

## OTTO VOHLER

### IR-Absorptionsmessungen an Kobaltcarbonyl-Phosphin-Verbindungen<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 26. März 1958)

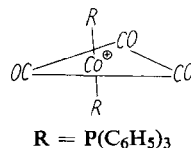
Die ionogen gebaute Kobaltcarbonyl-Phosphin-Verbindung  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$  und das phosphinsubstituierte Derivat zweikerniger Struktur  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$  werden durch unterschiedliche IR-Absorptionsfrequenzen eindeutig charakterisiert. Demzufolge besitzt das  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]^\oplus$ -Kation eine trigonal-bipyramidale Struktur, während die Dimerisierung des echten Substitutionsprodukts durch eine Co—Co-Bindung erfolgen dürfte.

Im Anschluß an IR-spektroskopische Untersuchungen echter Substitutionsprodukte des Kobalttetracarbonyls und verschiedener ionogener Tetracarbonylkobaltate<sup>2)</sup> soll nun die *unterschiedliche Struktur von  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$  und  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$* <sup>1)</sup> auf Grund ihrer Schwingungsspektren diskutiert werden.

Die IR-Absorptionsspektren dieser beiden Verbindungen unterscheiden sich wesentlich in Lage und Intensität der Schwingungsbanden. Während das echte Substitutionsprodukt im 5- $\mu$ -Gebiet nur *eine intensive Absorption* bei  $1950\text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei  $1960\text{ cm}^{-1}$  aufweist, treten bei dem komplexen Tetracarbonylkobaltat *zwei getrennte Absorptionsbereiche* auf, die es gestatten, kationisch gebundenes Kohlenoxyd von anionisch gebundenem zu unterscheiden. Die Zuordnung erfolgt sehr leicht unter dem Gesichtspunkt, daß die C—O-Valenzfrequenz des Anions wegen der hier größeren formalen negativen Aufladung des zentralen Kobaltatoms erheblich kleiner sein muß als die des Kations. Sie wird außerdem experimentell durch Spektren von Verbindungen bestätigt, die durch Fällungsreaktionen mit großvolumigen Kationen oder Anionen aus der ursprünglichen Substanz erhalten wurden.

Im IR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$  in Aceton-Lösung repräsentiert die Absorptionsbande bei  $2008\text{ cm}^{-1}$  die C—O-Valenzschwingung des Kations; die entsprechende Valenzfrequenz des  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ -Anions hingegen liegt in Übereinstimmung mit den übrigen Tetracarbonylkobaltaten<sup>2)</sup> bei  $1887\text{ cm}^{-1}$ .

Auf Grund des  $\text{dsp}^3$ -Hybrids seiner Valenzen besitzt das zentrale Kobaltatom im  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]^\oplus$ -Kation trigonal-bipyramidale Umgebung; die drei CO-Gruppen besetzen dabei die Ecken der Basisfläche (nebenstehende Abbild.).



<sup>1)</sup> 93. Mitteil. über Metallcarbonyle (von W. HIEBER und Mitarbb.). — 92. Mitteil.: W. HIEBER und W. FREYER, Chem. Ber. **91**, 1230 [1958], vorstehend.

<sup>2)</sup> O. VOHLER, Chem. Ber. **91**, 1161 [1958].

Gruppentheoretische Symmetriebetrachtungen führen für dieses Strukturmodell der Punktgruppe  $D_{3h}$  unter Vernachlässigung der inneren Schwingungen der beiden Triphenylphosphin-Gruppen ( $P(C_6H_5)_3$  als Punktmasse R) und Beachtung der Auswahlregeln zu der Schwingungsrassenaufteilung der Tab. 1. Danach läßt das IR-Spektrum im  $5\text{-}\mu$ -Bereich in voller Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund nur *eine* zweifach entartete  $\nu_{C-O}$  der Rasse  $E'$  erwarten; die zweite C—O-Valenzschwingung ist vollsymmetrisch ( $A_1'$ ) und daher nur *Raman*-aktiv.

Tab. 1. Normalschwingungen von  $[Co(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2]^{\oplus}$ ,  $D_{3h}$  \*)

Rasse	Aktivität	Skelettschwingungen				C—O-Schwingungen	
		$\omega_{Co-R}$	$\omega_{Co-CO}$	$\Delta_{R-Co-CO}$	$\Delta_{Co-CO}$	$\nu_{C-O}$	$\delta_{C-O}$
$A_1'$	Ra	1	1	—	—	1	—
$A_1''$	i. a.	—	—	—	—	—	—
$A_2'$	i. a.	—	—	—	—	—	1
$A_2''$	<i>IR</i>	1	—	1	—	—	1
$E'$	Ra, <i>IR</i>	—	1	1	1	1	1
$E''$	Ra	—	—	1	—	—	1

( $\omega, \nu$  = Valenzschwingung;  $\Delta, \delta$  = Deformationsschwingung)

\*) ohne Berücksichtigung der inneren Schwingungen von  $R = P(C_6H_5)_3$

Tab. 2. IR-Absorptionsfrequenzen von Kobaltcarbonyl-Verbindungen im  $5\text{-}\mu$ -Gebiet

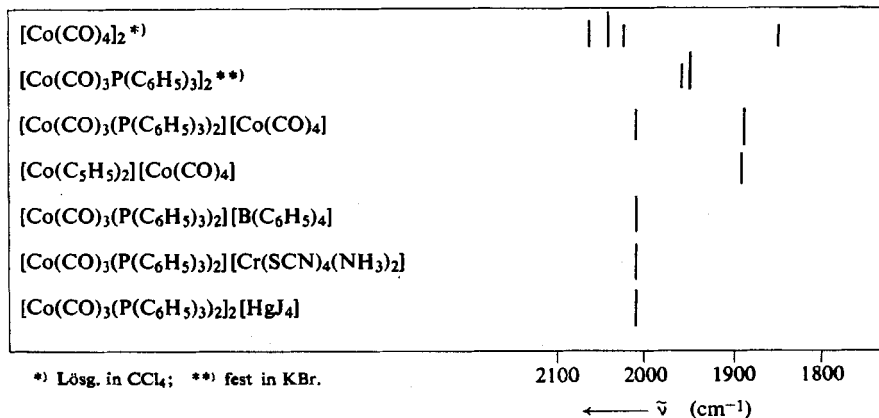
Substanz	fest in KBr $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] Int. **)	Lösg. in Aceton $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] Int. **)	Bemerkung
$[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]_2$	2030 ww		
	1960 m (sh)		$\nu_{C-O}$
	1950 ss		$\nu_{C-O}$
	1902 ww		
$[Co(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2][Co(CO)_4]$	2072 ww	2072 ww	
	2002 s	2008 s	$\nu_{C-O}$
	1927 w		
$[Co(C_5H_5)_2][Co(CO)_4]$	1883 ss	1887 ss	$\nu_{C-O}$
	1870 *)ss	1890 ss	$\nu_{C-O}$
$[Co(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2][B(C_6H_5)_4]$	2068 w		
	2004 ss	2007 ss	$\nu_{C-O}$
	1972 w(sh)		
$[Co(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$	2071 ss	2073 ss	$\nu_{C-N}$
	2014 m	2006 s	$\nu_{C-O}$
	1994 s		
$[Co(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2][HgJ_4]$	2064 w	2061 w	
	2011 m(sh)	2007 ss	$\nu_{C-O}$
	1998 ss		

\*)  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ , je nach Fällungsbedingungen bei der Darstellung der Substanz

\*\*\*) ss: sehr stark, s: stark, m: mittel, w: schwach, ww: sehr schwach, sh: Schulter

Ersetzt man im  $[Co(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2][Co(CO)_4]$  das Kobaltat-Anion durch  $[B(C_6H_5)_4]^{\ominus}$ ,  $[HgJ_4]^{2\ominus}$  oder  $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^{\ominus}$ , so zeigen die IR-Spektren von Aceton-Lösungen dieser Verbindungen erwartungsgemäß die infrarotaktive C—O-Valenzfrequenz *unverändert* bei  $2007 \text{ cm}^{-1}$  unabhängig vom jeweiligen Anion, was ihre ionogene Struktur bestätigt (vgl. Abbild. 1 und Tab. 2). Diese Schwingung ist

bei den in KBr eingebetteten Festsubstanzen zwar nur unerheblich längerwellig (ca.  $2003\text{ cm}^{-1}$ ), aber außerdem zum Teil in zwei Banden aufgespalten. Diesen Effekt zeigt das  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{HgJ}_4]$  nur schwach, beim  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$  hingegen tritt er deutlich in Erscheinung. Neben der aufgespaltenen  $\nu_{\text{C-O}}$  ( $2014$  und  $1994\text{ cm}^{-1}$ ) findet man hier bei  $2071\text{ cm}^{-1}$  die sehr intensive C—N-Valenzschwingung des Rhodanidliganden im Anion. Diese Aufspaltung der zweifach



Abbild. 1. C—O-Valenzfrequenzen von Kobaltcarbonyl-Verbindungen in Aceton-Lösung

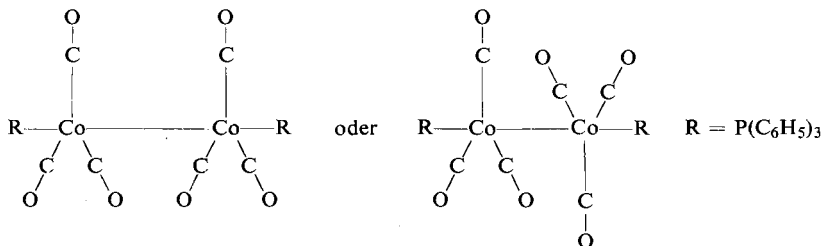
entarteten C—O-Valenzschwingung beruht offensichtlich auf einer Störung der Molekelsymmetrie infolge eines Kristallgittereffekts, der dadurch die Aufhebung der Entartung bewirkt. In diesem Ergebnis findet die Zuordnung der C—O-Valenzfrequenz zur Rasse  $E'$  und somit die vorgeschlagene trigonal-bipyramidale Struktur des  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]^{\ominus}$ -Ions ihre eindeutige Bestätigung.

Die Frequenz der dreifach entarteten C—O-Valenzschwingung ( $F_2$ ) des tetraedrischen *Tetracarbonyl-kobaltat(-I)-Anions* ist auch in seiner Verbindung mit dem  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]^{\oplus}$ -Kation infolge des vermehrten Gewichtes der mesomeren Grenzstruktur  $\text{Me} \rightleftharpoons \text{C}=\overset{\ominus}{\text{O}}$  — höhere formale negative Aufladung des Zentralmetalls — erniedrigt und ihre Wellenzahl beträgt übereinstimmend mit anderen Tetracarbonylkobaltaten<sup>2)</sup>  $1887$  bzw.  $1883\text{ cm}^{-1}$  (Abbild. 1 und Tab. 2).

Darüber hinaus findet sich diese anionische C—O-Valenzfrequenz praktisch unverändert in dem aus  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$  durch Umsetzung mit  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Br}$  dargestellten  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ , dessen Spektrum wiederum mit demjenigen der aus  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$  und  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Br}$  erhaltenen Substanz vollkommen identisch ist.

$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  ist magnetischen Messungen zufolge *dimer* gebaut. Die Verknüpfung der beiden Triphenylphosphin-tricarbonyl-kobalt-Einheiten könnte wie beim dimeren Kobalttetracarbonyl über Kohlenoxydbrücken erfolgen. Der Vergleich der Spektren beider Verbindungen zeigt indessen eine grundsätzliche Verschiedenheit im Gebiet der C—O-Valenzschwingungen. Während das reine Carbonyl einen *deutlichen Frequenzunterschied zwischen endständigem und Brücken-CO* erkennen läßt,

tritt beim Phosphinprodukt offensichtlich nur endständiges Kohlenoxyd in Erscheinung ( $\bar{\nu}_{C-O} = 1960$  und  $1950\text{ cm}^{-1}$ ), so daß die beiden Molekelhälften wie beim Mangancarbonyl<sup>3)</sup> durch eine *Metall-Metall-Bindung* verbunden sein dürften:



Die beiden Strukturmodelle der Punktgruppen  $D_{3h}$  und  $D_{3d}$  sind allerdings IR-spektroskopisch *nicht unterscheidbar*, da jedes die gleiche Anzahl und Art infraraktiver Schwingungen erwarten läßt (Tab. 3).

Tab. 3. Normalschwingungen von  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ -Strukturmodellen,  $D_{3h}$  und  $D_{3d}$ \*)

Rasse $D_{3h}/D_{3d}$	Aktivität $D_{3h}/D_{3d}$	Skelettschwingungen					C-O-Schwing.	
		$\omega_{\text{Co}-\text{Co}}$	$\omega_{\text{Co}-\text{R}}$	$\omega_{\text{Co}-\text{CO}}$	$\Delta_{\text{R}-\text{Co}-\text{CO}}$	$\Delta_{\text{Co}-\text{CO}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	$\delta_{\text{C}-\text{O}}$
$A_1'/A_{1g}$	Ra/Ra	1	1	1	1	—	1	1
$A_1''/A_{1u}$	i. a./i. a.	—	—	—	—	1	—	1
$A_2'/A_{2g}$	i. a./i. a.	—	—	—	—	—	—	1
$A_2''/A_{2u}$	IR/IR	—	1	1	1	—	1	1
$E'/E_g$	Ra, IR/Ra	—	—	1	2	1	1	2
$E''/E_u$	Ra/IR	—	—	1	2	1	1	2

\*) ohne Berücksichtigung der inneren Schwingungen von  $\text{R} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

In Übereinstimmung mit der Schwingungsanalyse für die Symmetrieklassen  $D_{3h}$  und  $D_{3d}$  werden im Spektrum der Festsubstanz *zwei*  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  ( $1960$  und  $1950\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet. Wegen der äußerst geringen Löslichkeit in allen gebräuchlichen Solventen war es jedoch nicht möglich, sie in Lösung zu vermessen.

Die Verbindung wurde *aus drei verschiedenen Ausgangssubstanzen*,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{AgCo}(\text{CO})_4$  sowie  $[\text{Co}(\text{CO})_3]_4$  dargestellt, wobei alle drei Reaktionsprodukte *eindeutig identische Spektren* ergaben.

### Experimentelle Bemerkungen

Die Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Doppelstrahl-IR-Spektralphotometer Mod. 21 mit NaCl-Optik aufgenommen. Soweit es sich um luftempfindliche Substanzen handelt, wurden die Proben in Stickstoffatmosphäre vorbereitet und vermessen.

Für die Unterstützung dieser Arbeiten spreche ich der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE meinen verbindlichsten Dank aus.

<sup>3)</sup> Vgl. W. E. WILSON, Z. Naturforsch. **13b**, im Ersch., und die dort<sup>4)</sup> zit. Lit.