

## Das Carbonylchlor(I)-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<sup>+</sup> und ArCN<sup>+</sup>), die von theoretischem Interesse sind und besondere spektroskopische Eigenschaften aufweisen. Von praktischer Bedeutung sind die Carbonylhalogenkationen  $[\text{XCO}]^+$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) als reaktive Zwischenstufen in Friedel-Crafts-Reaktionen und in Plasma-Ätzprozessen. Während die Ionen  $[\text{XCO}]^+$  ( $\text{X} = \text{F},^{[1,2]} \text{Cl},^{[3]} \text{Br}^{[4]}$ ) in der Gasphase bekannt sind (Massenspektren, Dissoziationsenergien, für  $[\text{FCO}]^+$  die Elektronenaffinität,<sup>[2]</sup> Rotations-<sup>[5]</sup> und Photoelektronenspektren<sup>[6]</sup>) und  $[\text{FCO}]^+{[5]}$  sowie  $[\text{ClCO}]^+{[7,8]}$  gut theoretisch untersucht sind, gibt es nur eine Arbeit, in der die Kationen  $[\text{XCO}]^+$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )<sup>[9]</sup> in kondensierter Phase nachgewiesen worden sind. In dieser Arbeit wurden bei der Reaktion von CO mit Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> oder I<sub>2</sub> in einer Lösung von SO<sub>2</sub>CIF und SbF<sub>5</sub> bei -78 °C in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren Singulets bei  $\delta = 133.7, 127.0$  und 100.4 beobachtet, die durch Vergleich mit den Spektren der entsprechenden COX<sub>2</sub>-Moleküle den Kationen  $[\text{XCO}]^+$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) zugeordnet werden.<sup>[9]</sup> Es konnten also kurzlebige Kohlenstoffspesies in supersauren Lösungen erzeugt werden, doch ist mit den neuen <sup>13</sup>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<sup>[10,11]</sup> von einer umfassenden, bisher nicht veröffentlichten Studie zum  $[\text{ClCO}]^+$ -Ion erfahren,<sup>[12]</sup> die neben Schwingungs- und <sup>13</sup>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 Fe(CO)<sub>5</sub>, CO, SbF<sub>5</sub> und Cl<sub>2</sub> als Oxidationsmittel entsteht in guten Ausbeuten das bis 100 °C thermisch stabile Salz  $[\text{Fe}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ ,<sup>[13-15]</sup> das im IR-Spektrum eine zusätzliche Bande bei 2256 cm<sup>-1</sup> aufweist. Diese Bande ordneten wir vorläufig dem  $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{3+}$ -Ion zu,<sup>[13,14]</sup> da  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$ <sup>[16]</sup> die IR-aktive Bande  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}(\text{F}_{1u})$  bei 2254 cm<sup>-1</sup> aufweist. Inzwischen haben wir aber zeigen können, daß bei der Umsetzung von CO mit Cl<sub>2</sub> in reinem SbF<sub>5</sub> (aber ohne Fe(CO)<sub>5</sub>) ebenfalls im IR-Spektrum die Bande bei 2256 cm<sup>-1</sup> 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<sub>5</sub> im Molverhältnis von 4:1 mit COCl<sub>2</sub> oder <sup>13</sup>COCl<sub>2</sub> oder mit einem 1:1-Gemisch aus CO oder <sup>13</sup>CO und Cl<sub>2</sub> 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<sub>5</sub> verschwunden, und es treten neben den in Tabelle 1 auf-

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

Zuordnung	Rasse	$[\text{Cl}^{12}\text{CO}]^+$		$[\text{Cl}^{13}\text{CO}]^+$	
		IR <sub>ber.</sub> <sup>[b]</sup>	IR	Raman	IR
2v <sub>1</sub>	$\Sigma$	4479 (0.07)	4486 (0.6)		4376 (0.4)
v <sub>1</sub> + 2v <sub>3</sub>	$\Sigma$		3188 (0.6)		3106 (0.5)
v <sub>1</sub> + v <sub>2</sub> ( <sup>35</sup> Cl)	$\Sigma$	3052 (1.4)	3056 (2.4)		2995 (1.2)
v <sub>1</sub> + v <sub>2</sub> ( <sup>37</sup> Cl)	$\Sigma$	3042 (0.5)	3047 (1.4)		2986 (1.1)
v <sub>1</sub> + v <sub>3</sub>	$\Pi$		2718 (0.06)		2649 (0.03)
5v <sub>3</sub>	$\Pi$		2344 (4.5)		2279 (1.5)
v <sub>1</sub> , v <sub>CO</sub> ( <sup>16</sup> O)	$\Sigma$	2254 (100)	2256 (100)	2256 (100)	2200 (100) 2200 (100)
v <sub>1</sub> , v <sub>CO</sub> ( <sup>18</sup> O)	$\Sigma$			2212 (0.3)	2155 (1.2)
2v <sub>3</sub>	$\Sigma$		945 (3.0)	945 (14)	918 (1.8)
v <sub>2</sub> , v <sub>CCl</sub> ( <sup>35</sup> Cl)	$\Sigma$	800 (5.9)	803 (7.5)	803 (76)	797 (7.1) 797 (65)
v <sub>2</sub> , v <sub>CCl</sub> ( <sup>37</sup> Cl)	$\Sigma$	790 (2.0)	794 (4.0)	794 (50)	788 (3.7) 789 (54)
v <sub>3</sub> , v <sub>ClCO</sub>	$\Pi$	475 <sup>[c]</sup>	468 (27)		454 (27)

[a] Die zu erwartende Bande für die 3v<sub>3</sub>-Schwingung wird von bisher nicht zugeordneten Banden im Bereich 1200–1700 cm<sup>-1</sup> überdeckt. Werte in Klammern sind relative Intensitäten. Für die Raman-Banden der Schwingungen v<sub>1</sub>, v<sub>2</sub> und v<sub>3</sub> haben wir mit RHF/6-311G(3df,3pd)<sup>[19]</sup> die relativen Intensitäten zu 100:41:0.4 berechnet. [b] Lit. [7]. [c] Lit. [8].

gefährten 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 <sup>13</sup>C-haltigen Suspension kein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum registrieren, da sich das  $[\text{Cl}^{13}\text{CO}]^+$ -Salz nicht in SbF<sub>5</sub> löst und die große Linienbreite des <sup>13</sup>C-NMR-Signals des Salzes erlaubt keinen Vergleich mit der früheren Studie.<sup>[9]</sup> 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<sup>-1</sup>),<sup>[17,18]</sup> was auf einen Cl/F-Austausch schließen läßt. Im IR-Spektrum der überstehenden Gasphase lassen sich COFCl, COF<sub>2</sub> sowie auch etwas CF<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> 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 v<sub>3</sub>-Progression sämtliche Anharmonizitätskorrekturen berücksichtigt wurden.<sup>[7,8]</sup> 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  $\Sigma$  gibt es eine Vielzahl anharmonischer Resonanzen zwischen Ober- und Kombinationstönen mit  $\nu_1$  und  $\nu_2$ . Diese Resonanzen erschweren eine Normalkoordinatenanalyse, bei denen nur ungestörte Grundschwingungen zu benutzen sind. Entsprechend wurden in Tabelle 2 die Banden-

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

Zuordnung		$[\text{Cl}^{12}\text{CO}]^+$		$[\text{Cl}^{35}\text{CO}]^+$	
	beob.	ber. <sup>[a]</sup>	beob.	ber. <sup>[a]</sup>	
$\nu_1(^{16}\text{O})$	2255.6	2256.3	2199.6	2199.4	
$\nu_1(^{18}\text{O})$	2212.2	2212.5	2154.8	2154.0	
$\nu_2^{[b]}(^{35}\text{Cl})$	810.7	811.5	806.1	806.1	
$\nu_2^{[b]}(^{37}\text{Cl})$	801.7	801.8	797.0	796.1	
$\nu_3$	467.8	468.0	454.3	454.1	

[a] Bei den Schwingungen  $\nu_1$  und  $\nu_3$  sind die berechneten Werte für  $^{[37]\text{ClCO}]^+$  um 0.3 bzw. 0.5 cm<sup>-1</sup> kleiner als die für  $^{[35]\text{ClCO}]^+$ . [b] Korrigiert auf Fermi-Resonanz mit  $2\nu_3$  ( $X_{33}-X_{11}=0.25$ ,  $W_{233}=32.8$  cm<sup>-1</sup>), siehe Text.

positionen der  $\nu_2$ -Schwingungen, wie in einer früheren Arbeit beschrieben,<sup>[21]</sup> auf Fermi-Resonanz mit  $2\nu_3$  korrigiert. Mit dem Programm MOLVIB<sup>[22]</sup> ergeben sich unter Verwendung der vorausgesagten Strukturparameter  $r_{\text{CO}}=112.2$ ,  $r_{\text{CCl}}=156.6$  pm<sup>[8]</sup> 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  $F_{\text{OCCl}}=0.5034(7) \times 10^2$  N m<sup>-1</sup>. Die mit diesen Kraftkonstanten berechneten Schwingungsdaten sind in Tabelle 2 den Eingabedaten gegenübergestellt. Mit  $19.2 \times 10^2$  N m<sup>-1</sup> ist die CO-Kraftkonstante von  $[\text{ClCO}]^+$  deutlich größer als im freien CO-Molekül ( $18.6 \times 10^2$  N m<sup>-1</sup><sup>[23]</sup>) aber kleiner als im  $[\text{HCO}]^+$ -Ion ( $21.3 \times 10^2$  N m<sup>-1</sup><sup>[24]</sup>). Im  $[\text{ClCO}]^+$ -Ion ist somit die CO-Gruppe ähnlich gebunden wie in den homoleptischen Carbonylkationen der Übergangsmetalle,<sup>[25]</sup> in denen CO bei schwacher  $\pi$ -Rückbindung überwiegend  $\sigma$ -gebunden und die CO-Bindung stark polarisiert ist. Eine Übereinstimmung der Bandenlage von  $\nu_1$  (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  $F_{\text{CCl}}=6.51 \times 10^2$  N m<sup>-1</sup> ist ungewöhnlich groß und typisch für eine C-Cl-Bindung mit sp-hybridisiertem Kohlenstoffatom ( $\text{C}_2\text{Cl}_2$ :  $5.2 \times 10^2$  N m<sup>-1</sup> (mit Daten aus Lit. [26] berechnet nach Lit. [22]));  $\text{ClCN}$ :  $5.3 \times 10^2$  N m<sup>-1</sup><sup>[8]</sup>).

Wie wir hier zeigen konnten, ist das Reaktionsmedium, das die Lewis-Säure  $\text{SbF}_5$  und oligomere Fluoroammonium-Ionen enthält, in der Lage, das superelektrophile  $[\text{ClCO}]^+$ -Ion bei Raumtemperatur zu stabilisieren. Durch Abpumpen von überschüssigem  $\text{SbF}_5$  bei Raumtemperatur lässt sich allerdings kein  $[\text{ClCO}]^+$ -Salz isolieren, sondern es entsteht langsam  $\text{COFCl}$ . Interessanterweise ließ sich bei unseren früheren Versuchen zur Bildung von  $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{3+}$ <sup>[13–15]</sup> das  $[\text{ClCO}]^+$ -Ion als Komponente in festen, bei Raumtemperatur stabilen Salzgemischen isolieren.

Bei der Umsetzung von  $\text{SbF}_5$  mit  $\text{COF}_2$  unter den oben genannten Bedingungen entstand das über das Sauerstoff-

atom gebundene Addukt  $\text{F}_2\text{CO} \cdot \text{SbF}_5$ <sup>[27]</sup> und nicht das  $[\text{FCO}]^+$ -Ion. Bei Verwendung eines  $\text{CO}/\text{Br}_2$ -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 [Z 12613]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 823–825

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

- [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. Botschwinia, P. Sebald, M. Bogey, C. Demuynck, 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  $\text{F}_2$ -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.