

Das Carbonylchlor(II)-Kation $[\text{ClCO}]^{+}$ **Eduard Bernhardt,* Helge Willner* und
Friedhelm Aubke*

Das $[\text{ClCO}]^{+}$ -Ion gehört zur Familie linearer dreiatomiger Moleküle mit 30 Elektronen (wie OCS , ONP , ONS^{+} und ArCN^{+}), die von theoretischem Interesse sind und besondere spektroskopische Eigenschaften aufweisen. Von praktischer Bedeutung sind die Carbonylhalogenkationen $[\text{XCO}]^{+}$ ($\text{X} = \text{F}$, Cl , Br) als reaktive Zwischenstufen in Friedel-Crafts-Reaktionen und in Plasma-Ätzprozessen. Während die Ionen $[\text{XCO}]^{+}$ ($\text{X} = \text{F}$,^[1, 2] Cl ,^[3] Br ,^[4]) in der Gasphase bekannt sind (Massenspektren, Dissoziationsenergien, für $[\text{FCO}]^{+}$ die Elektronenaffinität,^[2] Rotations-^[5] und Photoelektronenspektren^[6]) und $[\text{FCO}]^{+}$ ^[5] sowie $[\text{ClCO}]^{+}$ ^[7, 8] gut theoretisch untersucht sind, gibt es nur eine Arbeit, in der die Kationen $[\text{XCO}]^{+}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I)^[9] in kondensierter Phase nachgewiesen worden sind. In dieser Arbeit wurden bei der Reaktion von CO mit Cl_2 , Br_2 oder I_2 in einer Lösung von SO_2ClF und SbF_5 bei -78°C in den ^{13}C -NMR-Spektren Singulett bei $\delta = 133.7$, 127.0 und 100.4 beobachtet, die durch Vergleich mit den Spektren der entsprechenden COX_2 -Moleküle den Kationen $[\text{XCO}]^{+}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) zugeordnet werden.^[9] Es konnten also kurzlebige Kohlenstoffspezies in supersauren Lösungen erzeugt werden, doch ist mit den neuen ^{13}C -NMR-Signalen allein die Existenz der Carbonylhalogenkationen im kondensierten Zustand noch nicht zweifelsfrei bewiesen.

Während dieses Manuskript in Vorbereitung war, haben wir aus zwei Konferenzbeiträgen^[10, 11] von einer umfassenden, bisher nicht veröffentlichten Studie zum $[\text{ClCO}]^{+}$ -Ion erfahren,^[12] die neben Schwingungs- und ^{13}C -NMR-Spektren auch thermodynamische und Ab-initio-Rechnungen einschließt. Sie scheint unsere Ergebnisse zu bestätigen und zu vervollständigen.

Durch Zufall haben wir das $[\text{ClCO}]^{+}$ -Ion bei Versuchen zur Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{3+}$ erhalten. Bei der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, CO , SbF_5 und Cl_2 als Oxidationsmittel entsteht in guten Ausbeuten das bis 100°C thermisch stabile Salz $[\text{Fe}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$,^[13–15] das im IR-Spektrum eine zusätzliche Bande bei 2256 cm^{-1} aufweist. Diese Bande ordneten wir vorläufig dem $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{3+}$ -Ion zu,^[13, 14] da $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$ ^[16] die IR-aktive Bande $\tilde{\nu}_{\text{CO}}(\text{F}_{1u})$ bei 2254 cm^{-1} aufweist. Inzwischen haben wir aber zeigen können, daß bei der Umsetzung von CO mit Cl_2 in reinem SbF_5 (aber ohne $\text{Fe}(\text{CO})_5$) ebenfalls im IR-Spektrum die Bande bei 2256 cm^{-1} auftritt, die nun dem $[\text{ClCO}]^{+}$ -Ion zugeschrieben wird. Durch Optimierung der Reaktion entsteht schließlich das $[\text{ClCO}]^{+}$ -Ion in so guten

Ausbeuten, daß sich sein vollständiges Schwingungsspektrum registrieren läßt.

Wird reines SbF_5 im Molverhältnis von 4:1 mit COCl_2 oder $^{13}\text{COCl}_2$ oder mit einem 1:1-Gemisch aus CO oder ^{13}CO und Cl_2 bei Raumtemperatur in einem kleinen verschlossenen Glaskölbchen umgesetzt, so wird das Reaktionsgemisch nach wenigen Minuten fest und nach 10 Minuten teilweise wieder flüssig. Im Raman-Spektrum sind dann die Banden von SbF_5 verschwunden, und es treten neben den in Tabelle 1 auf-

Tabelle 1. Zuordnung der beobachteten Schwingungswellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] von $[\text{ClCO}]^{+}$ durch Vergleich mit theoretisch berechneten.^[a]

Zuordnung	Rasse	IR _{ber.} ^[b]	$[\text{Cl}^{12}\text{CO}]^{+}$		$[\text{Cl}^{13}\text{CO}]^{+}$	
			IR	Raman	IR	Raman
$2\nu_1$	Σ	4479 (0.07)	4486 (0.6)		4376 (0.4)	
$\nu_1 + 2\nu_3$	Σ		3188 (0.6)		3106 (0.5)	
$\nu_1 + \nu_2$ (^{35}Cl)	Σ	3052 (1.4)	3056 (2.4)		2995 (1.2)	
$\nu_1 + \nu_2$ (^{37}Cl)	Σ	3042 (0.5)	3047 (1.4)		2986 (1.1)	
$\nu_1 + \nu_3$	Π		2718 (0.06)		2649 (0.03)	
$5\nu_3$	Π		2344 (4.5)		2279 (1.5)	
ν_1, ν_{CO} (^{16}O)	Σ	2254 (100)	2256 (100)	2256 (100)	2200 (100)	2200 (100)
ν_1, ν_{CO} (^{18}O)	Σ		2212 (0.3)		2155 (1.2)	
$2\nu_3$	Σ		945 (3.0)	945 (14)	918 (1.8)	
ν_2, ν_{Cl} (^{35}Cl)	Σ	800 (5.9)	803 (7.5)	803 (76)	797 (7.1)	797 (65)
ν_2, ν_{Cl} (^{37}Cl)	Σ	790 (2.0)	794 (4.0)	794 (50)	788 (3.7)	789 (54)
ν_3, ν_{ClCO}	Π	475 ^[c]	468 (27)		454 (27)	

[a] Die zu erwartende Bande für die $3\nu_3$ -Schwingung wird von bisher nicht zugeordneten Banden im Bereich $1200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ überdeckt. Werte in Klammern sind relative Intensitäten. Für die Raman-Banden der Schwingungen ν_1 , ν_2 und ν_3 haben wir mit $\text{RHF}/6\text{-}311\text{G}(3\text{df}, 3\text{pd})$ ^[19] die relativen Intensitäten zu $100:41:0.4$ berechnet. [b] Lit. [7]. [c] Lit. [8].

geführten Banden des $[\text{ClCO}]^{+}$ - bzw. $[\text{Cl}^{13}\text{CO}]^{+}$ -Ions die Raman-Signale von oligomeren Fluoroantimonat-Anionen des Typs $[\text{Sb}_n\text{F}_{5n+1}]^{-}$ ($n > 2$) auf. Eine eindeutige Identifizierung des Gegenions ist im entstandenen Reaktionsgemisch nicht möglich. Außerdem läßt sich mit der ^{13}C -haltigen Suspension kein ^{13}C -NMR-Spektrum registrieren, da sich das $[\text{Cl}^{13}\text{CO}]^{+}$ -Salz nicht in SbF_5 löst und die große Linienbreite des ^{13}C -NMR-Signals des Salzes erlaubt keinen Vergleich mit der früheren Studie.^[9] Im Laufe von drei Tagen werden die Banden von $[\text{ClCO}]^{+}$ immer schwächer. Aus der Suspension entsteht eine klare Flüssigkeit, und es bildet sich unter anderem $[\text{SbCl}_4]^{+}$ (444 , 392 , 140 , 125 cm^{-1}),^[17, 18] was auf einen Cl/F -Austausch schließen läßt. Im IR-Spektrum der überstehenden Gasphase lassen sich COFCl , COF_2 sowie auch etwas CF_4 und CO_2 nachweisen. Für die Aufnahme der IR-Spektren der Suspension wurden in einer Trockenbox Proben zwischen Si-Scheiben als dünne Filme präpariert.

In Tabelle 1 sind beobachtete und berechnete Banden des $[\text{ClCO}]^{+}$ -Ions gegenübergestellt. Den berechneten Bandenpositionen liegen Ab-initio-Rechnungen mit sehr großen Basissätzen zugrunde, bei denen mit Ausnahme der Fermi-Resonanzen durch die ν_3 -Progression sämtliche Anharmonizitätskorrekturen berücksichtigt wurden.^[7, 8] In Anbetracht der Tatsache, daß die berechneten Wellenzahlen für das gasförmige Ion gelten, ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Bandenpositionen exzellent.

[*] Prof. Dr. H. Willner, Dr. E. Bernhardt

Anorganische Chemie der Universität

Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg

Fax: (+49) 203-379-2231

E-mail: willner@uni-duisburg.de

Prof. Dr. F. Aubke

Department of Chemistry, The University of British Columbia

Vancouver B.C. V6T1Z1 (Kanada)

Fax: (+1) 604-8222847

E-mail: aubke@chem.ubc.ca

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Damit ist das $[\text{ClCO}]^+$ -Ion in der kondensierten Phase zweifelsfrei nachgewiesen.

Schwingungsspektroskopisch verhält sich das $[\text{ClCO}]^+$ -Ion ähnlich wie die isoelektronischen Spezies $\text{ClCN}^{[20]}$ und $\text{SCO}^{[21]}$ – in der Rasse Σ gibt es eine Vielzahl anharmonischer Resonanzen zwischen Ober- und Kombinationstönen mit ν_1 und ν_2 . Diese Resonanzen erschweren eine Normalkoordinatenanalyse, bei denen nur ungestörte Grundschnwingungen zu benutzen sind. Entsprechend wurden in Tabelle 2 die Banden-

atom gebundene Addukt $\text{F}_2\text{CO} \cdot \text{SbF}_5^{[27]}$ und nicht das $[\text{FCO}]^+$ -Ion. Bei Verwendung eines CO/Br_2 -Gemisches ließ sich kein $[\text{BrCO}]^+$ nachweisen. Somit ist $[\text{FCO}]^+$ elektrophiler und $[\text{BrCO}]^+$ thermisch instabiler als das $[\text{ClCO}]^+$ -Ion.

Eingegangen am 4. November 1998 [Z12613]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 823–825

Stichwörter: IR-Spektroskopie • Kationen • Raman-Spektroskopie • Supersaure Systeme

Tabelle 2. Zuordnung der beobachteten und berechneten Schwingungswellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] der Grundschnwingungen von $[\text{ClCO}]^+$.

Zuordnung	$[\text{Cl}^{12}\text{CO}]^+$		$[\text{Cl}^{13}\text{CO}]^+$	
	beob.	ber. ^[a]	beob.	ber. ^[a]
ν_1 (^{16}O)	2255.6	2256.3	2199.6	2199.4
ν_1 (^{18}O)	2212.2	2212.5	2154.8	2154.0
$\nu_2^{[b]}$ (^{35}Cl)	810.7	811.5	806.1	806.1
$\nu_2^{[b]}$ (^{37}Cl)	801.7	801.8	797.0	796.1
ν_3	467.8	468.0	454.3	454.1

[a] Bei den Schwingungen ν_1 und ν_3 sind die berechnete Werte für $^{37}\text{ClCO}^+$ um 0.3 bzw. 0.5 cm^{-1} kleiner als die für $^{35}\text{ClCO}^+$. [b] Korrigiert auf Fermi-Resonanz mit $2\nu_3$ ($X_{33}-X_{11}=0.25$, $W_{233}=32.8\text{ cm}^{-1}$), siehe Text.

positionen der ν_2 -Schwingungen, wie in einer früheren Arbeit beschrieben,^[21] auf Fermi-Resonanz mit $2\nu_3$ korrigiert. Mit dem Programm MOLVIB^[22] ergeben sich unter Verwendung der vorausgesagten Strukturparameter $r_{\text{CO}}=112.2$, $r_{\text{CCl}}=156.6\text{ pm}^{[8]}$ und den in Tabelle 2 aufgeführten Schwingungsdaten, die auf 100 pm normierten Kraftkonstanten $F_{\text{CO}}=19.2(2)$, $F_{\text{CCl}}=6.51(5)$, $F_{\text{CO/CCl}}=0.8(1)$ und $F_{\text{OCCl}}=0.5034(7) \times 10^2\text{ Nm}^{-1}$. Die mit diesen Kraftkonstanten berechneten Schwingungsdaten sind in Tabelle 2 den Eingabedaten gegenübergestellt. Mit $19.2 \times 10^2\text{ Nm}^{-1}$ ist die CO-Kraftkonstante von $[\text{ClCO}]^+$ deutlich größer als im freien CO-Molekül ($18.6 \times 10^2\text{ Nm}^{-1[23]}$) aber kleiner als im $[\text{HCO}]^+$ -Ion ($21.3 \times 10^2\text{ Nm}^{-1[24]}$). Im $[\text{ClCO}]^+$ -Ion ist somit die CO-Gruppe ähnlich gebunden wie in den homoleptischen Carbonylkationen der Übergangsmetalle,^[25] in denen CO bei schwacher π -Rückbindung überwiegend σ -gebunden und die CO-Bindung stark polarisiert ist. Eine Übereinstimmung der Bandenlage von ν_1 (Tabelle 1 und 2) mit der Lage der $\tilde{\nu}_6(\text{F}_{1u})$ -Bande des $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$ -Ions, die uns zu dieser Studie motiviert hatte, ist darum nicht überraschend. Die Kraftkonstante $F_{\text{CCl}}=6.51 \times 10^2\text{ Nm}^{-1}$ ist ungewöhnlich groß und typisch für eine C-Cl-Bindung mit sp-hybridisiertem Kohlenstoffatom (C_2Cl_2 : $5.2 \times 10^2\text{ Nm}^{-1}$ (mit Daten aus Lit. [26] berechnet nach Lit. [22]); ClCN : $5.3 \times 10^2\text{ Nm}^{-1[8]}$).

Wie wir hier zeigen konnten, ist das Reaktionsmedium, das die Lewis-Säure SbF_5 und oligomere Fluoroamtimonat-Ionen enthält, in der Lage, das superelektrophile $[\text{ClCO}]^+$ -Ion bei Raumtemperatur zu stabilisieren. Durch Abpumpen von überschüssigem SbF_5 bei Raumtemperatur läßt sich allerdings kein $[\text{ClCO}]^+$ -Salz isolieren, sondern es entsteht langsam COFCl . Interessanterweise ließ sich bei unseren früheren Versuchen zur Bildung von $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{3+}$ ^[13–15] das $[\text{ClCO}]^+$ -Ion als Komponente in festen, bei Raumtemperatur stabilen Salzgemischen isolieren.

Bei der Umsetzung von SbF_5 mit COF_2 unter den oben genannten Bedingungen entstand das über das Sauerstoff-

- [1] F. Grandinetti, F. Pepi, A. Ricci, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 495–501.
- [2] T. J. Buckley, R. D. Johnson III, R. E. Huie, Z. Zhang, S. C. Kuo, R. B. Klemm, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 4879–4885.
- [3] T. Kotiaho, B. J. Shay, R. G. Cooks, M. N. Eberlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1004–1014.
- [4] O. Bortolini, S. S. Yang, R. G. Cooks, *Org. Mass Spectrom.* **1993**, 28, 1313–1322.
- [5] P. Botschwina, P. Sebald, M. Bogey, C. Demuyneck, J.-L. Destombes, *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, 153, 255–275.
- [6] J. M. Dyke, N. Jonathan, A. Morris, M. J. Winter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1981**, 77, 667–672.
- [7] K. A. Peterson, R. C. Mayrhofer, R. C. Woods, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 431–441.
- [8] Y. Pak, R. C. Woods, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 5094–5102.
- [9] G. K. S. Prakash, J. W. Bausch, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3203–3205.
- [10] K. O. Christe, B. Hoge, J. A. Sheehy, W. W. Wilson, X. Zhang, *Abstr. Pap. 216th ACS National Meeting* (Boston, MA) **1998**, Div. of F₂-chem. 036.
- [11] B. Hoge, J. A. Sheehy, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, K. O. Christe, *Abstr. Pap. 12th European Symposium of Fluorine Chemistry* (Berlin) **1998**, B39.
- [12] B. Hoge, J. A. Sheehy, J. A. Boatc, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [13] B. Bley, H. Willner, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 158–160.
- [14] B. Bley, Dissertation, Universität Hannover, **1997**.
- [15] E. Bernhardt, B. Bley, R. Wartchow, H. Willner, F. Aubke, E. Bill, P. Kuhn, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] C. Bach, H. Willner, C. Wang, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2104–2106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1974–1976.
- [17] J. G. Ballard, T. Birchall, *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 2947–2950.
- [18] W. J. Casteel, P. Kolb, N. LeBlond, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 929–942.
- [19] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 94, Manual Version 5.0*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [20] A. Saouli, I. Dubois, J. F. Blavier, H. Bredohl, G. Blanquet, C. Meyer, F. Meyer, *J. Mol. Spectrosc.* **1994**, 165, 349–357.
- [21] A. Foord, J. G. Smith, D. H. Whiffen, *Mol. Phys.* **1975**, 29, 1685–1704.
- [22] T. Sundius, *J. Mol. Struct.* **1990**, 218, 321.
- [23] D. H. Rank, D. P. Eastman, B. S. Rao, T. A. Wiggins, *J. Opt. Soc. Am.* **1961**, 51, 929.
- [24] E. Hirota, Y. Endo, *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, 127, 527–534.
- [25] H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2506–2530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2402–2405.
- [26] D. McNaughton, *Struct. Chem.* **1992**, 3, 245–252.
- [27] G. S. H. Chen, J. Passmore, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1257–1261.