

## ZUR VERSCHIEBUNG VON SCHWINGUNGSFREQUENZEN DURCH KINEMATISCHE KOPPLUNG

LOTHAR SCHÄFER

Department of Chemistry, University of Arkansas, Fayetteville, Arkansas 72701, USA

and

S. J. CYVIN and J. BRUNVOLL

Institute of Theoretical Chemistry, The Technical University of Norway, N-7034 Trondheim, Norway

(Received in Germany 28 June 1971; Received in the UK for publication 7 July 1971)

**Abstract**—When a molecule goes from the free to the complexed state very often characteristic frequency shifts are observed in its vibrational spectrum. In many cases partial and qualitative investigations have been used to explain such frequency shifts by a change in the molecular potential energy caused by complexation. In some instances some of the most pronounced changes in the vibrational spectrum of a molecule when it is complexed can be explained by kinematic coupling. This coupling is caused by non-vanishing off-diagonal G-matrix elements if one applies Wilson's FG-matrix procedure. A detailed description of these phenomena is given together with a discussion of their possible significance for catalytic processes.

CHEMIKER benutzen sehr oft die Verschiebung einer charakteristischen Schwingungsfrequenz, um den Effekt irgendeines in einer Reihe von ähnlichen Molekülen sich verändernden Parameters zu beschreiben. So ist z. B. gelegentlich der Einfluss verschiedener Substituenten auf das Schwingungsspektrum eines Verbindungstyps untersucht worden. Dabei werden in qualitativen Arbeiten sehr oft so beobachtete Frequenzverschiebungen als Indiz eines sich ändernden Potentialfeldes interpretiert. Solche Interpretationen können irreführend sein, wenn Verschiebungen von Schwingungsfrequenzen mehr durch kinematische Kopplung als durch veränderte potentielle Energie hervorgerufen werden. Für verschiedene Verbindungsklassen konnten wir die Möglichkeit solcher Kopplungseffekte nachweisen.

Bei gewissen monosubstituierten und *para*-disubstituierten Benzolen wird z. B. eine der nichtplanaren C-H-Deformationsschwingungen oberhalb des für solche Schwingungen charakteristischen Frequenzbereiches gefunden, wenn der Substituent elektrophiler Natur ist und die  $\pi$ -Elektronendichte im aromatischen Kern vermindert.<sup>1</sup> Diese positive Frequenzverschiebung kann durch erschwertes "orbital following" erklärt werden.<sup>1</sup> Dibenzol-Metallkomplexe können im Prinzip dieser Reihe von Benzolverbindungen mit verdünnter  $\pi$ -Elektronendichte zugeordnet werden, und die entsprechenden Eigenschaften ihrer Schwingungsspektren sind auch in diesem Zusammenhang diskutiert worden.<sup>2</sup> Auch in diesen Komplexverbindungen findet sich nämlich eine nichtplanare C-H-Deformationsschwingung,<sup>3</sup> die, verglichen mit dem freien Benzol, nach längeren Wellenzahlen hin verschoben ist. In Dibenzol-chrom ( $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ) z. B. findet man diese Schwingung bei  $794\text{ cm}^{-1}$ , während der Wert im freien Benzol bei  $671\text{ cm}^{-1}$  liegt.<sup>3</sup> Wenn man eine partielle Normalkoordinatenanalyse von komplex gebundenem Benzol ausführt, in der der Benzolligand als unabhängige

Einheit behandelt wird. dann führt die beobachtete Frequenzverschiebung der nichtplanaren C-H-Deformationsschwingung zu einer Erhöhung der entsprechenden Kraftkonstante um ungefähr 30%.<sup>2,4</sup> Im Gegensatz dazu ergibt eine totale Normalkoordinatenanalyse des Gesamtkomplexes.<sup>5</sup> dass die Frequenzverschiebung der nichtplanaren C-H-Deformation auch durch eine Kraftkonstante reproduziert werden kann, die genau den gleichen Wert hat wie im freien Benzol. Dieses erstaunliche Phänomen wird durch kinematische Kopplung der C-H-Deformation mit einigen Gerüstschwingungen hervorgerufen.<sup>5</sup> Diese Kopplung tritt in der Matrix der kinetischen Energie auf, wenn man Wilsons FG-Matrixmethode<sup>6</sup> und die üblichen Valenzkoordinaten benutzt. Zwar hängt die Intensität der Kopplung von der Wahl der Symmetriekoordinaten ab. Es erscheint uns aber trotzdem als sehr wichtig, dass ein solcher Effekt überhaupt beobachtet werden kann, wenn man der Schwingungsanalyse ein physikalisch sinnvolles und ein für das Molekül natürliches System innerer Koordinaten zugrunde legt.

Eine ähnliche Kopplung zwischen einer nichtplanaren C-H-Deformation und einigen Gerüstschwingungen wird in genau der gleichen Weise auch für eine Reihe von Metall-dicyclopentadienylen beobachtet.<sup>7</sup>

Da wir glaubten, dass diese Resultate von allgemeinerem Interesse sein könnten, haben wir versucht auch andere Systeme zu finden, in denen Schwingungsfrequenzen möglicherweise durch kinematische Kopplung verschoben werden. Wir haben solche Beispiele in einigen Benzol-Metall-tricarbonylen und Cyclopentadienyl-Metall-tricarbonylen gefunden. Bei totalen Schwingungsanalysen dieser Verbindungen, die wir jetzt auf der Basis der normalen Valenzkoordinaten ausgeführt haben, findet man kinematische Kopplung zwischen internen Schwingungen der  $\text{Me}(\text{CO})_3$ -Gruppe und internen Schwingungen der aromatischen Liganden durch nicht-verschwindende nicht-diagonale G-Matrixelemente. Wenn man also eine (hypothetische) freie  $\text{Me}(\text{CO})_3$ -Gruppe und einen freien Aromaten miteinander verknüpft und das Schwingungsspektrum des so entstandenen Komplexes mit der unveränderten potentiellen Energiematrix der Liganden berechnet, dann beobachtet man bei den einzelnen Gruppen Frequenzverschiebungen, die nur durch Kopplung hervorgerufen werden.

Diese Resultate erlauben nicht die Aussage, dass die in den Spektren von Metallkomplexen beobachteten Frequenzverschiebungen allein durch kinematische Kopplungen verursacht werden. Unterschiede im Kraftfeld von freiem und komplex gebundenem Benzol sind sicher vorhanden. Schwingungskopplungen sind an sich auch gut bekannt.<sup>8</sup> Unsere Resultate zeigen aber vielleicht, dass man in der Praxis bei qualitativen IR-Untersuchungen vorsichtiger entscheiden muss, welcher Anteil einer Frequenzverschiebung durch Änderung der potentiellen Energie und welcher Anteil durch kinematische Effekte hervorgerufen wird. Bei der Interpretation der C-H-Deformationsverschiebung in Aromaten-metallkomplexen sind Kopplungseffekte sicher nicht immer genügend berücksichtigt worden. Kopplungen können auch Resultate verfälschen, die mit Hilfe der Methode der "lokalen Symmetrie" bei der qualitativen Analyse der IR-Spektren von  $\pi$ -Komplexen erhalten werden,<sup>3</sup> und sind unter Umständen die Ursache für einige falsche Resultate bei Benzolkomplexen.<sup>9</sup>

Auf Grund einer rein spekulativen, doch faszinierenden Überlegung ist es denkbar, dass Kopplungen der beschriebenen Art bei katalytischen Prozessen von Bedeutung sein könnten. Im Rahmen dieser Überlegung könnte ein z. B. an einem Enzym

komplexiertes Molekül ohne grosse Veränderung seiner potentiellen Energie durch kinematische Kopplung mit internen Enzymschwingungen Frequenzverschiebung von einigen seiner Fundamentalschwingungen erreichen. Frequenzverschiebungen können im allgemeinen eine Änderung der mittleren Schwingungsamplitude bedingen.<sup>10</sup> Wird in einem besonderen Fall dadurch die Schwingungsamplitude erhöht, dann vollzieht sich diese Normalschwingung gewissermassen bei erhöhter Temperatur, da die mittlere Schwingungsamplitude eine Funktion der Temperatur ist.<sup>10</sup> Dieser Vorgang könnte dann eine chemische Reaktion erleichtern und somit zu einem möglichen Mechanismus der Katalyse werden, wenn die angeregte Normalschwingung das Fortschreiten entlang einer Reaktionskoordinate erleichtert.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> R. D. Kross, V. A. Fassel and M. Margoshes, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1332 (1956)
- <sup>2</sup> R. G. Snyder, *Spectrochim. Acta* **15**, 807 (1959)
- <sup>3</sup> H. P. Fritz, *Advan. Organometal. Chem.* **1**, 295 (1964)
- <sup>4</sup> L. Schäfer, J. F. Southern and S. J. Cyvin, *Spectrochimica Acta*, **27A**, 1083 (1971)
- <sup>5</sup> S. J. Cyvin, J. Brunvoll and L. Schäfer, *Acta Chem. Scand.* **24**, 3420 (1970)
- <sup>6</sup> E. B. Wilson, J. C. Decius and P. C. Cross, *Molecular Vibrations*. McGraw-Hill, New York (1955)
- <sup>7</sup> J. Brunvoll, S. J. Cyvin and L. Schäfer, *Acta Chem. Scand.* **24**, 3427 (1970)
- <sup>8</sup> K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley-Interscience, New York (1970)
- <sup>9</sup> L. Schäfer, J. F. Southern, S. J. Cyvin and J. Brunvoll, *J. Organometal. Chem.* **24**, C13 (1970)
- <sup>10</sup> S. J. Cyvin, *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes*. Elsevier, Amsterdam (1968)