

KOMPLEXCHEMIE POLYFUNKTIONELLER LIGANDEN

XLIII *. SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN METALLTETRACARBONYL-DERIVATEN DITERTIÄRER PHOSPHINE

HELMUT GÄBELEIN und JOCHEN ELLERMANN *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D 8520 Erlangen (B.R.D.)

(Eingegangen den 10. März 1978)

Summary

Using infrared spectra the $\nu(\text{CO})$ and in some cases also the $\delta(\text{MCO})$, $\nu(\text{MC})$ and $\nu(\text{MP})$ modes of the metal carbonyl complexes $\text{cis-M}(\text{CO})_4(\text{L-L})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L-L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $n = 1, 2$) have already been investigated and results published. The CO force constants are also described in the literature. The compounds mentioned above, together with the complexes $\text{cis-M}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, were reinvestigated by infrared spectroscopy and for the first time by Raman spectroscopy. Likewise the influences of solvents on the $\nu(\text{CO})$ frequencies were studied. The results obtained show the need to revise the assignments of the $\nu(\text{MC})$ and $\nu(\text{MP})$ modes.

Zusammenfassung

Für die Metalltetracarbonylkomplexe $\text{cis-M}(\text{CO})_4(\text{L-L})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L-L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $n = 1, 2$) wurden aufgrund von IR-Spektren die $\nu(\text{CO})$ -, und in unvollständiger Weise auch die $\delta(\text{MCO})$ -, $\nu(\text{MC})$ - und $\nu(\text{MP})$ -Schwingungsbanden bereits früher von anderen Autoren veröffentlicht. Ausserdem wurden die CO-Valenzkraftkonstanten mitgeteilt. Unter Einbeziehung der Komplexe $\text{cis-M}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wurden die oben genannten Verbindungen erneut IR-, und erstmals auch Raman-spektroskopisch untersucht. Desgleichen wurden Lösungsmiteleinflüsse auf die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden studiert. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die bisherigen Zuordnungen zu den $\nu(\text{MC})$ - und $\nu(\text{MP})$ -Schwingungsbanden korrigiert werden müssen.

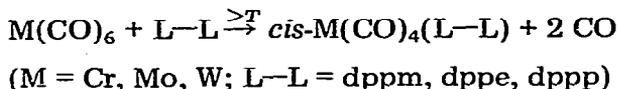
* XLII. Mitteilung siehe Ref. 25.

I. Einleitung

Für die Tetracarbonyl-chrom-, -molybdän- und -wolfram-Derivate der ditertiären Phosphine Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) und 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) sind von verschiedenen Autoren die $\nu(\text{CO})$ - [1,2], $\delta(\text{MCO})$ -, $\nu(\text{MC})$ - und $\nu(\text{MP})$ -Schwingungsbanden ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [3–6], sowie die CO-Kraftkonstanten [7–9] früher mitgeteilt worden. Eine erneute schwingungsspektroskopische Untersuchung war aber dennoch nötig, da die Substanzen bisher nicht einheitlich im gleichen Lösungsmittel vermessen wurden, so dass ein Vergleich der CO-Kraftkonstanten nur teilweise möglich war. Das Fehlen von Ramanspektren führte besonders bei der Zuordnung der $\nu(\text{MC})$ - und $\nu(\text{MP})$ -Banden zu Fehlinterpretationen [3,4], die einer Korrektur bedurften. Die Einbeziehung der homologen Metalltetracarbonylkomplexe des 1,2-Bis(diphenylphosphino)propans (dppp) in die Untersuchungsreihe vervollständigte die Ergebnisse und erwies sich speziell bei der Diskussion des Einflusses der Chelatringgröße auf die Metall-Phosphor-Valenzschwingungen als äusserst nützlich.

II. Darstellung der Komplexe

Die Darstellung der Komplexe $\text{cis-M}(\text{CO})_4(\text{L-L})$ mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; und $\text{L-L} = \text{dppm}, \text{dppe}$ und dppp erfolgte nach der Methode von Chatt und Watson [1].



III. Schwingungsspektren

Die Annahme einer lokalen C_{2v} -Symmetrie für Komplexe des Type $\text{cis-M}(\text{CO})_4(\text{L-L})$ hat sich hinreichend bewährt [10]. Die charakteristischen Schwingungen der $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{P}_2$ -Einheit verteilen sich auf die Rassen wie folgt:

$\nu(\text{CO})$	$2A_1 + B_1 + B_2$
$\delta(\text{MCO})$	$2A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 2B_2$
$\nu(\text{MC})$	$2A_1 + B_1 + B_2$
$\nu(\text{MP})$	$A_1 + B_2$
$\delta(\text{CMC})$	$3A_1 + 2A_2 + 3B_1 + B_2$
$\delta(\text{CMP})$	
$\delta(\text{PMP})$	

Die Schwingungen aller Rassen sind Raman-erlaubt, während nur die Schwingungen der Rassen A_1 , B_1 und B_2 IR-erlaubt sind.

1. Die CO-Valenzschwingungen

Für die Komplexe $\text{cis-M}(\text{CO})_4(\text{L-L})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) ist die Rassenzuordnung der CO-Valenzschwingungen in der Reihenfolge $\nu(\text{CO}) A_1^2 > \nu(\text{CO}) A_1^1 > \nu(\text{CO}) B_1 > \nu(\text{CO}) B_2$ abgesichert [10]. Die angenäherten Schwingungsbilder der $\nu(\text{CO})$ -

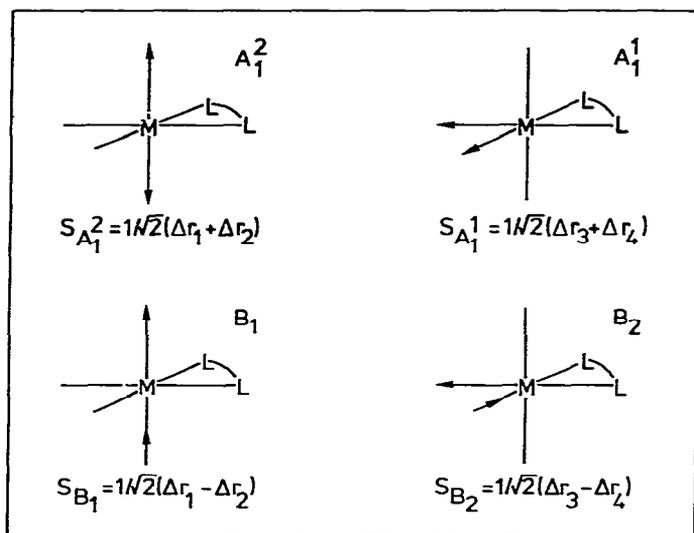


Fig. 1. Schwingungsbilder und Symmetriekoordinaten der CO-Valenzschwingungen in den Komplexen *cis*-M(CO)₄(L-L).

Schwingungen sind zusammen mit den Symmetriekoordinaten in Fig. 1 dargestellt.

Für vergleichende spektroskopische Untersuchungen an Metallcarbonylkomplexen ist die Verwendung nur eines Solvens sinnvoll, da Frequenzlage, relative Intensität und Bandenschärfe der CO-Valenzschwingungsbanden beträchtlich von der Art des verwendeten Lösungsmittels abhängen [11–13]. Die Komplexe wurden in Methylchlorid untersucht, da dieses im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -, $\delta(\text{MCO})$ -, $\nu(\text{MC})$ - und $\nu(\text{MP})$ -Schwingungen nahezu bandenfrei ist. Ausserdem können die für Ramanmessungen notwendigen Konzentrationen in diesem Lösungsmittel gut erreicht werden. Auch weisen diese Lösungen die für Laserlichtbestrahlungen nötige Stabilität auf. Zur kritischen Einschätzung der bisherigen CO-Kraftkonstantenberechnungen, die auf Daten unterschiedlicher Lösungsspektren beruhen, wurden die Komplexe auch noch im nicht polaren CCl₄ IR-spektroskopisch vermessen (Tab. 1). Eine eingehende Diskussion der Solvenseffekte soll im Anschluss an die CO-Kraftkonstantenberechnungen erfolgen.

Die IR-Spektren zeigen hinsichtlich der Bandenlagen und -konturen das gewohnte Bild [10] (Fig. 2). Während in den Schwingungsspektren der in CH₂Cl₂ gelösten M(CO)₄(dppp)-Komplexe (M = Cr, Mo, W) die beiden Absorptionen der B-Rassen nicht mehr aufgelöst werden, findet man für Cr(CO)₄(dppp) bei Verwendung von CCl₄ eine Auflösung der beiden Absorptionen. Die Raman-spektren (CH₂Cl₂) weisen in allen hier untersuchten Fällen nur drei Banden auf, die durch Frequenzvergleiche eindeutig den Rassen A₁², A₁¹ und B₂ zugeordnet werden können. Die $\nu(\text{CO})$ B₁, die aufgrund der Auswahlregeln zwar Raman-erlaubt ist, wird in keinem Fall beobachtet. Die $\nu(\text{CO})$ A₁² besitzt einen Depolarisationsgrad ρ kleiner 3/4. Ausnahmen bilden lediglich Cr(CO)₄(dppp), W(CO)₄(dppe) und W(CO)₄(dppp) mit $\rho \approx 3/4$. Der Wert ρ ist für die $\nu(\text{CO})$ A₁¹ und B₂ im Rahmen der Messgenauigkeit nicht mehr vom Wert für depolarisierte Schwingungen zu unterscheiden.

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -SCHWINGUNGSBANDEN DER KOMPLEXE $\text{M}(\text{CO})_4(\text{L-L})$
 (M = Cr, Mo, W, L-L = dpmm, dppe, dppp; $\Delta\nu(\text{CO}) = \nu(\text{CO})$ in $\text{CCl}_4 - \nu(\text{CO})$ in CH_2Cl_2 ; Bandenmaxima in cm^{-1})^a

Verbindung	Rasse	IR (CCl_4)	IR (CH_2Cl_2)	$\Delta\nu(\text{CO})$	Raman (CH_2Cl_2)	I (II)	I (I)	ρ
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dpmm})$	$A_1^?$	2018m-st	2011m-st	+2	2008	0.49	0.28	0.57
	A_1	1929m-st	1918(Sch) } 1903sst	+11	1919	1.00	0.79	0.79
	B_1	1907sst	1978st	+4				
	B_2	1895(Sch)		+17	1873	0.84	0.67	0.80
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppe})$	$A_1^?$	2014m-st	2011m-st	+3	2008	0.50	0.27	0.54
	A_1	1925m-st	1917(Sch) } 1903sst	+8	1914	1.00	0.74	0.74
	B_1	1906sst		+3				
	B_2	1896(Sch)	1878sst	+18	1876	0.74	0.55	0.74
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	$A_1^?$	2010m-st	2007m-st	+3	2004	0.49	0.74	0.79
	A_1	1929st	1917st	+12	1914	0.94	0.74	0.79
	B_1	1898sst	1886sst					
	B_2	1891sst	1886sst		1889	1.00	0.80	0.80
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dpmm})$	$A_1^?$	2025m-st	2023m-st	+2	2021	0.57	0.39	0.68
	A_1	1934m-st	1924(Sch) } 1915sst	+9	1925	1.00	0.76	0.76
	B_1	1918sst		+3				
	B_2	1900st	1883st	+17	1878	0.95	0.69	0.73

Mo(CO) ₄ (dppe)	A ₁ ¹	2025m-st	2023m-st	+2	2021	0.61	0.38	0.69
	A ₁ ¹	1930m-st	1923(Sch)	+7	1923	1.00	0.82	0.82
	B ₁	1915sst	1913sst	+2				
	B ₂	1903(Sch)	1885st	+18	1884	0.84	0.69	0.82
Mo(CO) ₄ (dppp)	A ₁ ²	2021m-st	2019m-st	+2	2016	0.53	0.32	0.60
	A ₁ ¹	1934st	1923m-st	+11	1920	0.85	0.65	0.76
	B ₁	1905sst	1897sst					
	B ₂	1905sst	1897sst		1886	1.00	0.75	0.75
W(CO) ₄ (dppm)	A ₁ ²	2022m-st	2020m-st	+2	2019	0.59	0.39	0.66
	A ₁ ¹	1936m-st	1919s(Sch)	+17	1917	1.00	0.84	0.84
	B ₁	1911sst	1907sst	+4				
	B ₂	1892st	1877st	+15	1875	0.81	0.65	0.80
W(CO) ₄ (dppe)	A ₁ ²	2022m-st	2020m-st	+2	2019	0.59	0.44	0.75
	A ₁ ¹	1925m-st	1919(Sch)	+6	1917	1.00	0.80	0.80
	B ₁	1905sst	1907sst	-2				
	B ₂	1900(Sch)	1877st	+23	1877	0.87	0.72	0.83
W(CO) ₄ (dppp)	A ₁ ²	2019m-st	2015m-st	+4	2013	0.44	0.32	0.73
	A ₁ ¹	1938st	1917m-st	+21	1912	0.89	0.62	0.70
	B ₁	1896sst	1890sst					
	B ₂	1896sst	1890sst		1880	1.00	0.71	0.71

^a Abkürzungen: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, p = polarisiert, dp = depolarisiert, Sch = Schulter, br = breit.

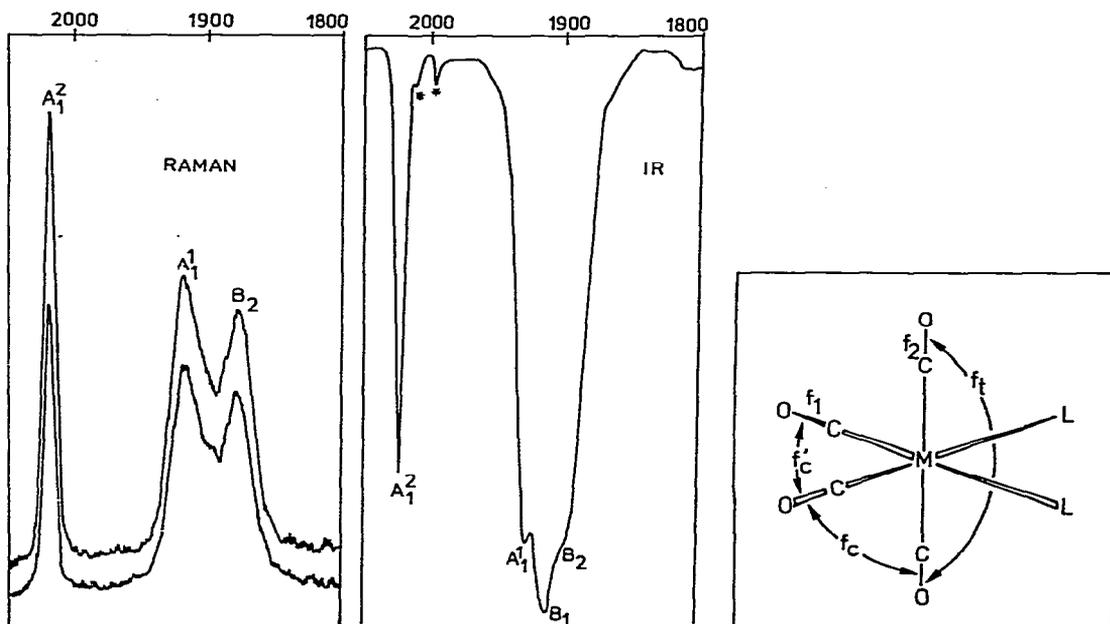


Fig. 2. Typisches Aussehen der Schwingungsspektren (CH_2Cl_2) im $\nu(\text{CO})$ -Bereich am Beispiel von $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{-(dppm)}$. (Die beiden schwachen, mit Sternen gekennzeichneten IR-Absorptionen sind Obertöne von Schwingungen der Phenylsubstituenten des Liganden.)

Fig. 3. Definition der CO-Kraftkonstanten in den Komplexen $\text{M}(\text{CO})_4(\text{L}-\text{L})$.

2. Berechnung der CO-Kraftkonstanten

Zur Berechnung der Cotton-Kraihanzel-Kraftkonstanten [7] für die *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4(\text{L}-\text{L})$ -Komplexe existieren unterschiedliche Methoden. Da in diesen Komplexen die Anzahl der beobachteten CO-Valenzschwingungen (vier) kleiner ist als die Zahl der unabhängigen CO-Kraftkonstanten (fünf) (vgl. Fig. 3), lassen sich die Säkulargleichungen mit $y = 4\pi^2 c^2 \nu^2(\text{CO}) / N_{\text{L}} \mu(\text{CO}) = 40.407 \times 10^{-5} \nu^2(\text{CO})$ (N m^{-1}) nur unter Hinzuziehung weiterer Daten mathematisch lösen.

$$2A_1 \begin{vmatrix} (f_2 + f_t) - y & 2f_c \\ 2f_c & (f_1 + f'_c) - y \end{vmatrix} = 0$$

$$B_1 \quad (f_2 - f_t) - y = 0$$

$$B_2 \quad (f_1 - f'_c) - y = 0$$

Die am häufigsten bisher angewandte Methode zur Überwindung des Problems ist die Festlegung von konstanten Verhältnissen zwischen den Wechselwirkungskraftkonstanten [7,8,14]. Zur Bestimmung der CO-Kraftkonstanten der hier untersuchten Komplexe wurde ein von Dobson et al. [9] entwickeltes Rechenverfahren angewendet, für das von Anfang an keine Annahmen über Relationen der Wechselwirkungskraftkonstanten untereinander gemacht werden müssen. Ein Vergleich dieses Verfahrens mit Berechnungen aus Isotopensubstitutionsuntersuchungen [15] hat gezeigt, dass es zu physikalisch sinnvollen Kraftkonstanten führt.

TABELLE 2

CO-KRAFTKONSTANTEN FÜR $M(\text{CO})_4(\text{L}-\text{L})$ AUS IR-DATEN ($M = \text{Cr, Mo, W}$; $\text{L}-\text{L} = \text{dppm, dppe, dppp}$; Lösungsmittel CCl_4 ; Kraftkonstanten in N m^{-1})

Verbindung	f_1	f_2	f_c	f'_c	f_t	f_c/f'_c	f_t/f'_c
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppm})$	1491	1538	27.6	40.8	69.3	0.68	1.70
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppe})$	1488	1539	27.9	35.9	71.9	0.78	2.00
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	1489	1528	27.3	44.5	73.2	0.61	1.64
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppm})$	1499	1556	29.6	41.6	69.9	0.71	1.68
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppe})$	1496	1555	29.0	34.4	74.0	0.84	2.15
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	1502	1544	27.6	36.1	78.3	0.76	2.17
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppm})$	1497	1544	30.8	51.3	69.0	0.60	1.35
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppe})$	1490	1545	28.9	32.2	79.9	0.90	2.48
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	1501	1533	28.1	48.8	81.0	0.58	1.66

Die CO-Kraftkonstanten, die aus IR-Daten berechnet wurden, sind in der Tab. 2 (Lösungsmittel CCl_4) bzw. Tab. 3 (Lösungsmittel CH_2Cl_2) zusammengestellt. Die Kraftkonstanten zeigen das für Organophosphinokomplexe erwartete Verhalten. Die Valenzkraftkonstante f_2 der beiden *trans*-ständigen CO-Gruppen liegt ca. 30–60 (N m^{-1}) über denen der zu den Phosphoratomen *trans*-ständigen CO-Gruppen. Die Wechselwirkungskraftkonstanten zeigen deutliche Abstufungen in ihrer Grössenordnung nach $f_c < f'_c < f_t$. Die Relationen $f_c/f'_c = 0.58\text{--}0.90$ und $f_t/f'_c = 1.35\text{--}2.48$ zeigen deutliche Abweichungen gegenüber den bindungstheoretisch abgeleiteten festen Verhältnissen [7,8,14].

3. Diskussion der Lösungsmiteleinflüsse auf die CO-Bindungen

Um Lösungsmiteleinflüsse auf die CO-Bindungen näher zu untersuchen, wurden alle *cis*- $M(\text{CO})_4(\text{L}-\text{L})$ -Komplexe sowohl in CCl_4 (kein resultierendes Dipolmoment) als auch in CH_2Cl_2 (Dipolmoment = 1.5 Debye) IR-spektroskopisch vermessen. Beim Übergang vom unpolaren zum polaren Lösungsmittel ($\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2$) erniedrigen sich alle $\nu(\text{CO})$ -Wellenzahlen (In den Fällen, bei denen die $\nu(\text{CO}) B_1$ und B_2 nicht mehr getrennt werden, wurde auf eine Differenzbildung verzichtet; vgl. Tab. 1). Dieser Effekt deckt sich mit bisherigen Ergebnissen, die an Metallcarbonylen und -nitrosylen gewonnen wurden [11–14,

TABELLE 3

CO-KRAFTKONSTANTEN FÜR $M(\text{CO})_4(\text{L}-\text{L})$ AUS IR-DATEN ($M = \text{Cr, Mo, W}$; $\text{L}-\text{L} = \text{dppm, dppe, dppp}$; Lösungsmittel CH_2Cl_2 ; Kraftkonstanten in N m^{-1})

Verbindung	f_1	f_2	f_c	f'_c	f_t	f_c/f'_c	f_t/f'_c
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppm})$	1472	1531	30.9	47.3	68.7	0.65	1.45
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppe})$	1470	1532	30.7	46.1	69.1	0.67	1.50
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	1475	1517	28.5	38.0	80.9	0.75	2.12
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppm})$	1482	1549	32.7	50.0	68.2	0.65	1.36
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppe})$	1481	1549	32.4	45.9	70.7	0.71	1.54
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	1486	1537	28.8	33.2	83.3	0.87	2.15
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppm})$	1473	1540	33.4	50.0	71.8	0.67	1.44
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppe})$	1473	1540	33.4	50.0	71.8	0.67	1.44
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	1477	1528	29.5	34.3	85.0	0.86	2.48

TABELLE 4

DIFFERENZEN DER AUS IR-DATEN BERECHNETEN KRAFTKONSTANTEN (Spektren in CCl_4 und CH_2Cl_2 aufgenommen; $\Delta f = f(\text{CCl}_4) - f(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$; Δf in N m^{-1})

Verbindung	Δf_1	Δf_2	Δf_c	$\Delta f'_c$	Δf_t
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppm})$	+19	+7	-3.3	-6.5	+0.6
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppe})$	+18	+7	-2.8	-10.2	+2.8
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	+14	+11	-1.2	+6.5	-7.7
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppm})$	+17	+7	-3.1	-8.4	+1.7
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppe})$	+15	+6	-3.4	-11.5	+3.3
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	+16	+7	-1.2	+2.9	-5.0
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppm})$	+24	+4	-2.6	+1.3	-2.8
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppe})$	+17	+5	-4.5	-17.8	+8.1
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	+24	+5	-1.4	+14.5	-4.0

16]. Der unterschiedlich starke Einfluss des Lösungsmittels auf die $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen (vgl. Tab. 1) und CO-Kraftkonstanten (vgl. Tab. 4) kann durch ein einfaches Modell von intermolekularen Wechselwirkungen erklärt werden.

Es wird ein elektrophiler Angriff der Solvensmoleküle auf die CO-Gruppen angenommen [17,18]. Die Stärke dieses Angriffes soll den Akzeptoreigenschaften des Lösungsmittels proportional sein. Gutmann et al. [17] haben anhand von ^{31}P -NMR-Spektren von verschiedenen Organophosphinen ein Massensystem (Akzeptornummer AN) für die Elektrophilie von verschiedenen Lösungsmitteln entwickelt. Methylenchlorid kann nach diesem System als starker Akzeptor (AN 20.4) die CO-Bindungsstärke weit mehr schwächen als den schlechtere Akzeptor Tetrachlorkohlenstoff (AN 8.6).

Die $\nu(\text{CO})$ -Bandenmaxima entsprechender Schwingungsrassen liegen in den CH_2Cl_2 -Lösungsspektren (vgl. Tab. 1) auch wirklich bei geringeren Wellenzahlen als in den CCl_4 -Lösungsspektren. Der grössere Einfluss des Solvens auf die CO-Gruppen mit der kleineren CO-Valenzkraftkonstante kann mit bindungstheoretischen und sterischen Faktoren erklärt werden. Die *trans*-OC—M—CO-Gruppierung kann beiderseitig durch ein Akzeptormolekül angegriffen werden. Eine vermehrte Ladungsverschiebung in Richtung des Solvens verhindert jedoch die starke *trans*-Wechselwirkung der M—CO- π -Elektronensysteme (vgl. f_t/f_c in Tab. 2 und 3). Die Möglichkeit eines Elektronenabzuges aus einer CO-Gruppe wird dann erleichtert, wenn sich *trans*-ständig zu dieser ein Ligand befindet, der eine geringere π -Akzeptorstärke als CO selbst besitzt. Da dies für Organophosphine gilt, zeigt die CO-Valenzkraftkonstante f_1 auch grössere Verschiebungen als f_2 . Ein direkter Einfluss des Solvens auf die Phosphoratome kann aufgrund der sterischen Abschirmung durch die Phenylsubstituenten ausgeschlossen werden. Entsprechend dem Anstieg der beiden Valenzkraftkonstanten f_1 und f_2 beim Übergang von CH_2Cl_2 zu CCl_4 nimmt die korrespondierende Wechselwirkungskraftkonstante f'_c in allen Fällen ab. Die Änderung von f'_c ist beim Übergang von CCl_4 zu CH_2Cl_2 weit grösser als die von f_t . Die beiden Wechselwirkungskraftkonstanten zeigen jedoch keinen einheitlichen Gang. Es besteht lediglich ein Zusammenhang zwischen den Vorzeichen der Änderungen: fällt f'_c so steigt f_t und umgekehrt.

TABELLE 5

$\delta(\text{MCO})$ -SCHWINGUNGSBANDEN DER KOMPLEXE $\text{M}(\text{CO})_4(\text{L-L})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L-L} = \text{dppm}, \text{dppe}, \text{dppp}$; Bandenmaxima in cm^{-1})

Verbindung	IR (Nujol)	Raman (fest)	IR (CH_2Cl_2)	Raman (CH_2Cl_2)
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppm})$	679st		677st ^a	
	642sst	643s(br)	641sst	642ss, ?
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppe})$	670s		660m-st	
	662s-m		641(Sch) ^b	
	640s	636ss		
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	674st		677s-m	
	658m	659s	655(Sch) ^b	
	642m	640s		642ss, ?
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppm})$	617sst		613sst	
		584s	586sst	583ss, ?
	578sst(br)		572st	
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppe})$	607st	607s	611sst	
	592st	586ss	589sst	
	577st(br)	574s	577sst	
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	613m		614sst	
		592ss	592sst	591ss, ?
	585sst(br)	583ss	580st	577ss, ?
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppm})$	608sst		597sst	
			586sst	
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppe})$	576sst(br)	577ss		
	593m-st	597ss	598sst	
	585st		584sst	575ss(br), ?
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	564st	566ss	569st	566ss(br), ?
	602m	602ss	603st	
	583m-st		585st	
	575m-st	573ss	570m	

^a In Diethylether aufgenommen. ^b In einer Ligandenbande bei 651 cm^{-1} .

4. Die MCO-Deformationsschwingungen

Das Auffinden aller acht Raman- bzw. sechs IR-aktiver $\delta(\text{MCO})$ -Schwingungsbanden ist in keinem Fall der hier untersuchten Komplexe möglich. In den IR-Spektren (CH_2Cl_2) der jeweiligen Verbindungen erscheinen zwei oder drei intensive Absorptionen, die einen deutlichen Frequenzgang von Chrom (680 – 640 cm^{-1}) zu Molybdän (620 – 570 cm^{-1}) und Wolfram (610 – 560 cm^{-1}) zeigen (vgl. Tab. 5). In den IR-Spektren der Nujolsuspensionen sind die $\delta(\text{MCO})$ -Absorptionen teilweise stark verbreitert. Einige Banden, die in Lösungsspektren eng beieinander liegen, werden hier nicht mehr aufgelöst.

Die IR-Daten (Nujol) decken sich im Rahmen der Reproduzierbarkeit mit denen von Adams [6] angegebenen Werten. In den Ramanspektren erscheinen die $\delta(\text{MCO})$ -Banden generell intensitätsschwach und werden nur unvollständig beobachtet.

5. Die MC-Valenzschwingungen

Die Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingungen der Rasse A_1 führen in den Ramanspektren (CH_2Cl_2) bei allen Komplexen zu sehr intensiven, polarisierten

TABELLE 6

$\nu(\text{MC})$ -SCHWINGUNGSBANDEN DER KOMPLEXE $\text{M}(\text{CO})_4(\text{L-L})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L-L} = \text{dppm}, \text{dppe}, \text{dppp}$; Bandenmaxima in cm^{-1})

Rasse	$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppm})$		$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppe})$		$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	
	Raman (CH_2Cl_2)	IR (CH_2Cl_2)	Raman (CH_2Cl_2)	IR (CH_2Cl_2)	Raman (CH_2Cl_2)	IR (CH_2Cl_2)
A_1^1	472st(p)		485sst(p)		487sst(p)	
A_1^2	414sst(p)		413sst(p)		413sst(p)	
B_2						
B_1						
	$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppm})$		$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppe})$		$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	
	Raman (CH_2Cl_2)	IR (CH_2Cl_2)	Raman (CH_2Cl_2)	IR (CH_2Cl_2)	Raman (CH_2Cl_2)	IR (CH_2Cl_2)
A_1^1	455(Sch)(p)		447sst(p)		451sst(p)	
A_1^2	427sst(p)		426sst(p)		417m-st(p)	
B_2		431m(br)		430st(br)		423st
B_1		387m		390st		391m-st
	$\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppm})$		$\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppe})$		$\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	
	Raman (CH_2Cl_2)	IR (CH_2Cl_2)	Raman (CH_2Cl_2)	IR (CH_2Cl_2)	Raman (CH_2Cl_2)	IR (CH_2Cl_2)
A_1^1	459sst(p)		462sst(p)		463sst(p)	
A_1^2	439sst(p)		439st(p)		440m-st(p)	
B_2		435st(br)		428m-st		426m
B_1		397st-sst		398m-st		398m

Linien (vgl. Tab. 6), so dass deren Zuordnung ausser Zweifel steht. Die niedrigste, polarisierte $\nu(\text{MC})$ -Ramanbande wird jeweils der symmetrischen (MC)-Valenzschwingung der kollinearen OC-M-CO -Gruppierung (A_1^2) zugeordnet. Hier ist die M-C -Bindungsstärke deutlich geringer als in den kollinearen OC-M-P -Anordnungen, da Organophosphine schwächere π -Akzeptoren als CO sind. Die höher liegende polarisierte $\nu(\text{MC})$ -Ramanbande entspricht somit der $\nu(\text{MC})$ A_1^1 . Analoge Überlegungen führten auch zur Unterscheidung der beiden $\nu(\text{MC})$ A_1 in $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexen [19]. Die hier postulierten Bindungsverhältnisse spiegeln sich auch in den unterschiedlichen M-C -Abständen bei $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppm})$ [20] und $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppe})$ [21] wieder, die röntgenographisch untersucht worden sind. Die M-C -Abstände von CO-Gruppen *trans*-ständig zu den P-Atomen sind um 5–10 pm gegenüber den M-C -Abständen in *trans*-ständigen CO-Gruppen verkürzt.

Im Gegensatz zu den Ramanspektren findet man in den IR-Spektren (CH_2Cl_2) die $\nu(\text{MC})$ der A_1 -Rassen nicht. Dobson und Brown [4] ordnen anhand von IR-Spektren in den Komplexen *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4(\text{dppe})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) jeweils vier Banden als Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingungen zu, doch zeigen die hier durchgeführten Untersuchungen, dass es sich bei diesen Angaben meist um Schwingungen der Phenylsubstituenten des Liganden handelt.

TABELLE 7

WELLENZAHLEN VERSCHIEDENER $\nu(\text{MC})$ -SCHWINGUNGEN VON *trans*-CO—M—CO-GRUPPIERUNGEN IN OKTAEDRISCHEN METALLCARBONYLDERIVATEN (bei entarteten Schwingungen ist jeweils nur eine Symmetriekoordinate dargestellt).

Verbindungstyp		$\text{M}(\text{CO})_6$		$\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$		<i>cis</i> - $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$	
Punktgruppe		O_h		C_{4v}		C_{2v}	
Rasse der $\nu(\text{MC})$		F_{1u}		E		B_1	
Schwingungs- bilder							
M =		Mo	W	Mo	W	Mo	W
Ligand	Lit.						
-	22	367	374				
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	19			378	383		
PH_3	23			376	382		
3 Phosphine	24				384 ± 2		
dppm	diese Arbeit					387	397
dppe						390	398
dppp						391	398

Die $\nu(\text{MC})$ -Banden der Rassen B_1 und B_2 werden in den Ramanspektren nicht beobachtet. In den IR-Lösungsspektren findet man hingegen mit Ausnahme der Chromkomplexe diese beiden Schwingungen als mittlere bis starke Absorptionen. Eine Unterscheidung der beiden B -Rassen ist nur durch einen Frequenzvergleich mit ähnlichen $\nu(\text{MC})$ -Schwingungsformen in oktaedrischen Metallcarbonylderivaten möglich. Die $\nu(\text{MC}) B_1$ in den Komplexen *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4(\text{L}-\text{L})$ ist eine asymmetrische Schwingung zweier *trans*-ständiger CO-Gruppen und lässt sich mit der $\nu(\text{MC}) F_{1u}$ in $\text{M}(\text{CO})_6$ [22] bzw. der $\nu(\text{MC}) E$ in $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ [19,23,24] korrelieren (vgl. Tab. 7). Diese Vergleichsmethode ergibt für die Frequenzreihenfolge eindeutig $\nu(\text{MC}) B_2 > \nu(\text{MC}) B_1$, da die asymmetrische MC-Valenzschwingung zweier *trans*-ständiger CO-Gruppen in den vergleichbaren Molybdän- bzw. Wolframkomplexen nie über 400 cm^{-1} liegt. In den IR-Spektren erscheinen die $\nu(\text{MC})$ -Banden der B -Rassen mit vergleichbarer Intensität. Eine Rassenzuordnung nach der Methode der oszillierenden Dipole, die bei den symmetrieäquivalenten $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen zu guten Ergebnissen führt, kann hier nicht angewendet werden, da anscheinend Kopplungen mit anderen Schwingungen vorliegen.

6. Die MP-Valenzschwingungen

In den Ramanspektren (Festkörper und in CH_2Cl_2) findet man im Bereich

TABELLE 8

$\nu(\text{MP})$ -SCHWINGUNGSBANDEN DER KOMPLEXE $\text{M}(\text{CO})_4(\text{L-L})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L-L} = \text{dppm}, \text{dppe}, \text{dppp}$; Bandenmaxima im cm^{-1})

Verbindung	Raman (CH_2Cl_2)	ρ	Raman (fest)	FIR (Polyethylen)
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppm})$	177st (A_1)	~ 0.3	178sst	178m-st
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppe})$	210m-st (A_1)	> 0.1	211m-st	212m-st
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	193m-st (A_1)	> 0.1	190m	206sst
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppm})$	177m-st (A_1)	~ 0.3	177st	{ 193m 172m
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppe})$	192m (A_1)	~ 0.1	195m-st	191st
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	182m (A_1)	~ 0.2	183m-st	180sst
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppm})$	176m-st (A_1)	~ 0.2	178m-st	{ 184m-st 168m-st
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppe})$	183m (A_1)	~ 0.2	184m	183sst
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	175m (A_1)	~ 0.2	176m-st	176sst

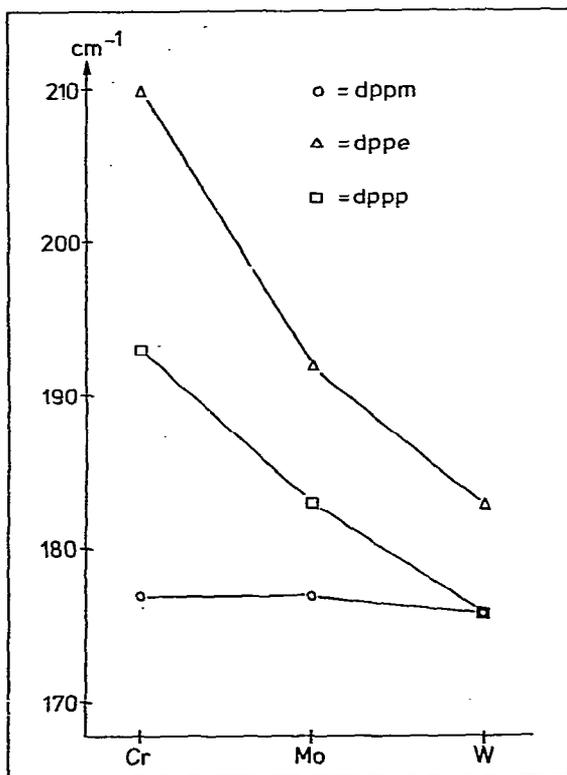


Fig. 4. Abhängigkeit der $\nu(\text{MP}_2)$ -Ramanbanden (CH_2Cl_2) der Klasse A_1 in den Komplexen $\text{M}(\text{CO})_4(\text{L-L})$ von der Art Liganden ($\text{L-L} = \text{dppm}, \text{dppe}, \text{dppp}$) und des Metalls ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).

der Metall—Phosphor-Valenzschwingungen bei allen Komplexen um 200 cm^{-1} nur eine intensive Linie, die aufgrund ihres Depolarisationsgrades der symmetrischen $\nu(\text{MP}_2)$ zugeordnet werden muss (vgl. Tab. 8). Die FIR-Spektren (Polyethylen) zeigen in diesem Bereich ebenfalls nur eine starke Absorption, deren Maxima mit denen der Ramanspektren übereinstimmen. Eine Ausnahme bilden lediglich *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4(\text{dppm})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit einer Bandenaufspaltung zu einem Dublett in den FIR-Festkörperspektren.

Die $\nu(\text{MP}_2)$ -Banden der Rasse A_1 zeigen in den Ramanlösungsspektren bei den Komplexen mit dppe und dppp einen deutlich massenbedingten Frequenzgang mit dem Metall (vgl. Fig. 4). Im Gegensatz dazu liegt die gleiche Schwingungsbande bei den Komplexen mit dppm für Chrom, Molybdän und Wolfram bei nahezu konstanter Wellenzahl. Dieser starke Einfluss der Chelatringgröße auf die Frequenzlagen kann nur mit Effekten sterischer Spannung erklärt werden. Für die Verbindungen *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4(\text{dppm})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) wird die $\nu(\text{MP}_2)$ wohl besser als eine "in plane"-Deformation des MP_2C -Vierringes mit Valenzschwingungscharakter interpretiert. Die zunehmende Ringspannung beim Übergang von den Komplexen mit dppe (Fünfring) zu denen mit dppm (Vierring) zeigt sich auch deutlich in den Röntgenstrukturanalysen. Der im Idealfall 90° betragende P—M—P-Winkel wird bei $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppe})$ auf 83.41° [21] und bei $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppm})$ sogar auf 67.3° [20] verengt. Der Massengang der $\nu(\text{MP}_2)$ -Banden ist bei den Fünfringkomplexen $\text{M}(\text{CO})_4(\text{dppe})$ gegenüber den Sechsringkomplexen $\text{M}(\text{CO})_4(\text{dppp})$ stärker ausgeprägt.

IV. Experimentelles

1. Aufnahme der Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-IR-12-Doppelstrahlspektrometer ($4000\text{--}250\text{ cm}^{-1}$) aufgenommen. Im Bereich $350\text{--}ca. 150\text{ cm}^{-1}$ fanden die Verbindungen zusätzlich eine Vermessung mit einem Beckman-Fourier-IR-720-Spektrometer in Form von Polyethylenpresslingen. Die Registrierung der Ramanspektren erfolgte im Bereich $2200\text{--}ca. 150\text{ cm}^{-1}$ mit dem Gerät Cary 82 der Firma Varian mit einem Kryptonlaser (Erregerlinie 647.1 nm) bzw. mit einem Argonlaser (Erregerlinie 514.5 nm) der Firma Spectra Physics. Die Depolarisationsgradmessungen wurden in einem rotierenden Probenhalter für Flüssigkeiten (Fa. Varian) mit membrangefilterten CH_2Cl_2 -Lösungen (Porengröße $0.3\text{ }\mu\text{m}$; Fa. Sartorius) durchgeführt.

2. Darstellung der Verbindungen

Alle Arbeiten wurden in wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln in N_2 -Schutzatmosphäre ausgeführt.

Die Verbindungen *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4(\text{L—L})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; und $\text{L—L} = \text{dppm}$ und dppe) wurden nach der Methode von Chatt und Watson [1] dargestellt, jedoch im Gegensatz zur Originalvorschrift nicht in Aceton, sondern aus Methylchlorid/Petrolether umkristallisiert. Die Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_4(\text{dppp})$ mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ wurden analog [1] dargestellt und wie oben beschrieben umkristallisiert. In der Tab. 9 sind einige analytische Daten der Komplexe $\text{M}(\text{CO})_4(\text{dppp})$ zusammengestellt.

TABELLE 9

ANALYSENDATEN DER KOMPLEXE $M(\text{CO})_4(\text{dppp})$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$)

Verbindung	Summenformel	Mol.-Gew.	Analysen: gef. (ber.) (%)		Fp. (°C)	Farbe
			C	H		
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{CrP}_2$	576.5	63.76 (64.59)	4.43 (4.55)	220–222	hellgelb
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{MoP}_2$	620.4	60.73 (60.01)	4.26 (4.22)	195	farblos
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppp})$	$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{P}_2\text{W}$	708.3	52.43 (52.56)	3.37 (3.70)	204	gelb

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fond der Chemischen Industrie, sowie Hoechst AG Frankfurt/Main danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Herrn Prof. Dr. R. Kramolowsky (Universität Hamburg) danken wir für die Überlassung des Rechenprogramms zur Bestimmung der CO-Kraftkonstanten.

Literatur

- 1 J. Chatt und H.R. Watson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 4980.
- 2 J. Chatt, G.H. Leigh und N. Thankarajan, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 105.
- 3 A.A. Chalmers, J. Lewis und R. Whyman, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1817.
- 4 G.R. Dobson und R.A. Brown, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1972) 2785.
- 5 C.L. Hyde und D.J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 12 (1972) 1075.
- 6 D.M. Adams, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1771.
- 7 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 105.
- 8 F.T. Delbeke, E.G. Claeys, G.P. van der Kelen und Z. Eeckhaut, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 213.
- 9 R.T. Jernigan, R.A. Brown und G.R. Dobson, *J. Coordin. Chem.*, 2 (1972) 47.
- 10 M.Y. Darensbourg und D.J. Darensbourg, *J. Chem. Educ.*, 51 (1974) 787.
- 11 W. Beck und K. Lottes, *Z. Naturforsch. B*, 19 (1964) 987.
- 12 W.D. Horrocks und H.R. Mann, *Spectrochim. Acta*, 21 (1964) 399.
- 13 A. Foffani, A. Poletti und R. Cataliotti, *Spectrochim. Acta A*, 24 (1968) 1437.
- 14 E.W. Abel, J. Dalton, I. Paul, J.G. Smith und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1203.
- 15 I.S. Butler und H.K. Spindjian, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1968) 145.
- 16 C.C. Barraclough, J. Lewis und R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2852.
- 17 V. Mayer, V. Gutmann und W. Greger, *Monatsh. Chem.*, 102 (1975) 1235.
- 18 V. Gutmann, *Monatsh. Chem.*, 108 (1977) 429.
- 19 F.R. Young, R.A. Levenson, M.N. Memering und G.R. Dobson, *Inorg. Chim. Acta*, 8 (1974) 61.
- 20 K.K. Cheung, T.F. Lai und K.S. Mok, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1644.
- 21 M.J. Bennet, F.A. Cotton und M.D. LaPrade, *Acta Cryst. B*, 27 (1971) 1899.
- 22 L.H. Jones, R.S. McDowell und M. Goldblatt, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2349.
- 23 C. Jeanne, R. Prince und R. Poilblanc, *Spectrochim. Acta A*, 31 (1975) 819.
- 24 R.A. Brown und G.R. Dobson, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 65.
- 25 G. Thiele, G. Zoubek, H.A. Lindner und J. Ellermann, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 133.