

## Dreikernige Sandwichkomplexe mit Dialkylphosphonat-Brückenliganden: Synthese, NMR-, IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen

Wolfgang Kläui\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich,  
Rämistr. 76, CH-8001 Zürich, und

Kurt Dehnicke

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Lahnberge, D-3550 Marburg

Eingegangen am 13. April 1977

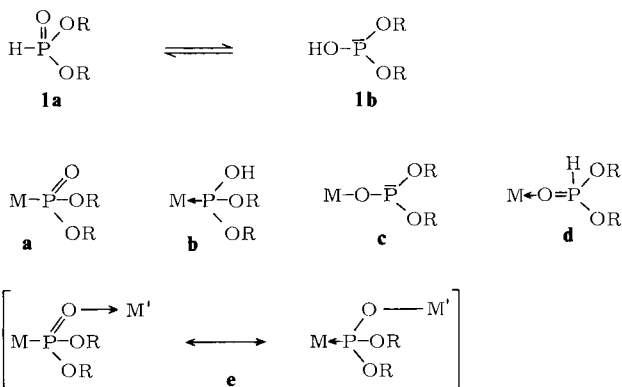
Es wird über die Synthese des Halbsandwichkomplexes  $[C_5H_5Co\{P(O)(OR)_2\}_2\{P(OH)(OR)_2\}]$  (**4**) aus  $[C_5H_5Co\{P(OR)_2O\}_3BF]BF_4$  (**3**) berichtet. **4** ist ein neuartiger  $O_3$ -Tripodligand, der mit den zweiwertigen Metall-Ionen  $M = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg$  zu dreikernigen Verbindungen der Zusammensetzung  $[{(C_5H_5)Co\{P(O)(OR)_2\}_3}_2M]$  (**5a–m**) reagiert. In den sandwich-artigen Komplexen **5** bilden die Dialkylphosphonatliganden Brücken der Art  $Co-(P-O)_3-M-(O-P)_3-Co$  zwischen den drei Metallzentren. Die  $^1H$ -NMR-Spektren werden diskutiert. Im IR-Spektrum beobachtet man als Folge der nicht regulären Oktaederkoordination beim  $Cu^{II}$ -Komplex **5j** und bei der Quecksilberverbindung **5m** eine Aufspaltung der  $\nu P=O$  und  $\delta P=O$ -Banden. An Hand der IR-Spektren wird gezeigt, daß die Jahn-Teller-Verzerrung des  $Cu^{II}$ -Komplexes **5j** unter einem Druck von 35 kbar aufgehoben werden kann.

### Trinuclear Sandwich Compounds Containing Dialkylphosphonate as Bridging Ligands: Synthesis, NMR-, IR-, and Raman Studies

The solvolysis of  $[C_5H_5Co\{P(OR)_2O\}_3BF]BF_4$  (**3**) leads to the half-sandwich complex  $[C_5H_5Co\{P(O)(OR)_2\}_2\{P(OH)(OR)_2\}]$  (**4**). **4** is a novel  $O_3$ -tripod ligand which reacts with the bivalent metal ions  $M = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg$  to give the trinuclear compounds  $[{(C_5H_5)Co\{P(O)(OR)_2\}_3}_2M]$  (**5a–m**). In these sandwich like complexes the dialkylphosphonate ligands are forming bridges of the type  $Co-(P-O)_3-M-(O-P)_3-Co$  between the three metal centers. The  $^1H$  NMR spectra are discussed. Due to a non-regular octahedral coordination of the central ion  $M = Cu$  and  $Hg$  the  $\nu P=O$  and  $\delta P=O$  bands in the IR spectra of **5j** and **5m** are split. It is shown by means of the IR spectra that the Jahn-Teller distorted octahedral coordination of  $Cu^{II}$  in **5j** is changed to a regular one under the influence of high pressure (35 kbar).

## 1. Einleitung

Dialkylphosphonate (**1a**) liegen im allgemeinen im Gleichgewicht mit den entsprechenden Dialkylphosphiten (**1b**) vor und besitzen daher als Liganden in Metallkomplexen eine interessante Vielfalt von Koordinationsmöglichkeiten (**a–e**).



Man kennt heute schon eine große Anzahl von Übergangsmetallverbindungen, in denen die Liganden in der Phosphonatform **a** und/oder in der Phosphitform **b** vorliegen<sup>1-4)</sup>. Beispiele für den Typ **c** findet man bei den Silber-, Alkali- und Erdalkalisalzen der Dialkylphosphonate<sup>5,6)</sup>. Für den Koordinationstyp **d** gibt es noch keine gesicherten Beispiele. Es wurde postuliert, daß das Uranyl-Ion mit Dialkylphosphonaten in der angegebenen Weise labile Addukte bildet<sup>7)</sup>.

Neben diesen Möglichkeiten der endständigen Koordination via Phosphor (**a**, **b**) oder Sauerstoff (**c**, **d**) können Dialkylphosphonate auch als Brückenliganden zwischen zwei Metallen fungieren (**e**). Im folgenden wird über die Synthese und die spektroskopischen Eigenschaften von neuen Sandwichkomplexen berichtet, die solche M—P—O—M'-Brücken enthalten.

## 2. Synthesen

Bei Studien über Ringverdrängungsreaktionen von Bis(cyclopentadienyl)cobalt mit Phosphiten wurde kürzlich die Bildung von Verbindungen der Zusammensetzung  $[(C_5H_5)_2Co_3\{P(O)(OR)_2\}_6]$  (**5h**) ( $R = CH_3, C_2H_5$ ) beobachtet<sup>8)</sup>. Unter geeigneten Bedingungen entstehen diese Dreikernkomplexe aus Bis(cyclopentadienyl)cobalt und Dialkylphosphonaten **1** gemäß dem Reaktionsschema in fast quantitativer Ausbeute<sup>9)</sup>. Die Verbindungen **5h** ( $R = CH_3, C_2H_5$ ) sind ungewöhnlich stabil. Sie lassen sich bei 250°C im Hochvakuum sublimieren und sind völlig inert gegen Luft und Feuchtigkeit. Bei Untersuchungen über Protonierungsreaktionen von **5h** fanden wir, daß in konzentrierten Mineralsäuren eine Spaltung der Sauerstoff-Kobalt-Bindungen erfolgt. Mit Tetrafluoroborsäure reagiert das intermediär entstehende Komplexkation **2** unter Ver-

<sup>1)</sup> L. W. Houk und G. R. Dobson, *Inorg. Chem.* **5**, 2119 (1966).

<sup>2)</sup> R. J. Haines und C. R. Nolte, *J. Organomet. Chem.* **24**, 725 (1970).

<sup>3)</sup> A. Pidcock und C. R. Waterhouse, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2080.

<sup>4)</sup> F. K. Butcher, B. E. Deuters, W. Gerrard, E. F. Mooney, R. A. Rothenbury und H. A. Willis, *Spectrochim. Acta* **20**, 759 (1964).

<sup>5)</sup> L. W. Daasch, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5301 (1958).

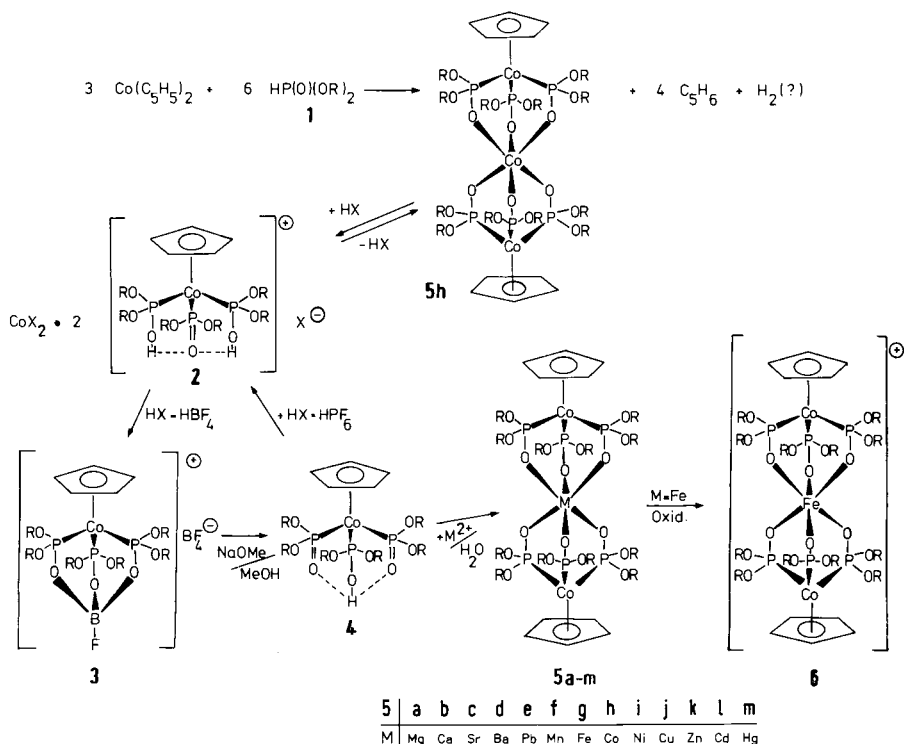
<sup>6)</sup> K. Moedritzer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **22**, 19 (1961).

<sup>7)</sup> J. L. Burdett und L. L. Burger, *Can. J. Chem.* **44**, 111 (1966).

<sup>8)</sup> V. Harder, E. Dubler und H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **71**, 427 (1974).

<sup>9)</sup> W. Kläui, H. Neukomm, H. Werner und G. Huttner, *Chem. Ber.* **110**, 2283 (1977).

knüpfung der drei Phosphit- bzw. Phosphonatliganden weiter zu  $[C_5H_5Co\{P(OR)_2O\}_3^-BF]BF_4$  (**3**)<sup>9</sup>. Die Bor-Sauerstoffbindung in **3** ist gegen Hydrolyse nicht stabil. Bei der Umsetzung von **3** mit wäßrigen Lösungen von  $Co^{2+}$  und einigen anderen Übergangsmetall-Ionen  $M^{2+}$  erfolgt Abspaltung des  $BF$ -Fragments und Rückreaktion zu den Dreikernkomplexen **5**<sup>10</sup>. Läßt man Basen wie Natriummethanolat in Methanol oder Kaliumcarbonat in Wasser auf **3** einwirken, so erhält man in quantitativer Ausbeute den Neutralkomplex  $[C_5H_5Co\{P(O)(OR)_2\}_2\{P(OH)(OR)_2\}]$  (**4**), das sich formal durch Deprotonierung von **2** ableitet. Die Umkehrung dieser Reaktion gelingt mit Hexafluorophosphorsäure in Ether (vgl. Reaktionsschema). Die Verbindungen **4** ( $R = CH_3, C_2H_5$ ) reagieren



in wäßriger Lösung neutral und besitzen eine bemerkenswerte Löslichkeit sowohl in Wasser als auch in Pentan und den meisten bisher untersuchten organischen Lösungsmitteln. Osmometrische Molmassebestimmungen haben allerdings gezeigt, daß **4** nur in Wasser monomer vorliegt; in Benzol wurde eine Molmasse von 1650 gefunden. Das entspricht ziemlich genau einer trimeren Form von **4** (Molmasse = 536). Über die Struktur von **4** in organischen Lösungsmitteln können wir noch keine näheren Angaben machen. Die einfachste Erklärung wäre eine Assoziation analog zur Dimerenbildung von Carbonsäuren in nicht wasserstoffbrückenbildenden Lösungsmitteln<sup>11</sup>. Wir haben aller-

<sup>10</sup>) W. Kläui und H. Werner, *Angew. Chem.* **88**, 187 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 172 (1976).

<sup>11</sup>) K. Rast in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. III/1, Kap. 6, Thieme, Stuttgart 1955.

dings gewisse experimentelle Hinweise darauf, daß es sich um eine reversible Kondensationsreaktion handeln könnte.

Besonders auffallend sind die ungewöhnlichen Komplexbildungseigenschaften von **4** gegenüber zweiwertigen Metall-Ionen. Es entstehen mit allen bisher untersuchten  $M^{2+}$ -aq-Ionen in wäßriger Lösung sofort die Dreikernkomplexe **5a–m**.  $M^{2+}$  können dabei die Erdalkali-Ionen  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , die 3d-Übergangsmetall-Ionen  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  oder  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  und  $Pb^{2+}$  sein. Der Radius der in **5a–m** eingebauten  $M^{2+}$ -Ionen liegt in dieser Reihe zwischen  $r(Mg^{2+}) = 0.65 \text{ \AA}$  und  $r(Ba^{2+}) = 1.35 \text{ \AA}$ . Diese große Variationsbreite in der Art und Größe von M ist erstaunlich und zeigt, daß der dreizählige Chelatligand **4** sich den Anforderungen des Zentralatoms M fast beliebig anpassen kann.

Die Röntgenpulverdiagramme der Verbindungen **5a–d** mit  $R = C_2H_5$  und Erdalkali-Ionen als Zentralatom sind alle sehr ähnlich und praktisch ununterscheidbar von denen der analogen 3d-Übergangsmetallkomplexe. Sehr wahrscheinlich besitzen sie alle den gleichen sandwichartigen Aufbau, wie er für **5h** ( $R = CH_3$ ) gefunden wurde<sup>8)</sup>. Eine Strukturbestimmung von **5j** ( $R = C_2H_5$ ) ist im Gang<sup>12)</sup>.

Die Dreikernkomplexe **5a–m** sind mit Ausnahme von **5g**<sup>10)</sup> luftstabile gelbe Festkörper, die in Wasser unlöslich, in aromatischen Lösungsmitteln mäßig und in chlorierten Kohlenwasserstoffen gut löslich sind. Molmassebestimmungen zeigen das Vorliegen von monomeren Einheiten in Lösung, und Leitfähigkeitsmessungen zusammen mit dem Lösungsverhalten belegen zusätzlich den kovalenten Aufbau aller Dreikernkomplexe **5a–m**.

Der Eisenkomplex **5g** wird durch Luftsauerstoff in Lösung zu dem kationischen Dreikernkomplex **6** oxidiert. Dieser entsteht auch direkt durch Umsetzung von **4** mit  $Fe^{3+}$  und kann als Tetrafluoroborat<sup>-13)</sup> oder Tetraphenylborat-Salz aus wäßriger Lösung isoliert werden.

### 3. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die chemischen Verschiebungen der Protonensignale der Halbsandwichkomplexe **2** ( $R = C_2H_5$ ), **3** ( $R = CH_3, C_2H_5$ ), **4** ( $R = CH_3, C_2H_5$ ) und der Dreikernkomplexe **5e**, **5k–m** ( $R = C_2H_5$ ) sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

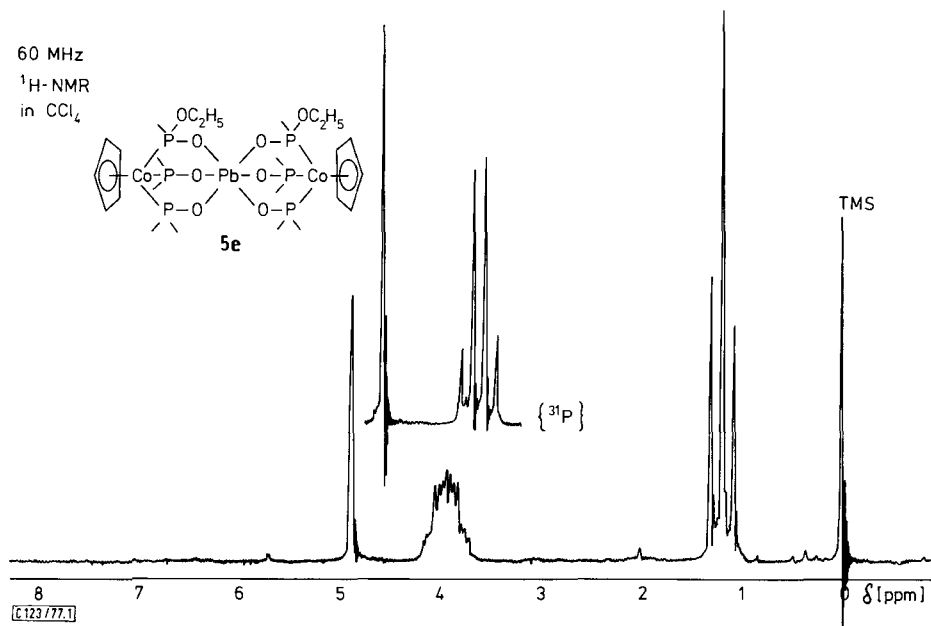
Man beobachtet für die Cyclopentadienylprotonen jeweils ein Singulett, dessen Lage im wesentlichen nur von der Ladung der Verbindung abhängt. Eine Verschiebung von etwa 0.5 ppm zu tiefem Feld beim Übergang von einem Neutralkomplex zu einem analog gebauten kationischen Molekül ist charakteristisch. Sie wurde auch bei einer Reihe anderer Cyclopentadienyl-Halbsandwichverbindungen gefunden<sup>15)</sup>. Die Kopplung der Cyclopentadienylprotonen mit den Phosphorkernen ist sehr klein ( $\approx 0.2 \text{ Hz}$ ) und macht sich nur in einer leichten Verbreiterung des  $C_5H_5$ -Signals bemerkbar (vgl. NMR-Spektrum von **5e**, Abb. 1).

<sup>12)</sup> L. Linowsky, unveröffentlicht.

<sup>13)</sup> Die gefundene Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  (s. exp. Teil) ist typisch für einen 1:1-Elektrolyten in Nitromethan, vgl. Lit.<sup>9)</sup> und Lit.<sup>14)</sup>.

<sup>14)</sup> W. J. Geary, Coord. Chem. Rev. **7**, 81 (1971).

<sup>15)</sup> A. Salzer, T. L. Court und H. Werner, J. Organomet. Chem. **54**, 325 (1973).

Abb. 1. 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5e** in  $\text{CCl}_4$ 

Das POH-Proton in **4** ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) ist in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht lokalisierbar. Wahrscheinlich sind die Geschwindigkeitskonstanten der inter- und intramolekularen Austauschprozesse gerade in der Größenordnung der NMR-Zeitskala, so daß die Signale stark verbreitert sind. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei Hydroxydiphenylphosphin-Metallkomplexen gemacht<sup>16)</sup>. In **2** ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) ist der H-Austausch hingegen so rasch, daß ein Singulett für die beiden POH-Protonen resultiert<sup>17)</sup>.

Tab. 1. 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Daten der ein- und dreikernigen Dialkylphosphonatkomplexe.  
 Chemische Verschiebungen  $\delta$  relativ zu internem TMS

Verbindung	$\text{C}_5\text{H}_5$	$\text{OCH}_2$	$\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3$	Lösungsmittel
<b>2</b> ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5; \text{X} = \text{PF}_6$ ) <sup>a)</sup>	5.53	4.34	—	1.37	$\text{CD}_3\text{NO}_2$
<b>3</b> ( $\text{R} = \text{CH}_3$ )	5.64	—	3.92	—	$\text{CD}_3\text{NO}_2$ <sup>b)</sup>
<b>3</b> ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ )	5.60	4.30	—	1.45	$\text{CD}_3\text{NO}_2$ <sup>b)</sup>
<b>3</b> ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ )	5.52	4.20	—	1.37	$\text{CDCl}_3$
<b>4</b> ( $\text{R} = \text{CH}_3$ )	4.83	—	3.41	—	$\text{CCl}_4$
<b>4</b> ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ )	4.85	3.89	—	1.18	$\text{CCl}_4$
<b>4</b> ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ )	4.93	3.95	—	1.21	$\text{CDCl}_3$
<b>5e, 5k-m</b> ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ )	4.86	3.95	—	1.18	$\text{CCl}_4$

a)  $\delta(\text{POH}) = 10.90$ <sup>17)</sup>.

b) Siehe Lit.<sup>9)</sup>.

<sup>16)</sup> K. R. Dixon und A. D. Rattray, Can. J. Chem. **49**, 3997 (1971).

<sup>17)</sup> Die chemische Verschiebung der POH-Protonen ist vergleichbar mit der in Dimethylphosphit- und Diphenylphosphit-Platin-Komplexen, vgl. Lit.<sup>3)</sup>.

Das Auftreten von jeweils nur einer Signalsorte für die 6 Substituenten OR in **2**, **3** und **4** bzw. 12 Substituenten in den Dreikernkomplexen **5** zeigt, daß alle Phosphonatliganden in den Molekülen äquivalent gebunden sind. Die OR-Gruppen sind aus diesem Grund isochron, wegen der  $^{31}\text{P}$ -Kopplung sind sie aber magnetisch nicht äquivalent. Das Signal z. B. der  $\text{OCH}_3$ -Protonen in **3** ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) ist daher der X-Teil eines  $\text{AA}'\text{A}''\text{X}_6\text{X}'_6\text{X}''_6$ -Spektrums<sup>18)</sup>. In allen hier diskutierten Phosphonatkomplexen ist allerdings die Bedingung für virtuelle Kopplung  $|J_{\text{AA}'}| \gg |J_{\text{AX}} - J_{\text{AX}'}|$ <sup>19)</sup> erfüllt. Das führt dazu, daß für die  $\text{OCH}_3$ -Protonen nur ein Pseudoquartett mit den relativen Intensitäten 1:1:1:1 beobachtet wird. In den Verbindungen mit  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  ist jede dieser 4 Linien wegen der Kopplung mit den Methylprotonen noch in ein Quartett aufgespalten (vgl. NMR-Spektrum von **5e**,  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ , Abb. 1).

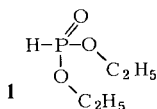
Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß neben den  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signalen auch die Protonensignale der OR-Gruppen unter dem Einfluß der positiven Ladung zu tieferem Feld verschoben sind. Die Koordination von diamagnetischen Metall-Ionen an die Phosphonat-Sauerstoffatome in **5a–e** und **5k–m** beeinflusst hingegen die Protonensignallagen nur sehr wenig. Bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in der Reihe der Dreikernkomplexe **5e**, **5k–m** ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) sind keine Unterschiede feststellbar.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der hier besprochenen Dialkylphosphonat-Komplexe einander sehr ähnlich sind. Die Signale der kationischen Verbindungen erscheinen gegenüber den Neutralkomplexen zu tiefem Feld verschoben. Aufgrund der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten sind alle Phosphonatliganden in den Metallkomplexen äquivalent. Diese Beobachtung deckt sich mit einer Ausnahme mit den Ergebnissen der IR-Untersuchungen. Im Fall der Quecksilberverbindung **5m** ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) läßt sich IR-spektroskopisch eindeutig eine nicht reguläre Sauerstoff-Oktaederkoordination des Zentralatoms nachweisen. Möglicherweise handelt es sich hierbei um eine dynamische (2+4)-Koordination. Wir sind dabei, diese Frage an Hand der Temperaturabhängigkeit des entsprechenden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums zu untersuchen.

## 4. IR- und Raman-Spektren

### 4.1. Diethylphosphonat (**1**)

Für die Zuordnung der Schwingungsspektren der hier vorgestellten Komplexe war zunächst die Kenntnis des Spektrums des in diesen Verbindungen als prägendes Strukturelement enthaltenen Diethylphosphonats wichtig. Tab. 2 enthält die Daten und die Zuordnungsvorschläge. Das Molekül **1** gehört zur effektiven Punktgruppe  $C_s$  bei freier



Drehbarkeit der Ethylgruppen in flüssiger Phase. In Übereinstimmung hiermit beobachtet man im Raman-Spektrum polarisierte Streulinien (Rasse A') und depolarisierte Streulinien (Rasse A''), so daß die Zuordnung zu den beiden Schwingungsrassen problemlos ist. Die

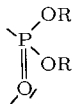
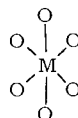
<sup>18)</sup> M. van Gorkom und G. E. Hall, Q. Rev., Chem. Soc. **22**, 14 (1968).

<sup>19)</sup> E. G. Finer und R. K. Harris, J. Chem. Soc. A **1969**, 1972.

CH-Valenz- und -Deformationsschwingungen sind für das vorliegende Problem ohne Bedeutung, da sie in sämtlichen Komplexen sehr lagekonstant auftreten; Beachtung verdient allenfalls die Beobachtbarkeit beider  $\text{CH}_2$ -rocking-Schwingungen (mit Gleich- und Gegentaktcharakter), die ihre Ergänzung im Auftreten auch anderer Gerüstschwingungen von **1** findet. Von diesen waren aus IR-Daten bisher die als charakteristisch erkannten Schwingungen des P-H-, P=O-, P-O-, C-O- und C-C-Typs bekannt<sup>4, 20, 21)</sup>. Im Gegensatz zu den Angaben der Autoren<sup>20, 21)</sup> lassen sich im Schwingungsspektrum von **1** Gleich- und Gegentaktsschwingungen des  $\text{P} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$ -Valenztyps und des C-O-Valenztyps im Bereich von  $900 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  festlegen (Tab. 2). Dies folgt sowohl aus den Polarisationsverhältnissen des Raman-Spektrums als auch aus den entsprechend korrelierenden IR-Intensitäten. Demgegenüber läßt sich die C-C-Valenzschwingung der Ethylgruppen bei  $975 \text{ cm}^{-1}$  nur einfach beobachten, was wegen des geringen Kopplungseinflusses der relativ weit voneinander entfernten Ethylgruppen verständlich ist. Für die Diskussion der Spektren der Komplexe ist eine sichere Zuordnung der P=O-Valenz- und -Deformationsschwingung von Bedeutung, da das terminale O-Atom des Phosphonatfragments eine direkte Bindungsbeziehung zum Zentralatom entwickelt und daher diese Schwingungen besonders stark beeinflußt werden sollten. In Übereinstimmung mit den genannten Autoren<sup>4, 20, 21)</sup> läßt sich die P=O-Valenzschwingung als im IR-Spektrum sehr starke Absorption bei  $1255 \text{ cm}^{-1}$  ( $A'$ ) festlegen, ihr Polarisationsverhalten im Raman-Spektrum bestätigt diese Zuordnung. Als P=O-Deformationsschwingung kommt die starke IR-Absorption bei  $545 \text{ cm}^{-1}$  ( $A''$ ) in Betracht, die im Raman-Spektrum entsprechend als depolarisierte Bande erscheint.

#### 4.2. Komplexe

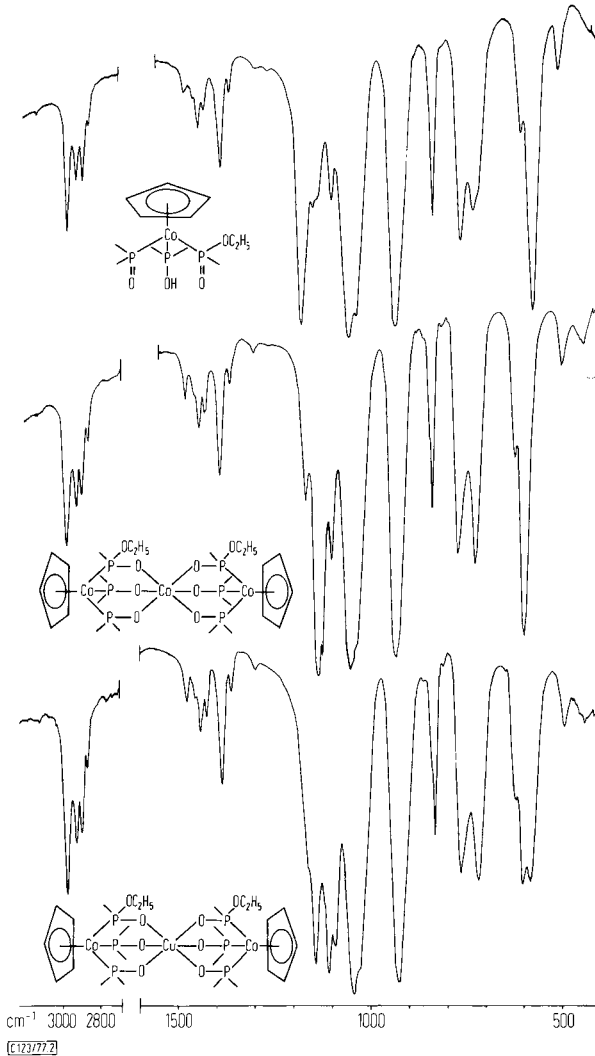
Bei der Beurteilung der Schwingungsspektren der Komplexe **3**, **4**, **5a-m** und **6** ist ihre angesichts der zahlreichen Atome geringe Anzahl der Banden auffällig. Dies läßt auf zahlreiche zufällige Entartungen schließen, da bei der Größe der Komplexe kaum mit weitreichenden Kopplungen zu rechnen ist. Es erscheint daher gerechtfertigt, die Zuordnung der Spektren nach lokalen Symmetriebezirken vorzunehmen. Wir schlagen hierfür folgende Abgrenzungen vor:

 $C_{5v}$  $C_{3v}$  $C_s$  $O_h, D_{4h}$ 

Von diesen Fragmenten weisen nur die Punktgruppen  $O_h$  und  $D_{4h}$  wegen ihrer Zentrosymmetrie Alternativverhalten auf, während bei  $C_{5v}$  die Schwingungen der Rasse  $E_2$  nur im Raman-Spektrum erlaubt sind. Tatsächlich läßt sich in den Spektren im langwelligen Teil bei einigen Banden alternatives Auftreten beobachten, und zwar unabhängig davon, ob die Komplexe insgesamt zentrosymmetrisch sind (**5a-m**) oder nicht (**3**, **4**).

<sup>20)</sup> L. C. Thomas und R. A. Chittenden, Spectrochim. Acta **20**, 467 (1964).

<sup>21)</sup> L. C. Thomas und R. A. Chittenden, Spectrochim. Acta **20**, 489 (1964).

Abb. 2. IR-Spektren von **4**, **5h** und **5j**

Ein weiteres charakteristisches Merkmal ist die hervorragende Qualität der IR-Spektren und die nur mäßige der Raman-Spektren. Man wird diesen Sachverhalt mit der relativ großen Polarität der Bindungen der Komplexe zu erklären haben. Auffällig ist auch, wie groß der die Spektren prägende Einfluß des Diethylphosphonatgerüsts ist, das allerdings wegen seiner direkten Bindungsbeziehung zu den Metallatomen auch besonders aufschlußreich ist.

Tab. 2 enthält nur einige der für die Beurteilung des Problems wichtigen, charakteristischen Komplextypen. Die Schwingungsspektren der übrigen Metall(II)-Komplexe werden im folgenden nur in bezug auf besonders wichtige Banden behandelt.



#### 4.2.1. Schwingungen des $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Restes}$

Diese Baugruppe hat zwar wegen ihrer peripheren Lage in den Komplexen keinen bedeutenden Einfluß auf die Charakteristik der Spektren, doch ist ihre sichere Zuordnung indirekt für die Diskussion von Struktur- und Bindungsverhältnissen von Interesse. Sie kann in Anlehnung an die von *Fritz*<sup>22)</sup> gegebenen Daten erfolgen. Wegen der geringen Intensität einiger dieser Schwingungen lassen sich nicht in allen Fällen die zu erwartenden Banden identifizieren. Jedoch sind i. a. Banden bei  $\approx 3120$  ( $\nu\text{CH}$ ),  $\approx 1425$  ( $\nu\text{CC}$ ),  $\approx 1030$  ( $\delta\text{CH}$ ) sowie ein Dublett bei  $\approx 840/830$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{CH}$ ) unzweifelhaft als Schwingungen des Cyclopentadienylringes zu identifizieren. In der auffällig kurzwelligen Lage der CH-Valenzschwingung spiegelt sich der betainartige Bindungscharakter des  $[\text{Co}-\text{Cp}]^{\oplus}$ -Fragments, da man einen ähnlichen Effekt beim Übergang  $\text{CoCp}_2$  ( $\nu\text{CH}$   $3041$   $\text{cm}^{-1}$ ) zu  $\text{Co}(\text{Cp})_2^{\oplus}$  ( $\nu\text{CH}$   $3106$   $\text{cm}^{-1}$ ) festgestellt hat<sup>22)</sup>. Eine  $\text{Co}-\text{Cp}$ -Valenzschwingung, die etwa im Bereich von  $400$   $\text{cm}^{-1}$  zu erwarten wäre, läßt sich – vermutlich wegen ihrer zu geringen Intensität – nicht sicher auffinden. Jedoch kommt für diese Valenzschwingung die mitunter sogar starke Raman-Bande bei  $\approx 415$   $\text{cm}^{-1}$  in Betracht, die bei **4** mit  $395$   $\text{cm}^{-1}$  ihre niedrigste und im Cu-Komplex **5j** mit  $425$   $\text{cm}^{-1}$  ihre kurzwelligste Lage besitzt.

#### 4.2.2. Schwingungen des $\text{CoP}_3\text{-Restes}$

Wenig nur ist über Metall-Phosphorschwingungen bekannt<sup>23)</sup>. Für tetraedrisch konfigurierte Kobalt- und Nickelkomplexe mit verschiedenen Phosphinliganden wird der Bereich von etwa  $150\text{--}250$   $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Die lokale  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie der  $\text{CoP}_3$ -Gruppe erfordert je eine Valenzschwingung der Rassen  $A_1$  und E mit zueinander inversen Intensitäten im Raman- und IR-Effekt. Der fragliche Frequenzbereich bietet für eine zuverlässige Zuordnung dieser Schwingungen keine sichere Grundlage; immerhin kommt für  $\nu_s\text{CoP}_3$  ( $A_1$ ) eine i. a. starke Raman-Frequenz bei  $\approx 230$   $\text{cm}^{-1}$  in Betracht, die im Komplex **4** nach  $265$   $\text{cm}^{-1}$  kurzwellig verschoben ist (s. Tab. 2).

#### 4.2.3. Schwingungen der Phosphonatgruppe $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$

Als besonders sensibel bezüglich ihrer Frequenzlage erweist sich die  $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung der Phosphonatgruppe, die durch die Komplexbildung ihren terminalen Charakter verliert. Sie wird in allen Fällen gegenüber **1** ( $1255$   $\text{cm}^{-1}$ ) langwellig verschoben, allerdings in recht verschiedenem Ausmaß (Tab. 3). Ihre Zuordnung ist durch die große Intensität in den IR-Spektren in allen Fällen unproblematisch. Bei den Erdalkalikomplexen **5a–d** liegt sie bei  $\approx 1140$   $\text{cm}^{-1}$ , ohne einen erkennbaren Trend aufzuweisen. Bei den Übergangsmetallkomplexen macht sich mit abnehmendem Ionenradius von  $\text{Mn}^{\text{II}}$  zu  $\text{Ni}^{\text{II}}$  eine leichte Beeinflussung bemerkbar; die Bande ändert ihre Lage von  $1135$  (**5f**) nach  $1125$   $\text{cm}^{-1}$  (**5i**). Der Einfluß des großen Ionenpotentials des  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexes **6** läßt die  $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung sogar bis auf  $1070$   $\text{cm}^{-1}$  absinken. Von Interesse ist das jeweils zweifache Auftreten von  $\nu\text{P}=\text{O}$  im Cu<sup>II</sup>-Komplex **5j** ( $1107/1092$   $\text{cm}^{-1}$ ) und in der Quecksilberverbindung **5m** ( $1170/1122$   $\text{cm}^{-1}$ ). In beiden Fällen lassen sich diese Aufspaltungen als Ausdruck einer  $(4+2)$ -Koordination verstehen, die bei **5j** ihre Ursache in der Jahn-Teller-Instabilität des  $d^9$ -Zustandes von  $\text{Cu}^{\text{II}}$  hat; bei **5m** ist sie durch die Beteiligung energetisch ungünstiger Orbitale von  $\text{Hg}^{\text{II}}$  zu verstehen.

<sup>22)</sup> H. P. Fritz, Adv. Organomet. Chem. 1, 240 (1964).

<sup>23)</sup> J. R. Ferraro, Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds, S. 259, Plenum Press, New York 1971.

Tab. 2. Schwingungsspektren der Verbindungen 1, 3, 4, 6 ( $R = C_2H_5$ )

1		4		3		6		Zuordnung
IR $cm^{-1}$ Int. <sup>a)</sup>	Raman $cm^{-1}$ Int. $\rho$	IR $cm^{-1}$ Int.	Raman $cm^{-1}$ Int.	IR $cm^{-1}$ Int.	Raman $cm^{-1}$ Int.	IR $cm^{-1}$ Int.	IR $cm^{-1}$ Int.	
2980 st	3000 m, dp	3130 ss	3160 ss	3110 m	3140 ss	3120 s	3120 s	$\nu$ CH [Cp]
2930 m	2955 sst, p	2970 m-st	2980 m	2985 m-st	2985 ss	2980 sst	2980 sst	$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub>
2900 m	2930 s, p	2925 m	2945 ss	2940 s	2945 ss	2930 m	2930 m	$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub>
2865 ss	2895 s, p	2890 m	2890 m	2910 s	2890 m	2910 m	2910 m	$\nu_s$ CH <sub>3</sub>
2415 m	2450 m, p	2860 ss	2860 ss	2875 ss	2895 ss	2870 s	2870 s	$\nu_s$ CH <sub>2</sub>
1475 m	1485 ss, dp	1478 ss	1478 ss	1476 s	1460 s, br.	1485 } 1475 } s	1485 } 1475 } s	$\delta$ CH <sub>2</sub>
1440 m	1458 m, dp	1442 s	1450 Sch	1449 m	1430 m	1445 m	1445 m	$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>
1390 m-st	1400 ss, dp	1425 s	1430 m	1422 m	1437 s, br.	1425 s	1425 s	$\nu$ CC [Cp]
1365 m	1373 ss, p	1383 m	1360 ss	1392 m	1392 m	1390 m-st	1390 m-st	$\delta_s$ CH <sub>3</sub>
1290 Sch	1290 Sch, dp	1360 ss	1360 ss	1365 ss	1285 s-m	1360 s	1360 s	$\omega$ CH <sub>2</sub>
1255 sst	1260 m-st, p	1170 sst	1170 sst	1228 m	1180 s, br.	1295 s	1280 s	$\tau$ CH <sub>2</sub>
1160 m-st	1168 ss, dp	1140 s	1140 s	1188 st	1185 s, br.	1280 s	1280 s	$\nu_{as}$ BO <sub>3</sub>
1095 s	1105 st, p	1125 Sch	1126 m	1165 s-m	1126 m	1070 sst	1070 sst	$\nu$ P=O
1075 m	1075 m	1092 s	1103 ss	1105 m-st	1103 ss	1160 m	1160 m	$\nu_{as}$ C-O-(P)
1040 st	1050 ss, dp	1047 sst	1050 ss	1105 m-st	1117 m	1120 m	1120 m	$\nu_s$ C-O-(P)
		1027 Sch	1027 Sch	1045 sst	1117 m	1120 m	1120 m	$\nu_s$ PO <sub>2</sub>
						1045 sst	1045 sst	$\nu_{as}$ PO <sub>2</sub>
								$\delta$ CH [Cp]
								$\nu_{as}$ BF <sub>4</sub>
975 sst	1000 s, br., dp	927 sst	927 sst	1005 s	1005 s	1020 st } 955 st }	1020 st } 955 st }	$\nu$ C-C
						935 m } 888 sst }	935 m } 888 sst }	$\nu$ B-F

Tab. 2 (Fortsetzung)

1		4		3		6		Zuordnung
IR cm <sup>-1</sup> Int. a)	Raman cm <sup>-1</sup> Int. $\rho$	IR cm <sup>-1</sup> Int.	Raman cm <sup>-1</sup> Int.	IR cm <sup>-1</sup> Int.	Raman cm <sup>-1</sup> Int.	IR cm <sup>-1</sup> Int.	IR cm <sup>-1</sup> Int.	
		840 Sch	840 s	865 m-s	870 s	845 st		$\gamma$ CH [Cp]
		830 m		815 ss		815 s		
785 st, br.	800 Sch, br., dp	758 st	760 s, br.	{ 778 m, br } { 755 s }	{ 782 s } { 761 s-m }	780 st		$\rho$ CH <sub>2</sub>
740 Sch	745 sst, p	725 st, br.		{ 740 m } { 728 m-st }	732 ss	730 st		$\rho$ CH <sub>2</sub>
		598 s	603 s	592 ss	600 ss			$\delta$ BF <sub>4</sub>
545 st	555 ss, dp	567 sst		{ 567 ss } { 551 m }				$\delta$ P=O
515 m		501 s-m		508 m-st		610 sst		$\delta$ O-C-C
465 s, br.		450 ss			450 s	495 m		$\delta$ P-O-C
415 ss	420 ss, dp			465 ss		450 s-m		$\delta$ P-O-C
338 s, br.	323 m, p*	330 m	395 sst		425 ss			$\nu$ Co-Cp
		295 Sch	330 m	320 ss				$\delta$ O-P-O
		222 m	265 st	285 ss		300 st		$\delta$ O-P-O
	190 s, br., p	150 ss		225 ss	230 sst			$\nu$ Co-P
						160 ss		} $\rho$ PO <sub>2</sub>
						100 ss		

a) sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br. = breit, Sch = Schulter, p = polarisiert, dp = depolarisiert, p\* = teilweise polarisiert, Cp = Cyclopentadienyl.

Tab. 3. Schwingungsspektren der Komplexe 5c, g, j und m ( $R = C_2H_5$ )

5c		5g		5j		5m		Zuordnung
IR $cm^{-1}$ Int.	Raman $cm^{-1}$ Int.	IR $cm^{-1}$ Int.	Raman $cm^{-1}$ Int.	IR $cm^{-1}$ Int.	Raman $cm^{-1}$ Int.	IR $cm^{-1}$ Int.	Raman $cm^{-1}$ Int.	
	3150 ss	3120 ss, br.		3130 ss, br.	3150 s, br.			$\nu_{CH}$ [Cp]
2978 m - st	2990 m	2970 st	2980 m	2975 st	2980 m	2975 st		$\nu_{as}CH_3$
2930 s	2945 m	2925 m		2923 m	2940 m	2926 m		$\nu_{as}CH_2$
2895 s	2910 s	2895 m		2895 m	2915 ss	2895 m		$\nu_sCH_3$
	2890 ss	2865 s		2863 s	2890 ss			$\nu_sCH_2$
2865 ss		1480 s		1478 s	1480 ss	1475 s		$\delta CH_2$
1480 ss						1447 ss		
1445 s	1440 m, br.	1440 m	1440 s	1442 m	1453 s	1441 s		$\delta_{as}CH_3$
1428 s		1425 s	1430 s	1426 s	1430 s	1430 ss		$\nu_{CC}$ [Cp]
1385 m		1385 m		1386 m	1390 ss	1385 m		$\delta_sCH_3$
1364 ss		1360 s		1360 s	1360 ss	1361 s		$\omega CH_2$
1143 sst		1130 sst		1107 st } 1092 m }		1170 st } 1122 st }		$\nu P=O$
	1123 m	1160 m		1160 Sch	1178 s			$\nu_{as}C-O-(P)$
1094 s - m	1098 s	1100 m	1100 s, br.	1141 st	1120 m	1118 m		$\nu_sC-O-(P)$
		1070 Sch			1100 s	1097 m		$\nu_sPO_2$
1050 sst	1070 ss	1040 sst		1043 sst	1030 s	1050 sst		$\nu_{as}PO_2$
1035 Sch	1035 ss			1038 Sch		1030 Sch		$\delta CH$ [Cp]

Tab. 3 (Fortsetzung)

5c		5g		5j		5m		Zuordnung
IR cm <sup>-1</sup> Int.	Raman cm <sup>-1</sup> Int.	IR cm <sup>-1</sup> Int.	Raman cm <sup>-1</sup> Int.	IR cm <sup>-1</sup> Int.	Raman cm <sup>-1</sup> Int.	IR cm <sup>-1</sup> Int.	IR cm <sup>-1</sup> Int.	
930 sst	925 s, br.	925 sst		927 sst	925 s, br.	928 sst		vC-C
845 Sch	840 s	840 Sch		840 Sch	843 ss	844 s		γCH [Cp]
834 m		835 st		834 st	835 ss	832 m		γCH [Cp]
760 m		760 st		766 st	760 m, br.	756 st		ρCH <sub>2</sub>
715 m		720 st		722 st		722 st		ρCH <sub>2</sub>
605 s		615 m		621 s-m		610 Sch		
578 sst		590 sst		{ 602 st }	600 m	{ 580 Sch }		δP=O
503 s		500 m		{ 583 st }		{ 564 sst }		
432 ss		445 s		497 m		500 s		δO-C-C
				440 m		{ 457 ss }		δP-O-C
						{ 440 Sch }		
								vCo-Cp
328 s	415 sst	330 s	412 sst		425 m, br.			δO-P-O
280 ss	335 m		345 m	330 m	340 st	325 ss		δO-P-O
	285 m		278 m		282 st			vCo-P
	225 s		221 m	230 s-m	209 s			pPO <sub>2</sub>
				145 s-m				

Eine weitere experimentelle Stütze für diese Zuordnung ergibt sich aus der Messung der Druckabhängigkeit von  $\nu\text{PO}$  und  $\delta\text{PO}$ , die wir für den Cu-Komplex (**5j**) mit Drucken bis zu 35 kbar ausgeführt haben (s. Abb. 3). In beiden Frequenzbereichen beobachtet man mit zunehmendem Druck das Verschwinden der Aufspaltungen der Bandenmaxima 1107/1092 und 602/583  $\text{cm}^{-1}$  zugunsten der Banden bei 1100 bzw. 605  $\text{cm}^{-1}$ . Dies entspricht einem zunehmenden Entartungsgrad dieser Schwingungen, wie er beim Übergang von der lokalen Symmetrie  $D_{4h}$  nach  $O_h$  zu erwarten ist. Damit bestätigt sich die kürzlich bei  $\text{Cs}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$  beobachtete Erscheinung<sup>24)</sup>, wonach die Jahn-Teller-Instabilität oktaedrischer  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe bei Druckanwendung aufgehoben werden kann. Die bei 35 kbar noch verbleibende Schulter bei 592  $\text{cm}^{-1}$  dürfte ihre Ursache in der durch das Experiment bedingten, unvermeidbaren geringen Druckinhomogenität der Probe haben.

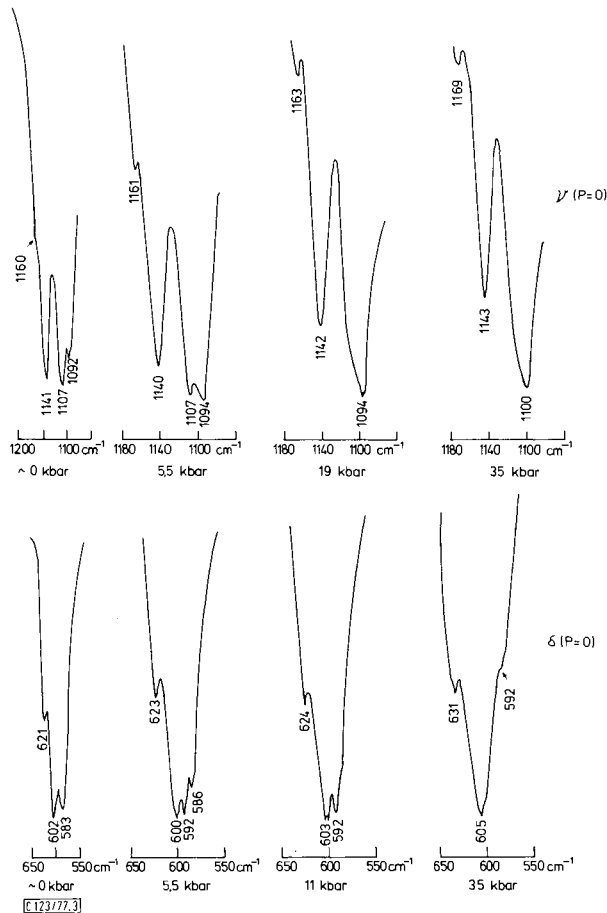


Abb. 3. Druckabhängigkeit der IR-Absorptionen  $\nu\text{PO}$  und  $\delta\text{PO}$  von **5j**

<sup>24)</sup> R. Helmbold, D. Mullen, H. Ahsbahs, A. Klopsch und E. Hellner, Z. Kristallogr. **143**, 220 (1976).

Naturgemäß lassen sich die P=O-Valenzschwingungen des Komplexes **4** und des BF-Komplexes (**3**) nicht in die Reihe der Übergangsmetallkomplexe einfügen, doch läßt sich auch bei **3** und **4** eine starke Beeinflussung von  $\nu_{\text{P=O}}$  erkennen. Insgesamt entspricht das Ausmaß der langwelligen Verschiebung von  $\nu_{\text{P=O}}$  gegenüber **1** einer erheblichen Minderung des  $\pi$ -Bindungsanteils der P=O-Bindung. Sie ist wesentlich größer als sie z. B. bei der Adduktbildung von  $\text{POCl}_3$  mit Lewis-Säuren zu beobachten ist, wo sie von  $1300$  allgemein nur auf Werte um  $1265 \text{ cm}^{-1}$  verschoben wird<sup>25)</sup>. Sehr gut vergleichen läßt sich die Verringerung des  $\pi$ -Anteils mit dem Übergang von  $\text{POCl}_3$  (formaler P=O-Bindungsgrad 2.0) zu den Dichlorophosphaten  $[\text{O}_2\text{PCl}_2]^\ominus$  (formaler PO-Bindungsgrad 1.5), dessen  $\text{PO}_2$ -Valenzschwingungen etwa im Bereich von  $1200 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  auftreten<sup>26)</sup>. Hieraus läßt sich auch für die P=O-Bindungen der Komplexe ein formaler Bindungsgrad von  $\approx 1.5$  abschätzen, ein Wert, in dem indirekt ihre große Stabilität zum Ausdruck kommt.

Tab. 4. P=O-Valenz- und -Deformationsschwingungen der Verbindungen **1**–**6** ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ )

	$\text{M}^{\text{II}}$	$\nu_{\text{P=O}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{P=O}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\text{M}^{\text{II}}$	$\nu_{\text{P=O}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{P=O}}$ $\text{cm}^{-1}$	
<b>1</b>	HP(O)(OR) <sub>2</sub>	1255	545	<b>5g</b>	Fe	1130	590
<b>3</b>	BF	1188	508	<b>5h</b>	Co	1130	595
<b>4</b>	H	1170	567	<b>5i</b>	Ni	1125	595
<b>5a</b>	Mg	1141	595	<b>5j</b>	Cu	1107/1092	602/583
<b>5b</b>	Ca	1138	584	<b>5k</b>	Zn	1130	590
<b>5c</b>	Sr	1143	578	<b>5l</b>	Cd	1130	585
<b>5d</b>	Ba	1143	573	<b>5m</b>	Hg	1170/1122	580 (Sch)/564
<b>5e</b>	Pb	1130	576	<b>6</b>	Fe <sup>III</sup>	1070	610
<b>5f</b>	Mn	1135	587				

Eine weitere aufschlußreiche Bande ist die P=O-Deformationsschwingung. Durch die Komplexierung mit den Metallatomen und die damit bedingte Ringbildung verliert sie ihren reinen Deformationscharakter. Dies erklärt das Ansteigen ihrer Schwingungsfrequenz von  $545 \text{ cm}^{-1}$  im Diethylphosphonat (**1**) auf Werte zwischen  $570$  und  $610 \text{ cm}^{-1}$ . Der Anstieg ist umso größer, je höher das Ionenpotential des komplexierten Metallions ist. Man erkennt das deutlich an den Beispielen des Fe<sup>II</sup>-Komplexes **5g** ( $590 \text{ cm}^{-1}$ ) und des Fe<sup>III</sup>-Komplexes (**6**) ( $610 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie in der Reihe der Erdalkalikomplexe, wo der Wert vom Magnesiumkomplex (**5a**) von  $595$  nach  $573 \text{ cm}^{-1}$  beim Bariumkomplex (**5d**) schrittweise abnimmt. Interessant ist, daß sich die schon bei den P=O-Valenzschwingungen beobachtete Aufspaltung beim Cu-Komplex (**5j**) mit dem Bandenpaar  $602/583 \text{ cm}^{-1}$  und beim Hg-Komplex (**5m**) mit der Bande bei  $564 \text{ cm}^{-1}$  und einer Schulter bei  $580 \text{ cm}^{-1}$  auch bei der P=O-Deformationsschwingung bestätigt. Der etwas aus dem Rahmen fallende Wert von  $508 \text{ cm}^{-1}$  bei **3** dürfte mit den spürbar homöopolaren Bindungsbeziehungen der F–BO<sub>3</sub>-Gruppe dieses Komplexes zusammenhängen. Auffällig ist die im Vergleich zu den Schwingungen der P=O-Gruppe bemerkenswerte Lagekonstanz der übrigen Gerüstschwingungen, insbesondere des P–O- und des C–O-Typs, während die C–C-Valenzschwingung in allen Komplexen eine langwellige Verschiebung um etwa

<sup>25)</sup> E. W. Wartenberg und J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. **329**, 269 (1964).

<sup>26)</sup> K. Dehnicke und A.-F. Shihada, Struct. Bonding (Berlin) **28**, 51 (1976).

$50\text{ cm}^{-1}$  gegenüber **1** erfährt (s. Tab. 2). Es scheint, daß diese Schwingungen in ihrer Lage durch einen Kompensationseffekt stabilisiert werden, dessen Ursache in einem synergetischen Effekt zu suchen ist, der durch die Ablösung der P–H-Bindung in **1** durch eine Co–P-Bindung in den Komplexen einerseits und durch die Knüpfung der M–O-Bindungen andererseits bedingt sein könnte.

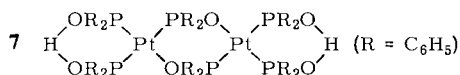
#### 4.2.4. Schwingungen der $\text{MO}_6$ -Gruppe

Für die Schwingungen dieser Baugruppe, die im IR-Effekt zu zwei Banden der Rasse  $F_{1u}$  und im Raman-Spektrum zu drei Streulinien der Rassen  $A_1$ ,  $E_g$  und  $F_{2g}$  führen müßte, lassen sich den Spektren keine sicheren Angaben entnehmen, sieht man von der bereits diskutierten starken IR-Absorption um  $580\text{ cm}^{-1}$  ab. Ihre große Intensität im IR-Effekt und ihre Nichtbeobachtbarkeit im Raman-Effekt stützt diese Zuordnung als kombinierte  $\text{MO}_6$ -Valenz- bzw. P=O-Deformationsschwingung. Daß die Raman-Spektren keinen Hinweis auf eine sichere  $\text{MO}_6$ -Valenzschwingung geben, kann mit dem stark ionischen Bindungsverhalten der komplexierten Metallionen zusammenhängen.

#### 4.2.5. Weitere Zuordnungen

Die Spezies **3** und **6** enthalten als Gegenion das  $\text{BF}_4^-$ , dessen Schwingungen (Tab. 2) in Anlehnung an die bekannten Daten<sup>27)</sup> zugeordnet werden können. Es fällt auf, daß in den IR-Spektren die dreifach entarteten Schwingungen aufgespalten sind, was auf eine Symmetriestörung hinweist, hervorgerufen durch polarisierende Wechselwirkungen zwischen den sehr ungleich großen Komplexionen. Bei **3** findet man zusätzlich eine sehr starke Absorption bei  $888\text{ cm}^{-1}$ , die in allen übrigen Komplexen fehlt. Wir ordnen sie daher der B–F-Valenzschwingung ( $A_1$ ) des komplexen Kations zu. Es erscheint zudem plausibel, dieser Bande auch symmetrischen Valenzschwingungscharakter der  $\text{BO}_3$ -Gruppe ( $A_1$ ) zuzuweisen, da im fraglichen Bereich des Spektrums nur  $\nu_{as}\text{ BO}_3$  ( $E$ ) bei  $1228\text{ cm}^{-1}$  sicher zuzuordnen ist.

Erwähnung finden soll die Nichtbeobachtbarkeit einer OH-Valenzschwingung im Schwingungsspektrum von **4**, jedoch wird diese Auffälligkeit auch von anderen Autoren<sup>3, 16)</sup> an vergleichbaren Komplexen festgestellt und z. B. bei **7** mit der Symmetrie der Wasserstoffbrücke in Verbindung gebracht<sup>16)</sup>.



Für geschickte experimentelle Mitarbeit sind wir den Herren *H. R. Beer* und *Dr. H. Neukomm* zu großem Dank verpflichtet. Herrn Prof. *H. R. Oswald* danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln sowie *Fräulein E. Gehrler* und *Frau M. Wirz* für die Durchführung der Röntgenpulveraufnahmen und die Anfertigung der Zeichnungen. Herr *Dr. H. Ahsbahs* besorgte freundlicherweise die Hochdruckmessungen.

<sup>27)</sup> *H. Siebert*, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, S. 66, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1966.



## Experimenteller Teil

Die Synthese der Verbindungen **3** ( $R = CH_3, C_2H_5$ ) und **5h** ( $R = CH_3, C_2H_5$ ) erfolgte nach Literaturangaben<sup>9)</sup>. — 60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Jeol-C-60-HL-Gerät; zur <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P-Entkopplung diente ein Jeol-Heterospindecoupler des Typs JNM-SD-HC. — IR-Spektren: IR 12-Gerät der Firma Beckman; KBr-Pillen (etwa 1:100 verdünnt). Zur Messung unter hohen Drücken benutzten wir die beschriebene<sup>28)</sup> Bridgman-Anvil-Zelle mit Diamant-Stempeln und Tantal-Gaskets mit einer Dicke von 0.03 mm und Bohrungen von 0.3 mm Durchmesser sowie das Gitterspektrophotometer Modell III G von Leitz. — Raman-Spektren: Cary 83-Gerät, Laser-Anregung 5145 Å. — Leitfähigkeitsmessungen: in gereinigtem Nitromethan unter Verwendung einer Philips-Meßbrücke PR 9500 und einer Philips-Leitfähigkeitsmeßzelle, Typ PW 9512.

	$C_{34}H_{70}Co_2MO_{18}P_6$	Molmasse
<b>5e</b>	Ber. C 31.96 H 5.52 Co 9.22 Pb 16.21	1277.8
	Gef. C 31.98 H 5.48 Co 9.32 Pb 16.38	
<b>5f</b>	Ber. C 36.28 H 6.27 Co 10.47 Mn 4.88 P 16.51	1125.6
	Gef. C 36.13 H 6.27 Co 10.32 Mn 5.02 P 16.28	
<b>5g</b>	Ber. C 36.25 H 6.26 Co 10.46 Fe 4.96 P 16.50	1126.5
	Gef. C 36.36 H 6.24 Co 10.32 Fe 5.09 P 16.52	
<b>5i</b>	Ber. C 36.16 H 6.25 Co 10.44 Ni 5.20 P 16.46	1129.3
	Gef. C 36.30 H 6.37 Co 10.37 Ni 5.30 P 16.40	
<b>5j</b>	Ber. C 36.01 H 6.22 Co 10.39 Cu 5.60 P 16.39	1134.2
	Gef. C 36.13 H 6.36 Co 10.26 Cu 5.65 P 16.29	
<b>5k</b>	Ber. C 35.95 H 6.21 Co 10.38 Zn 5.75 P 16.36	1136.0
	Gef. C 35.83 H 6.20 Co 10.27 Zn 6.00 P 16.13	
<b>5l</b>	Ber. C 34.52 H 5.96 Co 9.96 Cd 9.50 P 15.71	1183.0
	Gef. C 34.63 H 6.10 Co 9.76 Cd 9.72 P 15.49	
<b>5m</b>	Ber. C 32.12 H 5.55 Co 9.27 Hg 15.78	1271.2 1310 osmometr. in $CHCl_3$
	Gef. C 32.12 H 5.45 Co 9.23 Hg 15.64	

(Cyclopentadienyl)(diethylphosphit)bis(diethylphosphito)cobalt(III) (**4**,  $R = C_2H_5$ ): Die Lösung von 1.00 g (1.53 mmol) **3** ( $R = C_2H_5$ ) in 10 ml Methanol wird mit Natriummethanolat bis pH etwa 5–6 versetzt. Man zieht das Lösungsmittel ab und trocknet den Rückstand i. Hochvak. Anschließende Extraktion mit Diethylether und Eindampfen der Etherlösung liefert ein gelbes Pulver. Reinigung durch Auflösung in dest. Wasser, Filtrieren und langsames Auskristallisieren. Ausb. 0.80 g (1.49 mmol, 97%).

$C_{17}H_{36}CoO_9P_3$  (536.3) Ber. C 38.07 H 6.77 Co 10.99 P 17.33  
Gef. C 37.78 H 6.58 Co 11.24 P 17.12

(Cyclopentadienyl)bis(diethylphosphit)(diethylphosphito)cobalt(1+)-hexafluorophosphat (**2**,  $R = C_2H_5, X = PF_6$ ): 310 mg (0.58 mmol) **4** ( $R = C_2H_5$ ) werden in 30 ml Ether gelöst. Man tropft reines, wasserfreies  $HPF_6$  in Ether zu, bis keine weitere Fällung mehr entsteht. Der hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Ausb. 218 mg (0.32 mmol, 55%).

$C_{17}H_{37}CoF_6O_9P_4$  (682.3) Ber. C 29.93 H 5.47 Co 8.64 F 16.71 P 18.16  
Gef. C 30.06 H 5.62 Co 8.70 F 16.83 P 17.93

<sup>28)</sup> E. Hellner, H. Ahsbahs, G. Dehnicke und K. Dehnicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77, 277 (1973).

*Bis[(cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)cobalt-O,O',O''metall(II)] (5a–f, 5i–m, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):* Man löst 215 mg (0.40 mmol) **4** (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) in 10 ml dest. Wasser und gibt langsam 0.2 mmol des betreffenden M<sup>2+</sup>-Salzes (als Chlorid, Sulfat oder Nitrat) zu. Der entstehende Niederschlag wird einige Stunden getrocknet. Anschließend wäscht man das gelbe Pulver mehrmals mit dest. Wasser. Nach Umkristallisieren aus CCl<sub>4</sub> oder Toluol erhält man gelbe, derbe Kristalle. Ausb. 90–95%.

Die Synthese von **5g** (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) erfolgt unter Stickstoff und mit stickstoffgesättigten Lösungsmitteln analog zu der obenstehenden Vorschrift. Aus CCl<sub>4</sub>/Pentan violette Kristalle.

*Bis[(cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)cobalt-O,O',O''eisen(1+)-tetrafluoroborat (6, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, BF<sub>4</sub>-Salz):* 300 mg (0.56 mmol) **4** (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), gelöst in 10 ml dest. Wasser, werden mit 120 mg (0.30 mmol) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O versetzt. Es entsteht ein Niederschlag, der durch Zutropfen von wenig Ethanol wieder in Lösung gebracht wird. Nach Zugabe von überschüssigem NMe<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> fällt **6** (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) als Tetrafluoroborat aus. Man filtriert ab, wäscht mit wenig dest. Wasser und trocknet 24 h i. Hochvak. Ausb. 270 mg (0.22 mmol, 79%) gelbe Kristalle. Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda = 88 [\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Val}^{-1}]$  einer  $1.3 \cdot 10^{-3}$  M Lösung in Nitromethan bei +25.0°C.

C<sub>34</sub>H<sub>70</sub>BCo<sub>2</sub>F<sub>4</sub>FeO<sub>18</sub>P<sub>6</sub> (1213.3) Ber. C 33.66 H 5.82 Co 9.71 F 6.26 Fe 4.60 P 15.32  
Gef. C 33.82 H 5.87 Co 9.57 F 6.41 Fe 4.66 P 15.15

[123/77]