

## GYÖRGY BOR

Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Metallcarbonylverbindungen, V<sup>1)</sup>

## IR-Spektren einiger Acetylderivate des Kobaltcarbonyls

Aus dem Ungarischen Erdöl- und Erdgasforschungsinstitut „M. Á. F. K. I.“,  
Veszprém, Ungarn

(Eingegangen am 16. April 1963)

Die IR-Spektren einiger Verbindungen des Typs  $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{RC}_2\text{R}'$  (I) und  $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2)$  (III) wurden im C—O-Valenzschwingungsbereich unter verfeinerten Aufnahmebedingungen erneut untersucht. Das Auftreten von fünf endständigen CO-Banden beim Verbindungstyp I und von sechs CO-Absorptionen beim Lactonkomplex III entspricht den bekannten Strukturen.

In Fortführung unserer Arbeiten über IR-Spektren der Metallcarbonylverbindungen untersuchten wir eingehend die C—O-Valenzschwingungen einiger Kobaltcarbonyl-Acetylenverbindungen. Dabei wurde durch Verwendung eines LiF-Prismas und durch Berücksichtigung des Lösungsmittelleffektes<sup>2,3)</sup> hohe optische Auflösung sowie große Genauigkeit in der Bestimmung der Absorptionsfrequenzen<sup>4,5)</sup> erzielt. Die Wichtigkeit dieser Bedingungen erwies sich schon in unseren früheren Arbeiten<sup>4,6)</sup> und wurde kürzlich auch von L. E. ORGEL<sup>7)</sup> ausdrücklich betont.

## A. IR-SPEKTREN VON VERBINDUNGEN DES TYPUS I

Die Entdecker<sup>8)</sup> der Verbindungen vom Typ  $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{RC}_2\text{R}'$  (I) berichteten über drei C—O-Valenzschwingungen im IR-Spektrum dieser Komplexe. U. KRÜERKE und W. HÜBEL<sup>9)</sup>, die einige neue Vertreter dieses Typs herstellten, sowie O. VOHLER<sup>10)</sup> beobachteten ebenfalls drei Banden in dem für endständige CO-Gruppen charakteristischen Spektralbereich. Die gegenüber den damals bekannten drei endständigen CO-Banden des  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  kurzweilig verschobenen CO-Schwingungen der Acetylderivate konnten nicht erklärt werden. G. WILKINSON und Mitarbb.<sup>11)</sup> beobachteten vier Carbonyl-Banden im Spektrum der Verbindung I, wenn  $\text{R} = \text{R}' = \text{CF}_3$ . In-

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: L. MARKÓ, G. BOR, G. ALMÁSY und P. SZABÓ, Brennstoff-Chem. **44**, 184 [1963].

<sup>2)</sup> G. BOR, Spectrochim. Acta [London] **18**, 817 [1962].

<sup>3)</sup> G. BOR, Acta chim. Acad. Sci. hung. **34**, 395 [1962].

<sup>4)</sup> G. BOR und L. MARKÓ, Spectrochim. Acta [London] **16**, 1105 [1960].

<sup>5)</sup> G. BOR, Acta chim. Acad. Sci. hung. **34**, 315 [1962].

<sup>6)</sup> G. BOR, B. MARKÓ und L. MARKÓ, Acta chim. Acad. Sci. hung. **27**, 395 [1961].

<sup>7)</sup> Inorg. Chem. **1**, 25 [1962].

<sup>8)</sup> H. W. STERNBERG, H. GREENFIELD, R. A. FRIEDEL, J. WOTIZ, R. MARKBY und I. WENDER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1475 [1954]; H. GREENFIELD, H. W. STERNBERG, R. A. FRIEDEL, J. H. WOTIZ, R. MARKBY und I. WENDER, ebenda **78**, 120 [1956].

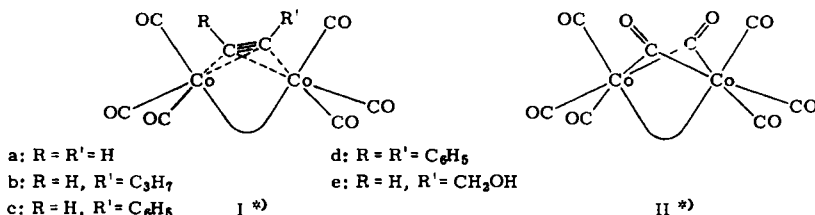
<sup>9)</sup> Chem. Ber. **94**, 2829 [1961].

<sup>10)</sup> Chem. Ber. **91**, 1161 [1958].

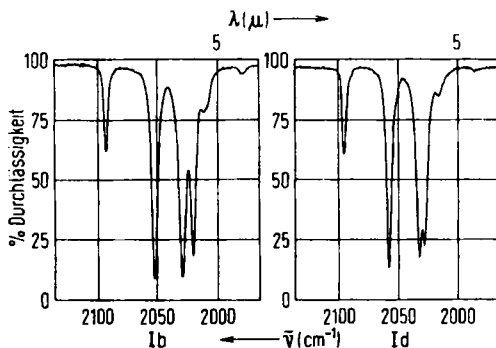
<sup>11)</sup> J. L. BOSTON, D. W. A. SHARP und G. WILKINSON, Chem. and Ind. **1960**, 1137.

zwischen wurden fünf endständige CO-Banden im Spektrum des Dikobaltoctacarbonyls (II) festgestellt<sup>4,12,13</sup>.

Auf Grund der Ähnlichkeit der röntgenographisch ermittelten Strukturen von II<sup>14,15</sup>) und Id<sup>16</sup>) lag es nahe anzunehmen, daß die bisherigen Beobachtungen bezüglich der IR-Spektren der Verbindungen vom Typ I ungenau waren. Wir haben deshalb die Spektren von fünf Vertretern dieses Verbindungstyps ( $\text{RC}_2\text{R}' = \text{Acetylen}$ , Pentin-(1), Phenylacetylen, Diphenylacetylen und Propargylalkohol) in n-Hexan mit einer spektralen Spaltbreite von etwa 2/cm erneut aufgenommen. In allen Fällen wurden fünf Banden beobachtet, die als Grundschnwingungen der C—O-Valenzabsorption-



nen zu betrachten sind (die Wellenzahlen sind in Tab. 1 zusammengestellt). Eine schwache Bande bei etwa 1980/cm, die bei allen untersuchten Verbindungen auftritt (relative Intensität 0.1–0.2), kann einer <sup>13</sup>C—O-Schwingung zugeschrieben werden. Abbild. 1 zeigt die Spektren der Pentin-(1)- (Ib) bzw. Diphenylacetylenverbindung



Abbild. 1. IR-Spektrum von  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{HC}_2\text{C}_3\text{H}_7)$  (Ib) und  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)$  (Id) im C—O-Valenzschwingungsbereich (n-Hexanlösung, LiF-Prisma)

\*) Statt dem üblichen geraden Valenzstrich zwischen den beiden Kobaltatomen verwenden wir diese Schreibweise, welche die „gebogene  $\sigma$ -Bindung“ (bent  $\sigma$ -bond), auch „Bananen-Bindung“ genannt (s. R. S. NYHOLM, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 273), zwischen den beiden ungepaarten d-Elektronen der Metallatome und deren oktaedrische  $3d^2 4s 4p^3$ -Hybridisierung zum Ausdruck bringen soll.

12) G. BOR und L. MARKÓ, Spectrochim. Acta [London] 15, 747 [1959].

13) F. A. COTTON und R. R. MONCHAMP, J. chem. Soc. [London] 1960, 1882.

14) O. S. MILLS und G. ROBINSON, Proc. chem. Soc. [London] 1959, 156.

15) G. G. SUMNER, L. E. ALEXANDER und H. P. KLUG, Meeting of the American Crystallographic Association, Washington, D. C., Jan. 1960; H. P. KLUG und G. G. SUMNER, ebenda, Boulder, Colorado, Aug. 1961; (Privatmitteilungen von Dr. H. P. KLUG).

16) W. G. SLY, J. Amer. chem. Soc. 81, 18 [1959].

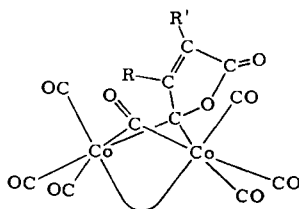
(Id) zur Illustration des kleinen Abstandes der beiden Absorptionsbanden zwischen 2020 und 2035/cm, die mit einem Natriumchloridprisma nicht aufgelöst werden können.

Tab. 1. C—O-Valenzschwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Verbindungen Ia, Ib, Ic, Id und Ie (LiF-Prisma, n-Hexanlösung,  $\pm 0.1/\text{cm}$ ). Die eingeklammerten Werte bezeichnen die relativen maximalen Intensitäten, bezogen auf die stärksten Banden (= 10)

Ia	Ib	Ic	Id	Ie
2098.6 (1.5)	2092.9 (1.9)	2094.5 (2.4)	2090.6 (3.2)	2097.5 (2.0)
2058.8 (10)	2052.7 (10)	2057.4 (10)	2056.0 (10)	2057.9 (10)
2034.0 (9.9)	2029.2 (9.6)	2032.0 (8.4)	2030.4 (8.4)	2034.7 (8.0)
2028.2 (7.5)	2020.1 (6.5)	2027.7 (8.0)	2026.9 (6.6)	2026.2 (5.5)
2016.7 (0.9)	2011 (0.7)	2016 (0.7)	2012.5 (0.8)	2016 (1.3)

### B. IR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN VOM TYP III

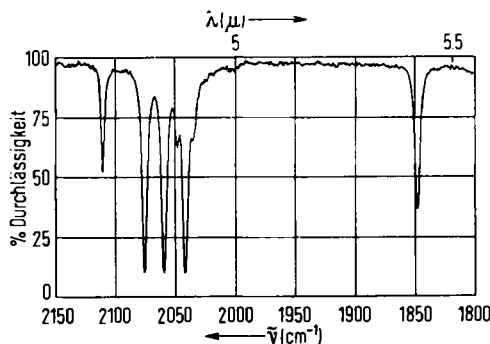
In die Untersuchungen wurde noch ein Verbindungstyp einbezogen, bei welchem die Anordnung des  $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{C}_2$ -Gerüsts ähnlich der von II und I ist. Die Verbindungen vom Typ I liefern unter CO-Druck Derivate des Kobaltcarbonyls, deren Zusammensetzung zuerst mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_9\text{RC}_2\text{R}'$  angegeben wurde<sup>17)</sup>. Die Strukturbestimmung<sup>14)</sup> zeigte, daß eine der drei neu aufgenommenen CO-Gruppen als Brückenligand fungiert, während die beiden anderen mit dem komplexgebundenen



a:  $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$

b:  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{C}_3\text{H}_7$  III

Acetylenmolekül einen Lactonring (Butenolidring) (III) bilden. Die Kobaltatome und die beiden Brücken-Kohlenstoffatome sind nicht koplanar, ähnlich den Verbindungen I und II. Die Entdecker der Verbindungen vom Typ III<sup>17)</sup> haben im Falle



Abbild. 2. IR-Spektrum von  $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2)$  im C—O-Valenzschwingungsgebiet (n-Hexanlösung, LiF-Prisma)

<sup>17)</sup> W. H. STERNBERG, J. G. SHUKYS, CH. DELLE DONNE, R. MARKBY, R. A. FRIEDEL und I. WENDER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2339 [1959].

des Acetylen- (IIIa) bzw. Pentin-(1)-Derivats (IIIb) vier endständige Banden und eine Brücken-Carbonylbande beobachtet. Die von ihnen mitgeteilten Wellenlängenangaben entsprechen den Wellenzahlen 2110 (3), 2070 (9), 2053 (9), 2037 (10) und 1845 (6)/cm, wobei die eingeklammerten Werte die relativen Intensitäten bedeuten.

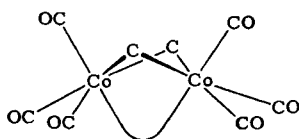
Wir haben das Spektrum von IIIb erneut aufgenommen. Die angewendeten Aufnahmebedingungen ermöglichten eine höhere Auflösung (s. Abbild. 2) und eine genauere Bestimmung der Frequenzwerte (Tab. 2). (In diesem Falle verzichteten wir auf die Bestimmung der Frequenzen auf 0.1/cm.) Man beobachtete sechs endständige CO-Banden, sowie eine Brücken-Carbonylbande.

Tab. 2. C—O-Valenzschwingungsfrequenzen von  $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2)$  (IIIb)  
(LiF-Prisma, n-Hexanlösung,  $\pm 1/\text{cm}$ )

$\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2110	2075	2059	2048	2041	2034	1848
Relative Intensität	(2.6)	(10)	(9.7)	(2.0)	(10)	(1.8)	(4.2)

### C. DISKUSSION DER IR-SPEKTREN

Das ähnliche  $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{C}_2$ -Gerüst der Verbindungen I, II und III besitzt Struktur IV. Das Auftreten von *sechs* endständigen Banden im C—O-Valenzschwingungsbereich bei der Lactonverbindung III deutet auf die Punktgruppe  $C_s$  hin, welche auch durch die röntgenographische Untersuchung nahegelegt wird. Bemerkenswerterweise spielt in dieser Hinsicht die Bindungsart der brückenständigen Kohlenstoffatome eine entscheidende Rolle. Infolge der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse der Brücken-CO-Gruppe ( $d_\pi$ - $p_\pi$ -Bindungen), bzw. des Lactonringes ( $\sigma$ -Bindungen), müssen auch die Co—C-Abstände etwas verschieden sein. Abgesehen von den Substituenten R und R' des Lactonringes, besitzt dieses Molekül als Symmetrieelement höchstens eine Spiegelebene. Andererseits treten bei den Verbindungen vom Typ I auch mit stark *unsymmetrischen* Acetylenen nur fünf endständige C—O-Valenzschwingungsbanden



IV

auf, obwohl die Symmetrie des *Gesamtmoleküls* ( $C_s$  oder  $C_1$ ) sechs IR-aktive C—O-Schwingungen verlangt. Auch durch Anwendung jener Aufnahmetechnik, die bei II zur Beobachtung einer Aufspaltung einiger CO-Banden führte<sup>4,18,19</sup>, ließen sich keine zusätzlichen Absorptionsbanden feststellen. Diese Beobachtungen beweisen, daß für die Auswahlregel die Symmetrie des  $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{C}_2$ -Skelettes maßgebend ist, und daß die *unsymmetrische* Substitution gleichwertiger Kohlenstoffatome in den Brückenpositionen ohne Einfluß auf die Anzahl der IR-aktiven C—O-Valenzschwingungen ist. Außerdem geht daraus hervor, daß die sog. „Methode der lokalen Symmetrie“<sup>20</sup> nur auf den vom Molekülrest gesondert betrachteten Metallocarbonyl-

<sup>18)</sup> K. NOACK, *Helv. chim. Acta* **45**, 1847 [1962].

<sup>19)</sup> G. BOR, *Proc. 7th ICCC*, S. 8, Stockholm 1962; *Spectrochim. Acta* [London] **19**, 1209 [1963].

<sup>20)</sup> F. A. COTTON, A. D. LIEHR und G. WILKINSON, *J. inorg. nuclear Chem.* **2**, 141 [1956]; A. D. LIEHR, *J. chem. Physics* **24**, 162 [1956].

anteil, nicht jedoch auf die einzelnen  $M(CO)_x$ -Gruppen einer mehrkernigen Metallcarbonylverbindung angewendet werden darf.

Die Lage der höchsten Absorptionsfrequenz der untersuchten Verbindungen verdient besondere Aufmerksamkeit. In einer früheren Arbeit<sup>19)</sup> wurde sowohl theoretisch als auch experimentell bewiesen, daß die sehr schwache Doppelbande bei 2112 bis 2107/cm im Spektrum von  $Co_2(CO)_8$  (ebenso wie die Bande bei 2104/cm im Spektrum von  $Co_4(CO)_{12}$ ) als fundamentale zu betrachten, und der totalsymmetrischen C—O-Grundschiwingung  $\nu_1^{CO}$  zuzuordnen ist. M. A. EL-SAYED und H. D. KAESZ<sup>21)</sup> zeigten kürzlich, daß die Absorptionsbande der  $\nu_1^{CO}$ -Schwiwing in gewissen Fällen nur sehr schwach auftritt.

Die Spektren der Acetylderivate I und III lieferten eine weitere Stütze für unsere erwähnte Zuordnung. In III muß eine rein kovalente Bindung des Crotonlactonringes an die Metallatome angenommen werden, was eine Ladungsänderung der Kobaltatome im Vergleich zum  $Co_2(CO)_8$  nicht erforderlich macht. Die Molekülgestalt wird aber gleichzeitig stark *unsymmetrisch*. Daraus ist eine erhebliche Intensitätszunahme der *symmetrischen* CO-Valenzabsorption zu erwarten, jedoch kann die Frequenz nicht wesentlich von jener des  $Co_2(CO)_8$  abweichen. Die höchste C—O-Frequenz von III, die zweifelsohne der Grundschiwingung  $\nu_1^{CO}$  zugeschrieben werden muß<sup>19)</sup>, liegt bei 2110/cm und bildet eine weitere eindeutige Stütze für die Zuordnung des  $Co_2(CO)_8$ -Spektrums.

Auch die  $\nu_1^{CO}$ -Frequenzen der Acetylderivate vom Typ I, die zwischen 2090 und 2099/cm liegen, lassen sich damit einwandfrei deuten. Die durch die  $\mu$ -Bindungsanteile<sup>22,23)</sup> der  $\begin{smallmatrix} C \\ || \\ C \end{smallmatrix} \rightarrow$  Metall-Bindungen hervorgerufene partielle negative Aufladung der Metallatome vermindert den Dreifachbindungsanteil der CO-Liganden, was sich durch eine geringe Verschiebung der CO-Valenzschwiwingungsfrequenzen nach niedrigeren Werten bemerkbar macht.

Die zusammengesetzte Form einiger Banden im IR-Spektrum des  $Co_2(CO)_8$  führte uns zur Annahme<sup>19)</sup>, daß die *Lösungen* ein Gemisch von zwei Isomeren dieses Komplexes enthalten. Die IR-Spektren der hier behandelten Acetylderivate, zusammen mit dem Spektrum des von uns kürzlich hergestellten monosubstituierten Phosphinderivates,  $Co_2(CO)_7P(C_6H_5)_3$ <sup>24)</sup>, lieferten neue Anhaltspunkte zur Beurteilung der beiden Strukturen des  $Co_2(CO)_8$ . Diese Frage soll in einer folgenden Mitteilung behandelt werden.

Herrn Professor Dr. M. FREUND, dem Direktor des Institutes, danke ich für seine Unterstützung und Herrn Dr. L. MARKÓ für fruchtbare Diskussionen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die untersuchten Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt<sup>8, 17, 25)</sup>. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem UR-10 Spektrometer, VEB Carl Zeiß, Jena, mit LiF-Prisma. Die Aufnahmebedingungen entsprachen den früher beschriebenen<sup>4, 5)</sup>.

<sup>21)</sup> J. molecular Spectroscopy 9, 310 [1962].

<sup>22)</sup> M. J. S. DEWAR, Bull. Soc. chim. France 1951, C 71.

<sup>23)</sup> P. L. PAUSON, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 297.

<sup>24)</sup> G. BOR und L. MARKÓ, Chem. and Ind. 1963, 912.

<sup>25)</sup> P. SZABÓ, L. MARKÓ und G. BOR, Chem. Technik 13, 549 [1961].