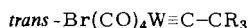
Im folgenden werden die Ergebnisse unserer IR- und Raman-spektroskopischen Messungen an den Verbindungen **1**–**3** und **2a** diskutiert.

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)₄W≡C-C-Teil (a) mit C_{4v}-Symmetrie und einer CR₃-Gruppe (b) mit lokaler C_{3v}-Symmetrie.

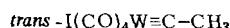


1

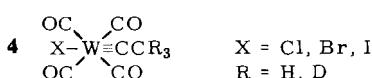


2 : R = H

2a: R = D



3



X = Cl, Br, I

R = H, D

Tab. 1. Symmetrierassen der verschiedenen Fundamentalschwingungen in $\text{trans}-\text{X}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CCR}_3$ -Komplexen (X = Cl, Br, I; R = H, D)

Teil a: $\text{X}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}$ (lokale Symmetrie C_{4v})

	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	E
1.	$v^{A_1}(\text{C}\equiv\text{O})$		$v^{B_1}(\text{C}\equiv\text{O})$		$v^E(\text{C}\equiv\text{O})$
2.	$v^{A_1}(\text{W}\equiv\text{C})$				
3.	$v^{A_1}(\text{W}-\text{C})$		$v^{B_1}(\text{W}-\text{C})$		$v^E(\text{W}-\text{C})$
4.	$v^{A_1}(\text{W}-\text{X})$				
5.	$\delta_{op}^{A_1}(\text{W}-\text{C}-\text{O})^*$		$\delta_{op}^{B_1}(\text{W}-\text{C}-\text{O})^*$		$\delta_{op}^E(\text{W}-\text{C}-\text{O})^*$
6.		$\delta_{ip}^{A_2}(\text{W}-\text{C}-\text{O})^*$		$\delta_{ip}^{B_2}(\text{W}-\text{C}-\text{O})^*$	$\delta_{ip}^E(\text{W}-\text{C}-\text{O})^*$
7.				$\delta^{B_2}(\text{C}-\text{W}-\text{C})$	$\delta^E(\text{C}-\text{W}-\text{C})$
8.	$\left\{ \begin{array}{l} \delta^{A_1}(\text{C}-\text{W}\equiv\text{C}) \\ -\delta^{A_1}(\text{C}-\text{W}-\text{X}) \end{array} \right.$		$\left\{ \begin{array}{l} \delta^{B_1}(\text{C}-\text{W}\equiv\text{C}) \\ -\delta^{B_1}(\text{C}-\text{W}-\text{X}) \end{array} \right.$		$\delta^E(\text{C}-\text{W}\equiv\text{C})$
9.	$v_s^{A_1}(\text{C}-\text{CH}_3)$				$\delta^E(\text{C}-\text{W}-\text{X})$
					$\delta^E(\text{W}\equiv\text{C}-\text{C})$

Teil b: CH_3 (lokale Symmetrie C_{3v})

	A ₁	A ₂	E
1.	$v_s(\text{CH}_3)$		$v_d(\text{CH}_3)$
2.	$\delta_s(\text{CH}_3)$		$\delta_d(\text{CH}_3)$
3.			$\rho_d(\text{CH}_3)$
Verknüpfung von a und b		$(C_{4v} + C_{3v})$	
		$\tau(\text{CH}_3)$	

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

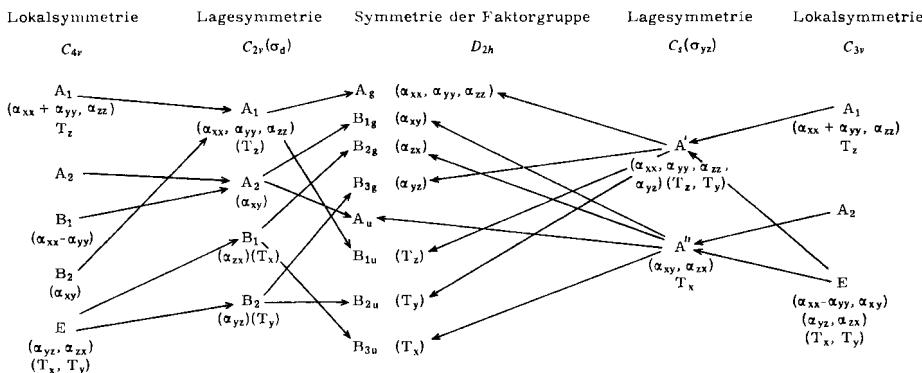
Die Gesamtzahl und die Rassenzugehörigkeit (Tab. 1) der einzelnen Fundamentalschwingungen jeder dieser Gruppierungen (a) und (b) ergibt sich aus der Gruppentheorie zu

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

$$\Gamma_{\text{vib}}^{(b)} 2\text{A}_1 + 3\text{E} \quad (\text{IR}, \text{Ra})$$

Die Verknüpfung der beiden Untereinheiten führt weiterhin zu einer theoretisch inaktiven Torsionsschwingung mit A_2 -Symmetrie, infolge der Drehung der Gruppen CH_3 und $\text{W}(\text{CO})_4$ um die Moleküllachse.

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_{2h}^{17} . Als Lagesymmetrie ergibt sich hierbei C_{2v} . Die Aktivität der einzelnen Absorptionsbanden läßt sich dem Korrelationsdiagramm in Tab. 2 entnehmen.

Tab. 2. Korrelationsdiagramm von $\text{trans-}\text{I}(\text{CO})_4\text{W} \equiv \text{CCH}_3$ (3)Teil a: $\text{I}(\text{CO})_4\text{W} \equiv \text{C}-\text{C}$ Teil b: 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^{3,4)} 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 Chlоро- 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° geneigt erscheinen. Es entstehen dabei Anordnungen, in denen die einzelnen entsprechenden Moleküle aufeinander senkrecht stehen^{1,5)}.

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 $\text{trans-}\text{I}(\text{CO})_4\text{WCCH}_3$ (**3**) und $\text{trans-}\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WCCH}_3$ (**1**) stimmen nahezu überein (Abb. 1 und 2). Aus Abb. 2 läßt sich zugleich der Einfluß der Polarisierung auf die wichtigsten Absorptionsbanden im monokristallinen Zustand entnehmen. Die Abbildungen 3 und 4 zeigen die Polarisationspektren der Verbindungen **1** und **2a** in Lösung (in Methylchlorid). 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 cm⁻¹, die auf eine Veränderung der Probe hindeuten.

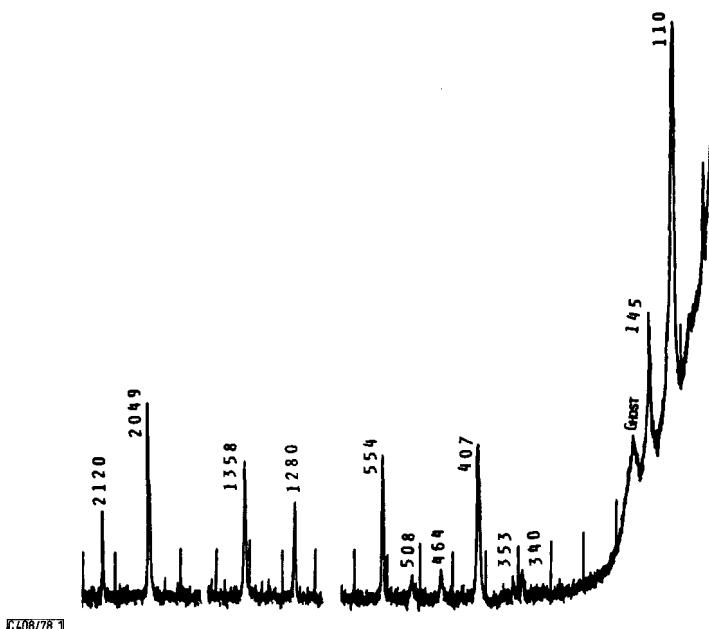


Abb. 1. Ramanspektrum von $\text{I}(\text{CO})_4\text{WCCH}_3$ (3) (polykristallin). Auflösung $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$, Zeitsfaktor 0.5 s, He-Ne-Laser $\approx 40 \text{ mW}$, $T = -196^\circ\text{C}$

Die letztgenannte Schwingung entspricht genau der Frequenz, welche man bei Anwendung der Cotton-Kraihanzel-Beziehung⁶⁾ auf die IR-vCO-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 cm⁻¹, noch erkennt man eine solche bei 2049 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 Polarisationsspektren der Verbindungen und ihrer deuterierten Spezies, der Ergebnisse einer Normalkoordinatenanalyse und verschiedener, in der Literatur veröffentlichter Arbeiten⁷⁻¹¹⁾.

Im Bereich um 2000 cm⁻¹, wo im Ramanspektrum die drei Carbonylschwingungen erwartet werden sollten, traten nur zwei auf. Die Bande bei 2130 cm⁻¹¹²⁾ (Abb. 2, 3, 4a, 4a'), die der Rasse A_1 angehört, entspricht der $\nu^{\text{A}_1}(\text{C} \equiv \text{O})$ -Schwingung (Tab. 1). Die andere intensive Bande bei 2054 cm⁻¹, die depolarisiert und im Lösungsspektrum nach 2065 cm⁻¹ verschoben ist, läßt sich sowohl einer Schwingung der Rasse B_1 als auch einer Frequenz der Rasse E zuordnen.

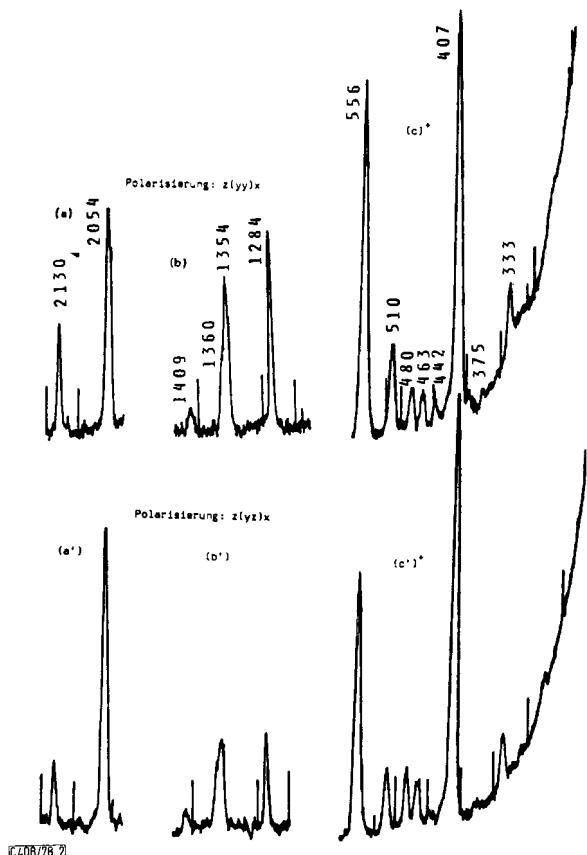


Abb. 2. Polarisations-Ramanspektrum eines Einkristalls von $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CCH}_3$ (I). Auflösung $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$, Zeitsfaktor 0.5 s, He-Ne-Laser $\approx 40 \text{ mW}$, $T = -196^\circ\text{C}$ (Der Unterschied in der Intensität von c und c' gegenüber den übrigen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

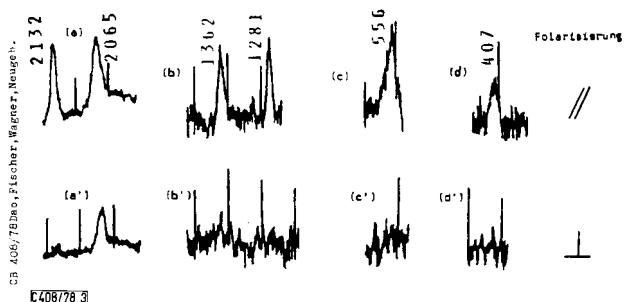


Abb. 3. Ramanspektrum von $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WCCH}_3$ (I) in CH_2Cl_2 . Auflösung 6 cm^{-1} (Die Spektren a und a' wurden mit halber Intensität im Vergleich zu b, c und d aufgezeichnet.)

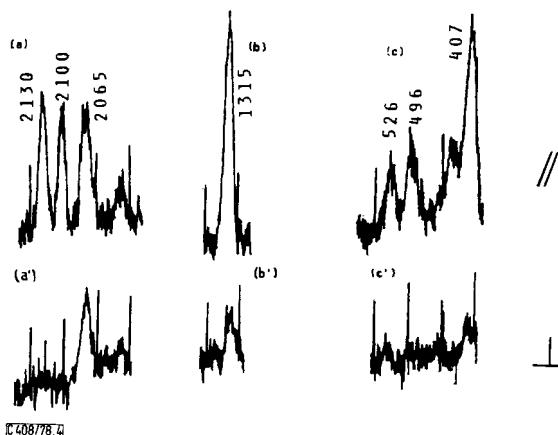


Abb. 4. Ramanspektrum von $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCCD}_3$ (**2a**) in CH_2Cl_2 . Auflösung 6 cm^{-1}

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 cm^{-1} beobachtet wird⁷⁾.

Die Carbonylschwingung $v^E(\text{C}\equiv\text{O})$ tritt bei den vorliegenden Verbindungen im Raman-spektrum also nicht in Erscheinung, im Gegensatz zu Carbonyl-nitrosyl-halogenid-Komplexen von Molybdän und Wolfram⁸⁾. Hier findet man drei definierte Absorptionen im v_{CO} -Bereich: $v^{A_1} = 2145$, $v^{B_1} = 2082$, $v^E = 2069 \text{ cm}^{-1}$ für $\text{W}(\text{CO})_4(\text{NO})\text{Cl}$. Wie berichtet, konnte beim Komplex **1** die $v^{B_1}(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingung als Doppelbande beobachtet werden. Dieser Sachverhalt ließe sich zwar auch mit der $v^E(\text{C}\equiv\text{O})$ -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 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 Solventien⁹⁾ 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 $^{13}\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung in Verbindung gebracht werden, die ebenfalls in diesem Bereich auftreten könnte¹⁰⁾. 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 v_{CO} -Bereich bei 2196 und 2088 cm^{-1} . Diese entsprechen den Valenzschwingungen $v_d(\text{CD}_3)$ und $v_s(\text{CD}_3)$ ¹¹⁾.

Im Bereich zwischen 1500 und 900 cm^{-1} zeigen die Verbindungen **1**–**3** deutlich drei Banden: Zwei intensive liegen bei 1354 sowie 1284 cm^{-1} , eine schwächere bei 1409 cm^{-1} . Da letztere auch in den IR-Spektren bei 1400 cm^{-1} auftritt, kann man sie eindeutig der $\delta_d(\text{CH}_3)$ -Schwingung zuordnen¹¹⁾. Ihr Absinken auf 1022 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 Polarisationsspektren hervorgeht, gehören sie beide der Symmetrie A_1 an. Darum könnte man a priori sagen, daß die Ramanbande bei 1354 cm^{-1} der $\delta_s(\text{CH}_3)$ -Schwingung entspräche, während das Signal bei 1284 cm^{-1} der $v^{A_1}(\text{W}\equiv\text{C})$ -Schwingung zuzuordnen wäre. Jedoch zeigt das Spektrum von **2a** in diesem Bereich nur eine einzige Bande bei 1315 cm^{-1} , was uns dazu veranlaßt hat, diese der $v^{A_1}(\text{W}\equiv\text{C})$ -Schwingung zuzuordnen. Tatsächlich sollte die symmetrische Deformationsschwingung der Methylgruppe infolge der Deuterierung in den Bereich um 1100 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 cm^{-1})¹³⁾ vergleichbar sein. Auf Grund dessen nehmen wir an, daß bei den nichtdeuterierten Verbindungen „Fermiresonanz“ zwischen zwei Grundschatzungen auftritt^{14, 15)}. Man könnte die beiden Banden als gemischte $\delta_s(\text{CH}_3)$ - und $v^{A_1}(\text{W}\equiv\text{C})$ -Schwingungen ansehen.

Die sehr schwache Bande von **1** bei 988 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 cm^{-1} wurden folgende Ramanbanden gefunden: Eine starke Bande bei 554 für **2** (Tab.3), die im analogen deuterierten Komplex **2a** nach 529 cm^{-1} verschoben ist. Sie wird der Valenzschwingung $v^{A_1}(\text{C}-\text{CH}_3)$ (Rasse A_1) zugeordnet. Da diese Bande an 2-Butin bei ungefähr 725 cm^{-1} beobachtet wird¹⁶⁾, 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 dies¹⁷⁾.

Im Bereich der $\text{W}-\text{C}$ -Valenz- und der $\text{W}-\text{C}-\text{O}$ -Deformationsschwingungen, zwischen 700 und 300 cm^{-1} ¹⁸⁻²¹⁾, 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 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 entspricht somit der $v^{B_1}(\text{W}-\text{C})$ -Schwingung.

Die schwache Bande bei 333 cm^{-1} , die ein starkes Signal im IR-Spektrum bei 312 cm^{-1} entspricht, läßt sich der entarteten $v^E(\text{W}-\text{C})$ -Schwingung zuordnen, die bei Carbenkomplexen bei 376 cm^{-1} in Erscheinung tritt²²⁾. Die geringe Intensität erschwert die Abschätzung ihres Polarisationsgrades sogar im monokristallinen Zustand.

Die $v^{A_1}(\text{W}-\text{C})$ -Schwingung sollte im IR-schwach, im Ramanspektrum dagegen intensiv sein. Im Falle der Verbindung **1** findet man eine Bande bei 442 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 $v^{A_1}(\text{W}-\text{C})$ -Schwingung entsprechen.

Eine weitere schwache Bande bei 353 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 cm^{-1} in **1**, die im IR-Spektrum bei 500 cm^{-1} als starke Absorption erscheint, läßt sich der $\delta_{op}^{A_1}(W - C - O)$ -Schwingung zuordnen. Ihre Lage stimmt mit der an Wolframkomplexen des Typs $W(CO)_5X^-$ ($X = I, Br, Cl$)²¹⁾ beobachteten Bande bei 505 cm^{-1} überein, die jedoch bisher nicht zugeordnet wurde. Bei den Mangankomplexen des Typs $Mn(CO)_5X$ ²³⁾ wurde die entsprechende $\delta_{op}^{A_1}(Mn - C - O)$ -Schwingung um 470 cm^{-1} beobachtet. Die beiden restlichen Banden des Komplexes **1** scheinen von einer Verdoppelung der Ramanbande herzuröhren, die **3** bei 464 cm^{-1} aufweist. Im IR-Spektrum findet man sie als Schulter bei 475 cm^{-1} . Wir nehmen deshalb an, daß sie einer doppelt entarteten Schwingung angehören, zumal die Polarisierung der Bande bei 480 cm^{-1} beweist, daß sie keinesfalls der Rasse A_1 angehört. Das andere starke IR-Signal bei 540 cm^{-1} ließe sich prinzipiell so deuten, daß es der Ramanabsorption bei 556 cm^{-1} entspräche, welche bereits der $\nu_s^{A_1}(C - CH_3)$ -Schwingung zugeordnet wurde. Da sie jedoch in der deuterierten Verbindung **2a** nicht verschoben ist, röhrt sie wohl eher von den Carbonylgruppen her. Auf Grund ihrer hohen Intensität im IR-Spektrum ordnen wir sie der $\delta^E(W - C - O)$ -Schwingung zu. Doch ist es sehr schwierig, zwischen diesen beiden Schwingungsarten zu unterscheiden, und wir nehmen an, daß sie miteinander gekoppelt sind.

Unterhalb 300 cm^{-1} treten Wolfram-Halogen-, ($C - M - C$)-Deformations- und eventuelle Gitterschwingungen auf. Die $W - X$ -Frequenzen sind bereits aus den IR-Spektren bekannt⁷⁾. Man findet sie für **1**, **2** und **3** bei $270, 186$ bzw. 144 cm^{-1} . Im Ramanspektrum sind sie nur bei den Komplexen **1** und **3** klar erkennbar. Sie treten dort bei 271 cm^{-1} und 145 cm^{-1} auf. Was den Komplex **2** betrifft, so konnte die gesuchte Bande infolge eines „Ghost“-Signals des Geräts bei 175 cm^{-1} nicht gefunden werden. Alle diese Schwingungsbanden liegen bei den besprochenen Verbindungen bei etwas höheren Wellenzahlen als die korrespondierenden Werte der $Mn(CO)_5X$ -Komplexe²³⁾ und der $W(CO)_5X^-$ -Komplexe²¹⁾. Zum Vergleich seien hier die Frequenzen für Verbindungen des Typs $W(CO)_5X^-$ ($X = Cl, Br, I$) angegeben: $258, 163, 139 \text{ cm}^{-1}$.

Die Schwingungsbanden, die unterhalb von 150 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 Polarisationseffekte 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 $W(CO)_5X^-$ -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 $X(CO)_4W \equiv C - C$ nach unserer eigenen Methode aufgestellt²⁴⁾, während wir, was die CH_3 -Gruppe betraf, diejenige von Shimanouchi¹⁶⁾ benutzten. Das verwendete Programm stammt von Schachtschneider²⁵⁾. Wir gingen bei unseren Berechnungen von Kraftkonstanten aus, die in der Literatur beschrieben sind: Für die $W(CO)_4$ -Einheit verwendeten

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

Raman krist.	Pol.	Raman Lösung	IR (KBr)	1		2		3		2a		IR (KBr)	Raman krist.	Raman Lösung	Zuordnung	
				Raman krist.	IR (KBr)	Raman krist.	IR (KBr)	Raman krist.	IR (KBr)	Raman krist.	IR (KBr)					
2130 m	A ₁	2132 p	2120 sh	2130 s	2119 m	2120 m	2120 w	2196 w	2135 m	2130 p	2120	v ^d (CD ₃)	v ^{A₁} (C ≡ O)			
2054 v _s	B ₁	2065 d		2054 vs		2049 s		2048 s	2088 m	2100 p		v ^d (CD ₃)				
2048	.			2040 vs, lg		2020 s, lg		2020 s, lg			2065 d	v ^{B₁} (C ≡ O)				
2025 w				2031 vw							2000 lg	v ^E (C ≡ O)				
2004 w				2006 w	1406	1396 m										
1409 w				1400 w	1354 _s	1354 _s	1352 s	1358 s	1352 s	1315 vs	1315 p	1310 vs	δ ^{as} (CH ₃)			
1360 _s	A ₁	1362 p	1355 m	1347 _{sh}	1347 _{sh}	1284 s	1274 s	1280 s	1280 s	1022 w				δ ^s (CH ₃)		
1354 _s	A ₁	1281 p	1273 m	990 w	983 w	995 w, sh		970 m			1008 s	1008 s	1310 vs	v ^{A₁} (W ≡ C)		
1284 s						975 m		580 w	580 w		888 m	888 m				
988 w						572 w	554 s	554 s	529 m	526 p	520 s	520 s	v ^{sA₁} [C - CH ₃ (D ₃)]			
556 s	A ₁	556 p	540 s					540 s	540 s		540 s	540 s		δ ^F (W - C - O)		

Tab. 3 (Fortsetzung)

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

wir die Werte von Johnson et al.²⁶⁾ und Jones²⁷⁾, sofern wir nicht nach der Cotton-Kraihanzel-Näherung⁶⁾ verfahren. Weiterhin wurden für die C—CH₃-Gruppierung die von Herzberg²⁸⁾ 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⁻¹ von X(CO)₄WCCH₃ (X = Cl, Br, I)

$k_1(W \equiv C) = 740$ in Nm ⁻¹	$k_2(C - CH_3) = 421$	$k_{12}(W \equiv C, C - C) = 47$
$k_3(W - Cl) = 135$ in Nm ⁻¹	$k_3(W - Br) = 120$	$k_3(W - I) = 103$
$k_4(C \equiv O) = 1660$ in Nm ⁻¹	$k_c(C \equiv O, C \equiv O) = 20$	$k_t(C \equiv O, C \equiv O) = 40$

Die Kraftkonstante der Wolfram-Carbinkohlenstoff-Bindung beträgt ca. 740 Nm⁻¹. 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)₆ beträgt 236 Nm⁻¹²⁹⁾, diejenige der W—O-Bindung in WO₄²⁻ liegt bei 643 Nm⁻¹³⁰⁾.

Ferner kann man erkennen, daß eine starke Kopplung zwischen den Schwingungen v^{A1}(W≡C), v^{A1}(C—CH₃) und δ^{A1}(CH₃) besteht. Im Falle des Komplexes **2** beträgt der Anteil der drei Schwingungsarten am Vektor der Normalschwingung bei 1319 cm⁻¹ 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⁻¹ (im deuterierten Komplex bei 531 cm⁻¹) betrifft, so koppeln vor allem die v^{A1}(W≡C)- und die v^{A1}(C—CH₃)-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⁻¹ angeführt haben. Fermiresonanz tritt vor allem bei Wechselwirkungen zwischen Grundschwingungen und Kombinations- oder harmonischen Schwingungen auf. Damit nun eine solche Wechselwirkung auch zwischen zwei Grundschwingungen erfolgen kann^{15, 31)}, 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 δ_s(CH₃), die im IR-Spektrum um 1380 cm⁻¹ auftritt, dort meist nur von geringer Intensität ist, obwohl sie zu den erlaubten Banden zählt¹¹⁾. Andererseits haben wir aber eine Verstärkung dieser Bande im IR beobachtet. Im Ramanpektrum erscheint dagegen die W≡C-Schwingung der homologen Phenylcarbinkomplexe³²⁾ außerordentlich intensiv. Diese Bande ist etwa zehnmal intensiver als die starken Absorptionsbanden der C—O-Valenzschwingungen, während die δ_s(CH₃)-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 $\nu^{A_1}(W=C)$ -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 benutzt (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°C vermessen, während Proben in Lösung bei -30°C untersucht wurden. Die Polarisationsmessungen an Verbindung **1** erfolgten an einem Einkristall, der die Form eines Parallelepipseds 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

- ¹⁾ XLVI. Mitteil.: *E. O. Fischer, H. Holtfelder und F. R. Kreißl*, Chem. Ber. **112**, 2177 (1979).
- ²⁾ *E. O. Fischer und U. Schubert*, J. Organomet. Chem. **100**, 59 (1975).
- ³⁾ *G. Huttner, A. Frank und E. O. Fischer*, Isr. J. Chem. **15**, 133 (1976/77).
- ⁴⁾ *E. O. Fischer, Nguyen Quy Dao und W. R. Wagner*, Angew. Chem. **90**, 51 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 50 (1978).
- ⁵⁾ *A. Frank*, persönliche Mitteilung.
- ⁶⁾ *F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel*, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).
- ⁷⁾ *G. Kreis*, Dissertation, Techn. Univ. München 1974.
- ⁸⁾ *C. G. Barracough, J. A. Bowden, R. Colton und C. J. Commons*, Aust. J. Chem. **26**, 241 (1973).
- ⁹⁾ *M. Schluge*, persönliche Mitteilung.
- ¹⁰⁾ *H. D. Kaesz, R. Bau, D. Hendrickson und J. M. Smith*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2844 (1967).
- ¹¹⁾ *T. Shimanouchi*, Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated, Verbesserte Aufl., I, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. 1972, NSRDS-NBS 39.
- ¹²⁾ Im folgenden werden wir nur die Werte von Verbindung **1** diskutieren; die anderen Frequenzen ergeben sich dann durch einfachen Vergleich.
- ¹³⁾ *M. B. G. Drew, K. C. Moss und N. Rolfe*, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **7**, 1219 (1971).
- ¹⁴⁾ *G. Herzberg*, Molecular Spectra and Molecular Structure, Bd. II, S. 215, D. van Nostrand, New York 1964.
- ¹⁵⁾ *M. A. El-Sayed*, J. Chem. Phys. **37**, 680 (1962).
- ¹⁶⁾ Siehe Literaturzitat¹¹⁾, S. 9.
- ¹⁷⁾ *E. O. Fischer und Nguyen Quy Dao*, in Vorbereitung.
- ¹⁸⁾ *H. Murata und K. Kawai*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **33**, 1008 (1960).
- ¹⁹⁾ *L. H. Jones*, J. Chem. Phys. **36**, 2375 (1962); Spectrochim. Acta **19**, 329 (1963).
- ²⁰⁾ *J. M. Smith und L. H. Jones*, J. Mol. Spectrosc. **20**, 248 (1966).
- ²¹⁾ *R. J. H. Clark und B. C. Crosse*, J. Chem. Soc. A **1969**, 224.
- ²²⁾ *M. Y. Darenbourg und D. J. Darenbourg*, Inorg. Chem. **9**, 32 (1970).
- ²³⁾ *I. S. Butler und H. K. Spendian*, Can. J. Chem. **47**, 4117 (1969).

- ²⁴⁾ E. O. Fischer und Nguyen Quy Dao, in Vorbereitung.
- ²⁵⁾ J. H. Schachtschneider, Vibrational Analysis of Polyatomic Molecules, Shell Development Company, Calif., USA, Project Nr. 3145, Technical Report Nr. 57—65 (1965).
- ²⁶⁾ J. R. Johnson, D. M. Duggan und W. M. Risen jr., Inorg. Chem. **14**, 1053 (1975).
- ²⁷⁾ L. H. Jones, Inorganic Vibrational Spectroscopy, Bd. I, S. 141, Marcel Dekker, N. Y. 1971.
- ²⁸⁾ Siehe Literaturzitat¹⁴⁾, S. 195.
- ²⁹⁾ L. H. Jones, R. S. Mc Dowell und M. Goldblatt, Inorg. Chem. **8**, 2349 (1969).
- ³⁰⁾ F. A. Cotton und R. M. Wing, Inorg. Chem. **4**, 867 (1965).
- ³¹⁾ D. J. Darensbourg und T. L. Brown, Inorg. Chem. **7**, 959 (1968).
- ³²⁾ E. O. Fischer und Nguyen Quy Dao, Nouveau Journal de Chimie, in Vorbereitung.

[408/78]