

Für die hervorragende Arbeit im Rahmen dieses Projekts möchte ich den folgenden „graduate students“ danken: Dr. James Y. F. Low, Howard F. Efner, John S. Roberts, Bruce Anderson und Thomas Murdock. Weiterhin sei der National Science Foundation (GP-34493 und GP-42376) und der Research Corporation für ihre Unterstützung gedankt.

Eingegangen am 11. Juni 1974 [A 48]
Übersetzt von Prof. Dr. H. tom Dieck, Frankfurt a. M.

- [1] P. S. Skell, L. D. Wescott, Jr., J. P. Goldstein u. R. R. Engel, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2829 (1965).
[2] P. L. Timms, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 14, 121 (1972), und dort zit. Lit.
[3] P. S. Skell u. J. E. Girard, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5518 (1972).
[4] E. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke u. O. E. Polansky, Angew. Chem. 84, 547 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 532 (1972).
[5] R. Middleton, J. R. Hull, S. R. Simpson, C. H. Tomlinson u. P. L. Timms, J. C. S. Dalton 1973, 120.
[6] M. P. Silvon, E. M. VanDam u. P. S. Skell, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1945 (1974).
[7] F. W. S. Benfield, M. L. H. Green, J. S. Ogden u. D. Young, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 866.

- [8] K. J. Klabunde u. H. F. Efner, J. Fluorine Chem. 4, 115 (1974).
[9] S. Yamada, N. Nakamura u. R. Tsuchida, Bull. Chem. Soc. Jap. 30, 647 (1957).
[10] P. L. Timms, persönliche Mitteilung.
[11] K. J. Klabunde, M. S. Key u. J. Y. F. Low, J. Amer. Chem. Soc. 94, 999 (1972).
[12] K. J. Klabunde, J. Y. F. Low u. M. S. Key, J. Fluorine Chem. 2, 207 (1972).
[13] K. J. Klabunde u. J. Y. F. Low, J. Organometal. Chem. 51, 33 (1973).
[14] K. J. Klabunde, J. Y. F. Low u. H. F. Efner, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1984 (1974).
[15] R. F. Heck, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5518, 5526, 5531, 5535, 5546 (1968); P. M. Henry, Tetrahedron Lett. 1968, 2285; T. Hosokawa, C. Calvo, H. B. Lee u. P. M. Maitlis, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4914, 4924 (1973).
[16] J. Tsuji, M. Morikawa u. J. Kiji, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4851 (1971); Tetrahedron Lett. 1963, 1437; T. Tsuji, K. Ohno u. T. Kajimoto, ibid. 1965, 4565.
[17] R. D. Rieke u. S. E. Bales, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1775 (1974).
[18] R. D. Rieke, S. J. Uhm u. P. M. Hudnall, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 269.
[19] C. A. Brown u. V. K. Ahuja, J. Org. Chem. 38, 2226 (1973).
[20] D. F. Starks u. A. Streitwieser, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 95, 3423 (1973).
[21] R. D. Rieke, persönliche Mitteilung.

Übergangsmetall-Atome in der Synthese zweikerniger Komplexe^[**]

Von E. P. Kündig, M. Moskovits und G. A. Ozin^[*]

1. Einleitung

Die Dampfphasen über den flüssigen Übergangsmetallen Scandium bis Zink sind mit Hochtemperatur-Knudsenzellen und angeschlossenen Massenspektrometern eingehend untersucht worden^[1]. Ausnahmslos konnten kleine Konzentrationen der zweiatomigen Übergangsmetall-Moleküle M_2 neben den einatomigen Spezies M nachgewiesen werden, die mehr als 99% des Dampfes ausmachen^[1-4]. Wegen dieses Sachverhaltes ist die Chemie der zweiatomigen Übergangsmetall-Moleküle bisher noch nicht eingehend bearbeitet worden, obwohl über ihre physikalischen Eigenschaften viel veröffentlicht worden ist^[5].

In der Literatur findet man hier und da Angaben über Diffusion und Aggregatbildung einatomiger Metallspezies, die bei tiefen Temperaturen in festen Edelgasen eingefroren sind. Hier haben sich die Elektronenspektroskopie^[5-13] und seit kurzem auch die Mößbauer-Spektroskopie^[3,7] bewährt; manchmal ist es möglich, die Spektren der einatomigen, zweiatomigen und mehratomigen Metallspezies nebeneinander zu beobachten. Wir wollen im folgenden die Faktoren erörtern, welche die Assoziation von Metallatomen in Gasmatrices zu Dimeren und zweikernigen Komplexen bestimmen.

[*] Dr. E. P. Kündig, Prof. Dr. M. Moskovits und Prof. Dr. G. A. Ozin
Lash Miller Chemistry Laboratory and Erindale College
University of Toronto
Toronto, Ontario (Kanada)

[**] Nach einem Vortrag beim Symposium „Metall-Atome in der chemischen Synthese“ der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e. V. in Darmstadt (12.-15. Mai 1974).

Hauptsächlich dank der eleganten Arbeiten von Kant et al.^[11] konnte die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses M/M_2 mit massenspektrometrischen Verfahren studiert werden. Aus diesen Daten wurden Dissoziationsenergien von M_2 abgeleitet; sie zeigen eine interessante „Doppelhocker“-Abhängigkeit vom Atomgewicht (Abb. 1).

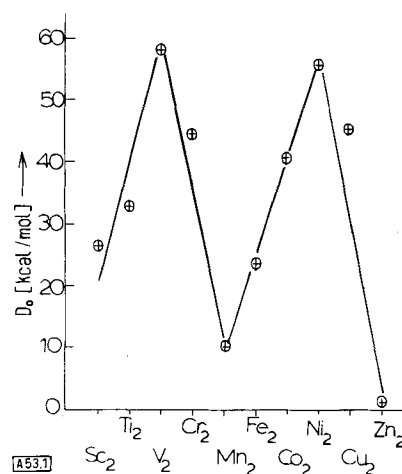


Abb. 1. Dissoziationsenergien D_0 der zweiatomigen Übergangsmetall-Moleküle Sc_2 bis Zn_2 .

Halbempirische Molekülorbital-Berechnungen für die M_2 -Moleküle sind veröffentlicht worden^[14a]; Populationsanalysen der Überlappung beim Gleichgewichts-Atomabstand r_e

nach Mulliken zeigen, daß in der Metall-Metall-Bindung der σ -Charakter, hauptsächlich aus dem 4s-Orbital, vorherrscht. Dies wurde kürzlich durch eine SCF-MO-Berechnung für Cu_2 bestätigt^[14b]. Es besteht Einigkeit darüber, daß die Metallatome in M_2 im Valenzzustand die Elektronenkonfiguration $4s\ 3d^{n+1}$ haben. Korrigiert man die Dissoziationsenergie D_0 der Bindung um den Energiebetrag der Anregung aus dem Elektronengrundzustand $4s^2\ 3d^n$ nach der Beziehung $D_{vs} = D_0 + 2E_{vs}$, dann findet man interessanterweise, daß alle Dissoziationsenergien in die Valenzzustände D_{vs} im Bereich 56 ± 10 kcal/mol liegen^[1a]. Der extrem niedrige D_0 -Wert von Mn_2 wird dem hohen E_{vs} -Wert zugeschrieben, der von Zn_2 den gefüllten $4s^2$ - und $3d^{10}$ -Valenzschalen. Von Mn_2 und Zn_2 abgesehen haben die zweiatomigen Übergangsmetall-Moleküle beträchtliche Dissoziationsenergien und lassen in Matrices eine eigenständige und interessante Chemie erwarten. In Abb. 2 sind die bekannten zweiatomigen Moleküle der Elemente in Form eines Periodensystems tabelliert.

[illegible]

Abb. 2. Periodensystem der bekannten homonuclearen zweiatomigen Moleküle. Nachweis durch a) Massenspektroskopie, b) UV-VIS-Spektroskopie in der Gasphase, c) UV-VIS-Spektroskopie in der Matrix, d) Matrix-Chemie, e) Raman-Spektroskopie in der Gasphase oder in der Matrix, f) Laser-induzierte Resonanzfluoreszenz in der Gasphase, g) Mikrowellenspektroskopie in der Gasphase, h) Resonanz-Raman-Effekt, i) Mößbauer-Spektroskopie in der Matrix.

Die Matrix-Spektroskopiker sind der Ansicht, daß Atome oder Moleküle in allen Systemen und bei allen Temperaturen fortwährend diffundieren^[15]. Bei sehr niedrigen Temperaturen (4.2–10° K) ist die Beweglichkeit matrix-isolierter Spezies sehr klein und deren Diffusion unbedeutend. Ein Erwärmen der Matrix, um die Diffusion in Gang zu bringen, kann hingegen eine sehr wirkungsvolle Methode sein, Spektrallinien schärfer zu machen, diffusionskontrollierte chemische Reaktionen zu verfolgen, Photolysen *in situ* in der Matrix zu studieren und, was hier hauptsächlich interessiert, die Assoziation von Metallatomen zu untersuchen und zu kontrollieren.

Obgleich die Diffusion im kristallinen festen Zustand eine wohlbekannte Erscheinung ist, sind die Einzelheiten dieses Vorgangs in Matrices wegen deren Uneinheitlichkeit schlecht quantitativ zu beschreiben oder vorauszusagen. Während des Temperns einer Matrix finden zahlreiche komplizierte Diffusionsvorgänge statt. Man braucht davon jedoch nur die niederenergetischen, wie die Wanderung von Leerstellen und die Diffusion entlang Korngrenzen, zu berücksichtigen^[15]. Die Diffusionsprozesse in der flüssigkeitsartigen Zwischenschicht, die sich beim Abschrecken von Gasstrahlen an einer kalten Oberfläche bildet, versteht man bis jetzt allerdings keineswegs vollständig.

Mehrere Autoren haben Elektronenspektren in Matrices eingefrorener Atome veröffentlicht; es handelt sich im allgemeinen um Multipletts, deren Schwerpunkte gegenüber denen des gasförmigen Atoms zu höheren Energien verschoben sind (Blauverschiebung). Die Multiplettstruktur der Spektrallinien wurde etwa durch Aufhebung der Bahnentartung durch niedrige Lagesymmetrie im Wirtsgitter, Jahn-Teller-Effekte, Wechselwirkungen zwischen Paaren von eingefrorenen Atomen auf übernächsten Nachbarplätzen im Wirtsgitter usw. begründet. Allgemein anerkannt ist die Erklärung der Matrix-Verschiebungen durch eine van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen dem eingefrorenen Atom und der umgebenden Matrix^[8-11].

Andere, gewöhnlich eine Größenordnung weniger intensive Signale in den Spektren, die sich keinen Atomlinien vernünftig zuordnen ließen, wurden gewöhnlich dimeren oder höheren Metall-Aggregaten zugeschrieben. Einige eingehende Untersuchungen^[10, 12, 37] über die Versuchsbedingungen, die zur Bildung dieser „Aggregate“ beitragen, sind für die folgenden Erörterungen von entscheidender Bedeutung.

2. Isolierung von Metallatomen

Um die relativen Anteile von Metall-Monomeren und -Dimeren in einer Matrix spektroskopisch feststellen zu können, muß man die Extinktionskoeffizienten des Metallatoms M und des Moleküls M_2 ermitteln. Dies gelingt durch sorgfältige Untersuchung der Elektronenspektren in Abhängigkeit vom Verhältnis Metall : Matrix. Aus den bisher veröffentlichten Daten^[7-13] geht übereinstimmend hervor, daß die Isolierung besser wird, wenn die Atomgewichte von Metall und Matrix größer werden und wenn Metallkonzentration und Abscheidungstemperatur abnehmen. Da während der Abscheidung die M_2 -Moleküle weniger als 1 % des Metалldampfes ausmachen, sollten bei sehr niedrigen Metallkonzentrationen nur Metallatome isoliert werden. Aus der Fläche der Absorptionsbanden der Atome wird der Extinktionskoeffizient ϵ_M für Atome berechnet. Hat man ϵ_M festgelegt, dann kann die Menge isolierter M -Atome in Versuchen mit höherer Konzentration berechnet werden. Man darf annehmen, daß der Rest des abgeschiedenen Metalls als M_2 vorliegt; daraus läßt sich der Extinktionskoeffizient ϵ_{M_2} des M_2 -Moleküls herleiten.

Andrews und Pimentel^[12] haben beispielsweise solche Daten für Lithium in Edelgas-Matrices angegeben; sie leiteten daraus für $\epsilon_{Li}/\epsilon_{Li_2}$ eine untere Grenze von etwa 300:1 ab. Wir haben kürzlich ähnliche Experimente mit einigen Übergangsmetallen durchgeführt^[18]. In allen bisher untersuchten Fällen sind die Werte der Oszillatorenstärke der M_2 -Moleküle erheblich kleiner als die der entsprechenden Atome. Daher könnten die neben sehr intensiven Atom-Absorptionen oft beobachteten schwachen, breiten M_2 -Absorptionen durchaus das Vorhandensein *erheblicher* Konzentrationen von M_2 -Molekülen und nicht gut isolierten M-Atomen anzeigen, wie oft angenommen wurde. Diese Ansicht wurde durch neue Arbeiten in unserem Laboratorium über den Einfluß der Metallkonzentration auf die Natur der Produkte bei Reaktionen von Übergangsmetallatomen mit Kohlenmonoxid in Matrices überzeugend bestätigt. Diese Versuche zeigen ganz eindeutig, daß man unter gewissen Bedingungen der Matrix-Cokondensation viele Übergangsmetalle dazu bringen kann, teilweise oder ganz als zweiatomige Moleküle zu reagieren.

3. Diffusion von Metallatomen in Matrices

Eine Anzahl von Metallen wurde als Atome in inerten Matrices isoliert, um den Einfluß der Matrix auf die Spektren eingefrorener Spezies zu erforschen und die Bildung von Dimeren und höheren Polymeren sowie den Diffusionsmechanismus von Metallatomen in Matrices bei tiefer Temperatur zu untersuchen. Sehr leichte Atome, wie $\text{Li}^{[12]}$ und $\text{Be}^{[16]}$, diffundieren erheblich schon unterhalb 40°K in festen Edelgasen (z. B. Argon), während schwerere Atome wie $\text{Mg}^{[9]}$, $\text{Ca}^{[17]}$, $\text{Pb}^{[10]}$, $\text{Cu}^{[11]}$, $\text{Ag}^{[7,8,11]}$, $\text{Au}^{[11]}$ usw. nach vollständiger Abscheidung im allgemeinen eine weit geringere Tendenz zu Diffusion und Assoziation haben. Ein Tempern der Matrix bewirkt bei schwereren Atomen fast nichts außer dem Schärfwerden und/oder Verschieben von Spektrallinien; diese Effekte sind gewöhnlich dem zunehmenden Ordnungsgrad und/oder Phasenumwandlungen in der Wirtsmatrix zuzuschreiben. Die niedrigen Diffusionskoeffizienten der meisten Metallatome in festen Edelgasen können mit den großen Massen von M oder einer van-der-Waals-Wechselwirkung von M mit der Matrix oder beidem begründet werden. Bei den tiefen Matrix-Temperaturen kann die van-der-Waals-Energie zwischen großen Atomen um ein Mehrfaches größer sein als kT . Dies vergrößert die diffundierende Spezies ganz erheblich: jetzt diffundiert ein van-der-Waals-Molekül.

4. Entstehung von M_2 -Molekülen und M_2L_n -Komplexen

Die Entstehung von M_2 -Molekülen ist für Untersuchungen der Diffusion von Metallatomen in inerten Gasmatrices von zentraler Bedeutung. Ohne eingehende Kenntnis des Assoziationsvorganges läßt sich auch die Bildung zweikerniger Komplexe bei Cokondensationsreaktionen von Metallatomen und Liganden in einer Matrix nicht verstehen. Es wurden Versuche erdacht, die einen Einblick in die Einzelheiten der Entstehung von M_2 -Molekülen und M_2L_n -Komplexen geben können. Wurde z. B. aus einer Tantal-Knudsenzelle ausströmender Mangandampf mit reinem $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ an einer auf $6\text{--}10^\circ\text{K}$ gekühlten CsJ-Platte kondensiert (mit derartigen Mn-Abscheidungsgeschwindigkeiten, daß die Wahrscheinlichkeit für ein Manganatom, als nächsten Nachbarn ein weiteres Manganatom im kubisch flächenzentrierten Gitter von CO zu haben, etwa $1:10^3$ betrug), dann stimmte das IR-Spektrum^[19] mit demjenigen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in einer Argon-Matrix überein (Abb. 3).

Diese Ergebnisse wirkten insofern etwas beunruhigend, als der aus einer Knudsenzelle ausströmende Mangandampf laut Massenspektrum^[16] aus etwa 99% atomarem Mangan besteht. Überdies hatten Schneppe^[13] und Mann^[6] das Elektronenspektrum von in reinem Ar bei 4.2°K abgeschiedenem Mangandampf untersucht; die Ergebnisse waren mit in der Matrix isolierten Mn-Atomen vereinbar und enthielten sehr wenig Hinweise auf molekulare Mn_n -Spezies. Außerdem würde man bei den verwendeten hohen Verdünnungen von Mn in CO fast ausschließlich die Bildung einkerniger Carbonylspezies $\text{Mn}(\text{CO})_n$ erwarten. Die Versuchsergebnisse zeigen jedoch die „ausschließliche“ Bildung des zweikernigen Decacarbonyldimangans $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Als Quellen für $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wurden in Betracht gezogen: 1. Diffusion und Dimerisierung einer $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Spezies in der

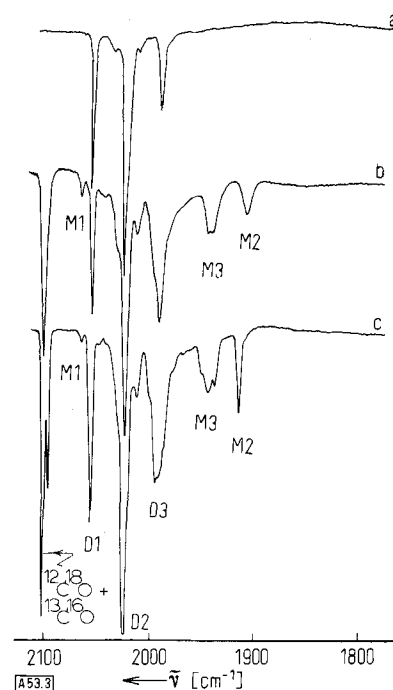


Abb. 3. IR-Spektren von a) in Ar isoliertem $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (etwa $1:10^3$), b) und c) der Produkte der Cokondensation von Mn-Atomen mit $\text{CO}:\text{Ar} \approx 1:5$ bzw. mit reinem CO. Man sieht $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (D) und $\text{Mn}(\text{CO})_5$ (M) (die Aufspaltung von M3, der E-Schwingung von $\text{Mn}(\text{CO})_5$, ist in reinem CO am stärksten ausgeprägt und wird einem Lagesymmetrieeffekt der Matrix zugeschrieben).

Matrix; 2. hohe Mn_2 -Konzentrationen im aus der Knudsenzelle strömenden Gas; 3. Oberflächendiffusion und Dimerisierung von Mn-Atomen und/oder die Reaktion von Mn-Atomen mit $\text{Mn}(\text{CO})_n$ -Fragmenten während der Abscheidung. Wir wollen diese Möglichkeiten nacheinander besprechen.

Die Diffusion von $\text{Mn}(\text{CO})_5$ in Ar als Quelle für $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ erscheint im Lichte der Matrix-Photolyseversuche von Rest und Crichton^[20] an $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in Ar unwahrscheinlich. Ihre Ergebnisse weisen darauf hin, daß bei der Photolyse mehrkerniger Carbonylkomplexe in Argon-Matrices mit einer Quecksilberdampfampe keine einkernigen Carbonylspezies entstehen, sondern vorzugsweise $\text{Mn}_2(\text{CO})_n$ -Spezies. Die $\text{Mn}_2(\text{CO})_n$ -Produkte konnten zwar nicht charakterisiert werden, doch ergab sich, daß die $\text{Mn}(\text{CO})_n$ -Fragmente – falls die Mn–Mn-Bindung bei der Photolyse überhaupt aufgebrochen wird – zu sperrig sind, um im Argon zu diffundieren und deshalb Nachbarn im Argonkäfig bleiben. Beendet man die Photolyse, dann bildet sich das Dimere zurück.

Bei mehreren verschiedenartigen Versuchen mit reinem $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ und von 0.1 bis 1.0 mm variiertem Öffnungsdurchmesser der Knudsenzelle entstand nur $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ^[19]. Danach wurde es für höchst unwahrscheinlich gehalten, daß sich in den aus der Knudsenzelle mit sehr kleinem Öffnungsdurchmesser (0.1 mm) ausströmenden überschallschnellen Mangandampfstrahlen^[21] Mn_2 -Dimere bildeten, denn Versuche mit 1.0 mm Durchmesser hatten das gleiche Ergebnis. Weiter ist bei den verwendeten niedrigen Drücken ($10^{-6}\text{--}10^{-7}$ Torr) eine Dimerisierung während des Fluges als Quelle für Mn_2 fast auszuschließen.

Es wurden auch Versuche mit einer Doppelofen-Knudsenzelle unternommen, um die Mangandämpfe zu überhitzen^[19]. Diese Versuche, die darauf angelegt waren, etwa vorhandenes

Dimangan zu einatomigem Mangan zu dissoziieren, hatten das gleiche Ergebnis wie Versuche mit einer einfachen Knudsenzelle: es bildete sich nur $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Demnach ist es unwahrscheinlich, daß der ausströmende Dampf erhebliche Mengen Mn_2 enthält.

Wurde jedoch das Verhältnis $\text{Mn}:\text{CO}$ auf $1:10^4$ oder weniger verkleinert, dann fand man zusätzlich zu den starken Carbonylabsorptionen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (siehe Abb. 3) drei neue Banden bei 1938 cm^{-1} , 1911 cm^{-1} und ca. 2060 cm^{-1} [*]. Sie tauchten nach der Abscheidung immer mit der gleichen relativen Intensität auf, woraus man schließen kann, daß sie alle von einer Spezies herrühren. Eingehende experimentelle und theoretische Untersuchungen zeigten, daß diese Spezies das quadratisch-pyramidale $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Radikal ist^[19]. Selbst bei Temperaturen von 40–45°K (bei denen Argon langsam abdampft) diffundierte $\text{Mn}(\text{CO})_5$ kaum, was bestätigt, daß $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wahrscheinlich nicht durch Diffusion und Dimerisierung von $\text{Mn}(\text{CO})_5$ in der Matrix entsteht.

Diese Ergebnisse entsprechen in vieler Hinsicht denen der Reaktionen von Co und Cu mit CO^[22, 23]. Bei langsamer Metallabscheidung entstehen $\text{Co}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{Cu}(\text{CO})_3$, bei schneller Metallabscheidung jedoch ausschließlich $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bzw. $\text{Cu}_2(\text{CO})_6$. Ferner wurde beim Aufwärmen der Matrix weder an $\text{Co}(\text{CO})_4$ noch an $\text{Cu}(\text{CO})_3$ nennenswerte Dimerisierung beobachtet. Offenbar hängt die relative Konzentration von zweikernigen (M_2 -Moleküle oder M_2L_n -Komplexe) und einkernigen Spezies von der Konzentration der Metallatome in der Matrix ab, wobei die einkernigen Spezies bei sehr niedriger Konzentration begünstigt sind.

Man kann also mit Sicherheit sagen, daß die Dimerisierung während der Abscheidung in der Matrix stattfindet, wobei wahrscheinlich die leicht beweglichen Atome an der Oberfläche in der quasi-flüssigen Phase diffundieren, ehe sie in die feste Matrix eingefroren werden.

5. Einfluß des Atomgewichts von M auf die Dimerisierung

Bei den Übergangsmetallen der ersten Reihe zeigte sich recht deutlich, daß die Atome während der Abscheidung in der Matrix bei Verhältnissen Metall:Matrix über $1:1000$ leicht dimerisieren und dies einer Oberflächendiffusion während der Abscheidung zuzuschreiben ist. Unter vergleichbaren Bedingungen sollte die Dimerisierung der schwereren Übergangsmetalle aus mindestens zwei Gründen weniger einfach sein. Erstens hängt die Diffusionsgeschwindigkeit eines Metallatoms in einer Matrix von seiner Masse m nach $m^{-1/2}$ bis m^{-1} ab, je nachdem, ob sich die Diffusionsschicht besser als gasartig oder als flüssigkeitsartig beschreiben läßt; dies sollte die Dimerisierungstendenz der schwereren Übergangsmetalle im Vergleich mit den Metallen der ersten Reihe verkleinern. Zweitens sind die schwereren Metalle leichter polarisierbar, und daher werden Wechselwirkungen vom van-der-Waals-Typ mit der Matrix stärker; dieser Effekt sollte eher Atome als M_2 -Moleküle stabilisieren.

Daß die Dimerisierungstendenz der schwereren Übergangsmetalle viel weniger ausgeprägt ist, wird durch neue Experimente

mit $\text{Re}^{[24]}$, $\text{Rh}^{[25]}$ und $\text{Ir}^{[25]}$ bestätigt. Setzte man z. B. Re und CO unter den Verhältnissen um, unter denen Mn und CO ausschließlich $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ergeben, so beobachtete man

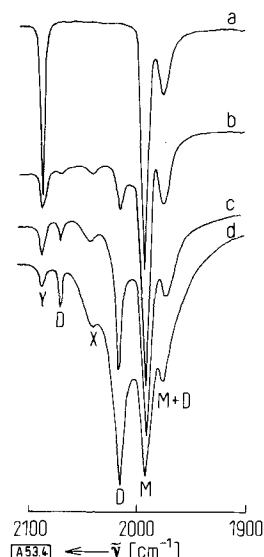


Abb. 4. IR-Spektren der Produkte der Cokondensation von Re-Atomen mit CO bei 15°K: a) $\text{Re}:\text{CO} \approx 1:10^5$, b) $\text{Re}:\text{CO} \approx 1:10^4$, c) $\text{Re}:\text{CO} \approx 1:10^3$, d) $\text{Re}:\text{CO} \approx 1:10^2$, aus denen die Reaktion von Re-Atomen zu $\text{Re}(\text{CO})_5$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ hervorgeht (M = $\text{Re}(\text{CO})_5$; D = $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$; X = nicht identifizierte höher assoziierte Spezies; Y = $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ in natürlicher Häufigkeit).

als einziges Produkt das einkernige $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Radikal^[24] (Abb. 4). Vernünftige Mengen der zweikernigen Spezies $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ konnten nur durch Erhöhen der Re-Konzentration um wenigstens den Faktor 100 erhalten werden (siehe Abb. 4c). Ähnlich war es bei den Reaktionen von Rh oder Ir mit CO: wählte man solche Verhältnisse, wie sie bei der Reaktion von Co mit CO hauptsächlich $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ^[23] ergeben hatten, dann zeigten die Matrix-IR-Spektren nur $\text{Rh}(\text{CO})_4$ und $\text{Ir}(\text{CO})_4$ an^[26]. Um vernünftige Konzentrationen der zweikernigen Komplexe $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ ^[25] und $\text{Ir}_2(\text{CO})_8$ ^[25], analog zur verbrückten Form von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, herzustellen, erwies es sich als notwendig, die Konzentration von Rh- und Ir-Atomen um den Faktor 100 zu erhöhen.

Diese Daten stützen die Voraussage, daß die schwereren Übergangsmetalle bei ihren Matrix-Reaktionen viel weniger bereitwillig M_2 -Moleküle und M_2L_n -Komplexe bilden als ihre Verwandten aus der ersten Reihe.

6. Einfluß der Matrix auf die Dimerisierung

Abgesehen von der primären Voraussetzung hoher Verdünnung des Gastmaterials im Wirtsmaterial muß man zur wirksamen Isolierung einer chemischen Spezies die Probe unterhalb $1/2 T_s$ (T_s = Schmelztemperatur in °K) des Matrix-Materials abscheiden^[27]. Bei diesen Temperaturen ist die Matrix starr genug, um eine Diffusion des Gastes über große Entfernungen in der Matrix und daraus folgende unerwünschte Reaktionen zu verhindern. Das Ausmaß der Isolierung der Gast-Spezies hängt oft sehr empfindlich von der Geschwindigkeit ab, mit der die Matrix niedergelegt wird. So kann es etwa vor-

[*] s = stark, m = mittel, w = schwach, v = sehr.

kommen, daß die bei der Abscheidung freiwerdende Kondensationswärme des Matrix-Wirts groß genug ist, um die Matrix wärmer werden und folglich die Gast-Spezies diffundieren zu lassen. Diese zuerst von *Bent* und *Fateley*^[28] erörterte Erscheinung („internal blanket effect“) setzt der Abscheidungsgeschwindigkeit einer Matrix eine obere Grenze.

Die Parameter, von denen der Isolierungsgrad instabiler (oder stabiler) Moleküle, Radikale und Moleküllionen abhängt, sind gut bekannt. Weniger gut verstanden jedoch sind die Eigenschaften der Matrix, die die Isolierung von Metallatomen und -diatomen bestimmen. Aus den wenigen Versuchsdaten, die zur Zeit über Li/Li_2 ^[12], Pb/Pb_2 ^[10] und Cr/Cr_2 ^[46] vorliegen, scheint zu folgen, daß bei den Edelgasen die Isolierwirkung für Atome im allgemeinen in der Reihenfolge $\text{Xe} > \text{Kr} > \text{Ar} > \text{Ne}$ abnimmt. Diese Reihenfolge läßt sich nicht durch die Wärmeleitfähigkeit erklären, da dann Ar, das die beste Wärmeleitfähigkeit aufweist, beim Einfrieren von Atomen am wirksamsten sein müßte. Das ist offenbar nicht der Fall. Die Reihenfolge läßt sich jedoch mit einer Erklärung vereinbaren, die auf der atomaren Polarisierbarkeit und/oder auf der Starrheit beruht. Demnach würde Xenon – als das in dieser Reihe am stärksten polarisierbare Edelgas – mit dem Metallatom (während der Abscheidung) eine stärkere Wechselwirkung im van der Waals'schen Sinne eingehen als Argon und damit die Isolierung von Metallatomen begünstigen. Man kann auch sagen, daß Xenon bei der Dimerisierung mit dem Metall in Konkurrenz tritt. Weiter sollte ein Matrix-Material bei einer bestimmten Abscheidungstemperatur die Metallatome umso wirksamer einfrieren, je starrer es ist, was wieder mit der Reihenfolge $\text{Xe} > \text{Kr} > \text{Ar} > \text{Ne}$ der Isolierwirkung übereinstimmt. Unter diesem Gesichtspunkt sind nur wenige andere Trägermaterialien für Matrices untersucht worden; Vorversuche mit SF_6 ^[10] zeigen jedoch, daß es sich ideal zur Isolierung von Pb_2 -Molekülen eignet, was bedeutet, daß die Polarisierbarkeit der Fluoratom in SF_6 sehr klein ist. SF_6 wurde auch als Matrix für die Untersuchung der Elektronenspektren von Cu-, Ag- und Au-Atomen^[11] verwendet; anscheinend ist hier die Isolierwirkung für Goldatome am größten, nicht unerwartet im Lichte unserer früheren Erörterungen über die Diffusion von Metallatomen als Funktion ihres Atomgewichts und ihrer Polarisierbarkeit.

7. Chemische Beweise für Matrix-Reaktionen, die zu zweikernigen Übergangsmetallkomplexen führen

Die meisten Erkenntnisse über Matrix-Reaktionen, die zu zweikernigen Übergangsmetallkomplexen führen, stammen aus Cokondensationsreaktionen von Metallatomen und Kohlenmonoxid. Das Beweismaterial für die Bildung zweikerniger Produkte kommt aus den folgenden Quellen:

1. Beobachtung bekannter zweikerniger Carbonylkomplexe;
2. Synthese neuer zweikerniger Komplexe;
3. Beobachtung der Streckschwingungen von Brücken-Carbonylgruppen;
4. Beobachtung eines einkernigen Carbonylkomplexes neben dem entsprechenden zweikernigen;
5. Untersuchungen des Einflusses der Metall- und Ligandenkonzentration;
6. Untersuchungen mit isotoper Substitution von Liganden und Metall;
7. Gemeinsame Abscheidung zweier Metalle.

Wir wollen jetzt die chemischen Belege für die Bildung zweikerniger Moleküle in der Matrix diskutieren und dabei auf ausgewählte Arbeiten aus unserem Laboratorium verweisen.

7.1. Beobachtung bekannter zweikerniger Komplexe

Wurden Mn- oder Co-Atome mit reinem $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ im Verhältnis $\text{M}:\text{CO}$ von etwa $1:10^3$ abgeschieden, dann zeigten die IR-Spektren der Matrices hauptsächlich die Gegenwart von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ^[19] und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ^[22]. Die Reaktionsprodukte wurden durch Vergleich ihrer Spektren mit den Spektren von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ identifiziert, die aus Gasströmungsknudsenzellen in Ar-Matrices abgeschieden worden waren (Abb. 3 und 5). Die Ähnlichkeit der beiden Ergebnisse beweist,

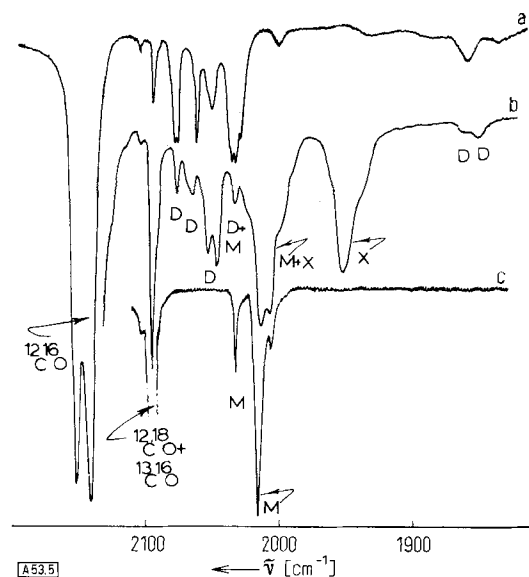


Abb. 5. IR-Spektren von a) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Ar (etwa $1:10^3$), b) und c) der Produkte der Cokondensation von Co-Atomen mit CO bei $\text{Co}:\text{CO} \approx 1:10^3$ bzw. $1:10^4$. Man sieht $\text{Co}(\text{CO})_4$ (M) und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (D) (die mit X bezeichneten Linien gehören zu niedrigeren Carbonylkobalt-Verbindungen $\text{Co}_n(\text{CO})_n$ [22]).

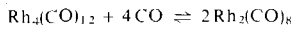
daß man Mangan und Kobalt bei einem Matrix-Cokondensationsversuch dazu bringen kann, ausschließlich zweikernige Komplexe zu bilden.

7.2. Synthese neuer zweikerniger Komplexe

Die Matrix-Reaktionen von Übergangsmetall-Atomen können im Prinzip Wege zur Synthese neuer zweikerniger Komplexe eröffnen, die sich mit herkömmlichen chemischen Methoden nicht darstellen lassen. Die Carbonylkomplexe von Co, Rh und Ir können dazu dienen, die Möglichkeiten dieser Methode zu veranschaulichen.

Bis vor kurzem war Octacarbonyldikobalt, in der verbrückten und der nicht verbrückten Form, der einzige wohldefinierte zweikernige Carbonylkomplex von Co, Rh und Ir^[29], obwohl bei allen drei Metallen die vierkernigen und sechskernigen Clusterkomplexe $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$ bzw. $\text{M}_6(\text{CO})_{16}$ gut charakterisiert sind. *Hieber* und *Lagally*^[30] waren Anfang der vierziger Jahre der Meinung, $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Ir}_2(\text{CO})_8$ durch Einwirkung von CO auf frisch hergestelltes Metall bei hohem CO-Druck und hoher Temperatur (ca. 450 atm, 200°C) erhalten zu haben. Seither versuchten viele Arbeitsgruppen^[31] erfolglos auf verschiedenen Wegen, die Authentizität von $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ und

Ir₂(CO)₈ zu erhärten. 1970 gab *Whyman*^[32] IR-spektroskopische Daten für ein Gleichgewicht von Rh₄(CO)₁₂ in Lösung bei hohem CO-Druck (ca. 430 atm) und niedriger Temperatur (ca. -19°C) an. Außer den zu Rh₄(CO)₁₂ gehörenden CO-Banden wurden neue Banden beobachtet, die durch Vergleich mit denen des verbrückten Co₂(CO)₈ dem verbrückten Rh₂(CO)₈ (Tabelle 1) zugeordnet wurden. Dieses entsteht vermutlich nach



Gegen diese Arbeit ließe sich nur einwenden, daß die Möglichkeit nicht auszuschließen ist, die Veränderungen im Spektrum könnten allein durch das Ausfrieren eines oder mehrerer instabiler Isomere von Rh₄(CO)₁₂ verursacht sein (man vergleiche z.B. das fluktuierende Verhalten von Rh₄(CO)₁₂ in Lösung^[33]).

Tabelle 1. IR-Spektren von M₂(CO)₈ (M = Co, Rh oder Ir) [a].

Co ₂ (CO) ₈	Co ₂ (CO) ₈ nicht verbrückt	Rh ₂ (CO) ₈ verbrückt	Ir ₂ (CO) ₈ verbrückt	Rh ₂ (CO) ₈ [32] verbrückt
verbrückt	verbrückt	verbrückt	verbrückt	verbrückt
2071 vs	2069 vs	2060 s	2095 ms	2086 s
2044 } 2042 }	2031 ms 2022 vs	2043 ssh } 2038 s }	2068 sbr	2061 s
1866 sh 1857 s		1852 wsh 1830 mw	1848 wsh 1822 m	1860 w 1845 m

[a] Abkürzungen: s = stark, m = mittel, w = schwach, v = sehr, sh = Schulter, br = breit.
[b] Erscheint je nach Abscheidungsbedingungen als Dublett oder Singulett (2040 cm⁻¹).

Whyman^[31b] hat inzwischen versucht, auf ähnliche Weise auch die Existenz von Ir₂(CO)₈ zu erhärten, aber bisher ohne Erfolg. Vor den Diatom-Versuchen (s. u.) blieb der zweikernige Komplex Ir₂(CO)₈ unzugänglich.

Tabelle 2. IR-Spektren von Rh(CO)₄, Rh₂(CO)₈, Rh₄(CO)₁₂ und Rh₆(CO)₁₆ [a] (Abkürzungen siehe Fußnote [a] in Tabelle 1).

Rh(CO) ₄	Rh ₂ (CO) ₈	Rh ₄ (CO) ₁₂ [b]	Rh ₆ (CO) ₁₆ [c]
			2070 sbr
	2060 s	2064 s	
	2040 ssb [d]		2040 wsh
		2035 ms	
2020 m 2010 s		1870 s	2020 wsh
	1852 wsh 1830 mw		
			1798 m

[a] Unter dynamischem Vakuum aufgenommen (10⁻⁶ Torr).
[b] CO-Banden (in Lösung) (nach [32]): 2076, 2071 vs, 2045 s und 1886 s cm⁻¹.
[c] CO-Banden (in Lösung) (nach [31a]): 2070 s, 2043 w, 2021 mw und 1798 s cm⁻¹; CO-Banden (fest) (nach [34]): 2077, 2074 s, 2041 m, 2016 m und 1770 s cm⁻¹.
[d] Erscheint je nach Abscheidungsbedingungen auch als Dublett (2043, 2038 cm⁻¹).

Vorher waren die Radikale Rh(CO)₄ und Ir(CO)₄ durch Reaktion von Rh- und Ir-Atomen mit einer Matrix aus reinem

CO synthetisiert worden^[26]. Die Komplexe wurden durch Experimente mit dem Isotopen Gemisch ¹²C¹⁶O/¹³C¹⁶O charakterisiert.

Bei hohen Rh-Konzentrationen, die die Bildung zweikerniger Komplexe in der Matrix begünstigen, zeigen die IR-Spektren der Produkte in reinem CO außer den Rh(CO)₄ zuzuordnenden Banden vier neue CO-Banden. Diese gehören zu einer einzigen Spezies. Die Durchsicht von Tabelle 1 und 2 zeigt, daß die neuen Absorptionen nach Wellenzahl und Intensität sowohl denen von verbrücktem Co₂(CO)₈ als auch denen von *Whymans* verbrücktem Rh₂(CO)₈ sehr ähnlich sehen. Die enge Übereinstimmung dieser Daten kann dazu dienen, die Existenz von verbrücktem Rh₂(CO)₈ nachzuweisen.

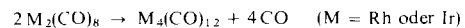
Tabelle 3. IR-Spektren von Ir(CO)₄, Ir₂(CO)₈ und Ir₄(CO)₁₂ [a] (Abkürzungen siehe Fußnote [a] in Tabelle 1).

Ir(CO) ₄	Ir ₂ (CO) ₈	Ir ₄ (CO) ₁₂ [b]
	2095 ms	2068 s
	2060 s	2035 ms
2022 ms 2010 s		1869 m
	1845 wsh 1822 m	

[a] Unter dynamischem Vakuum aufgenommen.
[b] Durch Analogie mit Rh₄(CO)₁₂ der verbrückten Form von Ir₄(CO)₁₂ zugeordnet. Die nicht verbrückte Form von Ir₄(CO)₁₂ hat CO-Banden bei 2072 s und 2032 s cm⁻¹ [31 b]. Bei Raumtemperatur kommen die stärksten Linien von Ir₄(CO)₁₆ eben zum Vorschein (nach Vergleich mit den Spektren in [31 a]).

Analoge Ergebnisse wurden mit dem System Iridium-Kohlenmonoxid erhalten. Sie sind in Tabelle 1 und 3 zusammengefaßt. Die in Tabelle 1 gezeigte enge Übereinstimmung der Daten von Co, Rh und Ir verbürgt die Existenz von Ir₂(CO)₈ in einer verbrückten Tieftemperaturform.

Läßt man Rh₂(CO)₈ und Ir₂(CO)₈ unter dynamischem Vakuum sich auf dem optischen Fenster erwärmen, dann zeigen die IR-Spektren, daß sich Rh₂(CO)₈ bei etwa -48°C und Ir₂(CO)₈ bei etwa -58°C umwandeln. Es bilden sich die verbrückten Formen von Rh₄(CO)₁₂ und Ir₄(CO)₁₂, wahrscheinlich durch Verlust von CO:



Bei Raumtemperatur wurde eine weitere Disproportionierung von Rh₄(CO)₁₂ zu Rh₆(CO)₁₆ beobachtet (Tabelle 2). Das Einsetzen der analogen Disproportionierung von Ir₄(CO)₁₂ zu Ir₆(CO)₁₆ (Tabelle 3) kann eben noch wahrgenommen werden. Vergleicht man die Temperaturen, bei denen sich Rh₂(CO)₈ und Ir₂(CO)₈ in die verbrückten Formen von Rh₄(CO)₁₂ und Ir₄(CO)₁₂ umwandeln, dann ergibt sich, daß Ir₂(CO)₈ unter vergleichbaren Bedingungen etwas weniger stabil ist als Rh₂(CO)₈; mit den vorhandenen Daten kann die Größe dieses Unterschiedes allerdings nicht ermittelt werden. Die Instabilität von Rh₂(CO)₈ und Ir₂(CO)₈ gegenüber der Umwandlung in Ir₄(CO)₁₂ und Rh₄(CO)₁₂ oberhalb -48°C ist im Einklang mit der Tatsache, daß die nicht ver-

brückten Formen der Komplexe nicht beobachtet wurden, und mit den Schwierigkeiten mehrerer Arbeitsgruppen^[30–32] bei ihren früheren Versuchen, $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Ir}_2(\text{CO})_8$ darzustellen und zu charakterisieren.

7.3. Beobachtung der Streckerschwingungen von Brücken-Carbonylgruppen

Ein Bild für die Bindung in einem Brücken-Carbonylliganden ist die Bindung in einem Keton, was im Sinne des Valence-bond-Modells für jedes Brückenkopf-Metallatom einen formalen Oxidationszustand von +1 bedeuten würde. Die Bindung kann aber auch etwas flexibler im Sinne eines Dreizentren-Molekülorbitalschemas diskutiert werden, in das das 5σ -Orbital des CO-Liganden und das jeweils symmetrieerlaubte σ -Orbital jedes Metallatoms eingehen. Auch für die Beschreibung der π -Bindung des Moleküls kann ein ähnliches Dreizentrenschema in Betracht gezogen werden. Um die CO-Streckfrequenzen (oder die Valenzkraftkonstanten der C—O-Bindung) mit dem π - und σ -Bindungsgrad zu korrelieren, kann man im Prinzip jeden beliebigen Überlappungsgrad einführen. Es ist ein Kennzeichen von Brücken-Carbonylgruppen, daß sie bei niedrigeren Wellenzahlen absorbieren als endständige Carbonylgruppen im gleichen Komplex. So zeigt die Beobachtung der Valenzschwingungen von Brücken-Carbonylgruppen die Bildung zweikerniger Komplexe an.

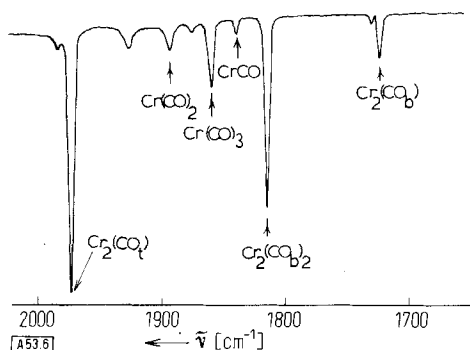
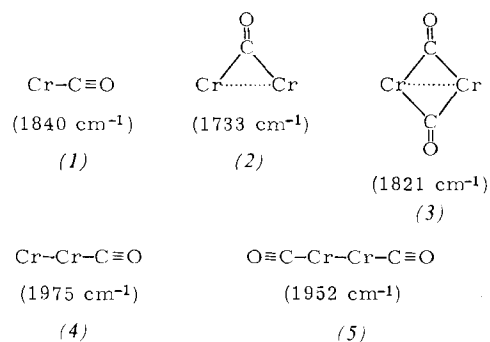


Abb. 6. IR-Spektrum der Produkte der Cokondensation von Cr-Dampf mit $\text{CO}:\text{Ar} = 1:100$ ($\text{Cr}:\text{Ar} \approx 1:10^3$).

Ein Beispiel dafür ist die Reaktion in der Matrix $\text{Cr}/\text{CO}/\text{Ar}$ ^[35], die bei hohen CO-Konzentrationen ($\text{CO}:\text{Ar} = 1:20$) hauptsächlich einkernige $\text{Cr}(\text{CO})_n$ -Komplexe (mit $n = 6, 5$ und 4) enthält. Verringert man jedoch die CO-Konzentration unter $1:20$, dann wird die Bildung von zweikernigen Komplexen begünstigt, und es werden neben den einkernigen Komplexen $\text{Cr}(\text{CO})$, $\text{Cr}(\text{CO})_2$ und $\text{Cr}(\text{CO})_3$ zweikernige Komplexe wie $\text{Cr}_2(\text{CO})_4$, $\text{Cr}_2(\text{CO})_6$ und $\text{Cr}_2(\text{CO})_8$ beobachtet^[35a] (t bedeutet terminale und b Brücken-CO-Liganden) (Abb. 6). Die Anzahl der CO-Gruppen wurde in allen Fällen durch $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}/\text{Ar}$ -Isotopenmischungsversuche (siehe Abschnitt 7.6) festgelegt. Die zwei- und einkernigen Komplexe konnten durch Konstanthalten der Gaszufuhr und Verändern der Cr-Abscheidungsgeschwindigkeit unterschieden werden. Einzelheiten dieses Verfahrens werden in Abschnitt 7.4 erörtert. Experimente dieser Art dienen dazu, die Moleküle (1) bis (5) zu definieren.

Der monotone Anstieg zu höheren Wellenzahlen beim Übergang von $\text{Cr}_2(\text{CO})_6$ zu $\text{Cr}_2(\text{CO})_8$ ist vereinbar mit einer Ab-

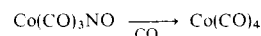


nahme der Ladungs-Delokalisierung der Cr_2 -Elektronen in die π^* -Orbitale des oder der CO-Brückenliganden, die wiederum dem monotonen Ansteigen des formalen Cr-Oxidationszustandes von Cr^I nach Cr^{II} parallel geht. Der Wellenzahlanstieg beim Übergang von $\text{Cr}(\text{CO})$ zu $\text{Cr}_2(\text{CO})_4$ läßt sich mit folgendem Gedankengang erklären: die Ladungsdichte des Elektrons, das an der $\text{Cr}-\text{Cr}$ -Bindung beteiligt ist, hält sich in $\text{Cr}(\text{CO})$ länger in der Elektronenhülle des Chroms auf, als es bei $\text{Cr}_2(\text{CO})_4$ der Fall ist. Damit schirmt das Elektron in $\text{Cr}(\text{CO})$ die äußeren d-Elektronen stärker vom Kern ab und erlaubt eine bessere $\text{Cr}-\text{CO}$ -Rückbindung. Daraus ergibt sich, daß $\text{Cr}(\text{CO})$ eine niedrigere CO-Streckschwingungsfrequenz als $\text{Cr}_2(\text{CO})_4$ aufweist.

7.4. Beobachtung eines einkernigen Carbonylkomplexes neben dem entsprechenden zweikernigen

7.4.1. Vergleich einkerniger und zweikerniger Komplexe mit bekannten Spezies

Die Matrix-Reaktion von Co mit CO ^[22] ist ein Beispiel für die in der Überschrift genannte Sachlage. Bei der Konzentration $\text{Co}:\text{CO} \approx 1:10^3$ kann man $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ identifizieren (Abb. 5). Überdies beobachtet man ein Dublett bei 2029 und 2011 cm^{-1} ^[22]. Rest und Crichton^[36] untersuchten unabhängig davon die Matrix-Photolyse von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ in CO-dotierten Ar-Matrices:



Das Reaktionsprodukt zeigt ebenfalls ein Dublett bei 2029 und 2011 cm^{-1} mit demselben Intensitätsverhältnis wie das Produkt aus Co und CO. Versuche mit dem Isotopengemisch $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ bewiesen, daß ein und dieselbe Spezies sowohl bei der Matrix-Photolyse^[36] als auch bei der Reaktion von Co mit CO ^[22] das Dublett hervorruft, nämlich das Radikal $\text{Co}(\text{CO})_4$ mit C_{3v} -Symmetrie. Daß sowohl einkernige als auch zweikernige Moleküle in der Matrix-Reaktion mit reinem CO entstehen, wird durch Versuche mit hohen ($\text{Co}:\text{CO} \approx 1:100$) und sehr niedrigen ($\text{Co}:\text{CO} \approx 1:10^5$) Co-Konzentrationen weiter bekräftigt; die IR-Spektren zeigen hauptsächlich $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bzw. $\text{Co}(\text{CO})_4$ ^[22].

7.4.2. Indirekte Identifizierung der einkernigen Spezies

War die einkernige Spezies vorher nicht bekannt, dann muß man sie durch Vergleich mit gleich strukturierten und isoelektronischen Spezies identifizieren (oder, wenn möglich, durch Versuche mit Isotopengemischen).

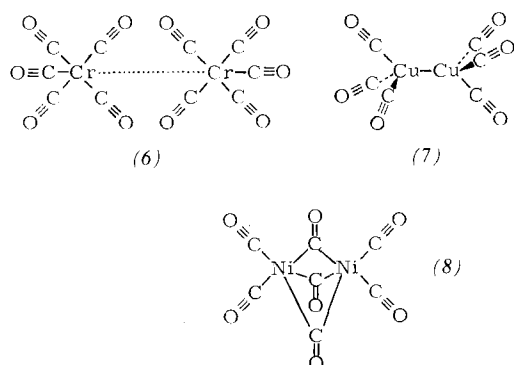
Werden z. B. Manganatome zusammen mit reinem CO bei sehr niedriger Konzentration ($\text{Mn}:\text{CO} \approx 1:10^4$) kondensiert,

dann beobachtet man außer den $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zuzuordnenden Absorptionen drei neue Carbonylbanden (siehe Abschnitt 4)^[19]. Diese Banden werden aufgrund der Anzahl, Frequenz und relativen Intensität der beobachteten IR-aktiven Carbonylstreckschwingungen dem Pentacarbonylmangan-Radikal der Symmetrie C_{4v} zugeordnet. Die Zuordnung wird durch den Vergleich der IR-Spektren mit denen anderer quadratisch-pyramidaler (C_{4v}) Komplexe, zum Beispiel $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ^[38] und $\text{Cr}(\text{CO})_5^\ominus$ ^[39] oder auch beliebiger $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ -Spezies ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ oder CH_3), die den $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Rest der Symmetrie C_{4v} enthalten^[40], weiter bekräftigt.

7.4.3. Zuordnung von Banden zu Molekülen vom Typ M_2L_n

Zwar ist es im Prinzip möglich, mit Hilfe der Matrix-Raman-Spektroskopie die zu Molekülen vom Typ M_2L_n gehörende Metall-Metall-Valenzschwingung nachzuweisen; es wäre jedoch schwierig, diese Bande von den Banden der Metall-Ligand-Schwingungen zu unterscheiden. Stattdessen wurde versucht, die im Ligandenstreckschwingungsteil des Spektrums liegenden, zu zweikernigen Metallspezies gehörenden Banden zu identifizieren.

Ein von uns mit Erfolg verwendetes Verfahren ist, die relative Extinktion von Banden in Abhängigkeit vom Verhältnis Metall:Matrixgas zu messen (siehe Abschnitt 7.5).



Auf diese Weise wurden mehrere zweikernige Komplexe hergestellt und identifiziert, darunter das van-der-Waals-Dimere

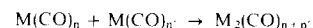
Weg sind Reaktionen in der Oberflächenschicht der Matrix unmittelbar nach der Abscheidung, ehe die reagierenden Teilchen ihre kinetische Energie an die Umgebung abgegeben haben, das heißt, solange die Moleküle noch einigermaßen beweglich sind.

Wir wollen jetzt zeigen, daß auf beiden Wegen, wenigstens beim Abscheiden von Metallatomen in einer „reaktionsfähigen Matrix“ und solange noch vorwiegend einkernige Spezies vorliegen, zweikernige Spezies in einer Konzentration entstehen, die dem Quadrat des Verhältnisses Metall:Matrixgas proportional ist, während die Konzentration einkerniger Spezies diesem Verhältnis direkt proportional ist. Tatsächlich weist unsere derzeitige Erfahrung darauf hin, daß – wenigstens bei den Übergangsmetallen der ersten Reihe – die Oberflächenreaktion die statistische Entstehung von Dimeren weitaus an Bedeutung übertrifft.

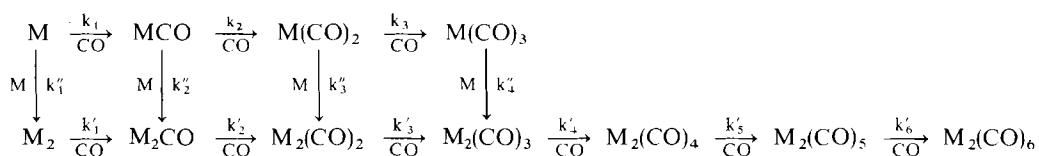
Betrachten wir die Matrix-Reaktion zwischen Metallatomen M und CO , bei der einkernige Carbonylkomplexe $\text{M}(\text{CO})_n$ mit $n = 1, 2$ oder 3 und zweikernige Komplexe $\text{M}_2(\text{CO})_m$ mit $m = 1$ bis 6 , wie beim System Cu/CO , entstehen. Im allgemeinen sind auch Spezies möglich, die mehr als zwei Metallatome im Molekül enthalten. Wir wollen jedoch annehmen, daß das Matrix-Verhältnis (Konzentration der Metallatome in der Matrix) $[\text{M}]$ niemals groß genug wird, daß solche in nennenswerten Mengen entstehen. Die Oberflächenreaktion und der statistische Anteil sollen gesondert betrachtet werden.

7.5.1. Oberflächenreaktion

Wir nehmen an, daß sich nur CO und M bewegen können, und ziehen dementsprechend nur solche Reaktionen in Betracht, an denen wenigstens ein bewegliches Teilchen teilnimmt. Das heißt, wir betrachten Reaktionen der Form



als verboten. Das gesamte Reaktionsschema für die Bildung von $\text{M}(\text{CO})_3$ und $\text{M}_2(\text{CO})_6$ sieht daher folgendermaßen aus:



$[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (6)^[41], das Dimere $\text{Cu}_2(\text{CO})_6$ (7)^[23] mit Metall-Metall-Bindung und eine zweikernige Carbonylnickel-Verbindung $\text{Ni}_2(\text{CO})_8$ (8)^[42].

7.5. Abhängigkeit der Konzentration zweikerniger Spezies vom Verhältnis Metall:Matrixgas

Wie vorher besprochen, können in der Matrix zweikernige Spezies auf zwei Wegen entstehen. Der erste ist statistischer Natur: Metalldimere entstehen wegen der endlichen, berechenbaren Wahrscheinlichkeit, daß auf einem Gitterplatz neben einem Metallatom ein anderes Metallatom sitzt. Der zweite

Die jeweiligen Rückreaktionen werden als vernachlässigbar langsam betrachtet und nicht berücksichtigt.

Einkernige Spezies: Die Geschwindigkeitsgleichungen für die Bildung einkerniger Spezies können direkt hingeschrieben werden:

$$\frac{d[\text{MCO}]}{dt} = k_1[\text{M}][\text{CO}] - k_2[\text{MCO}][\text{CO}] - k'_2[\text{MCO}][\text{M}] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{M}(\text{CO})_2]}{dt} = k_2[\text{MCO}][\text{CO}] - k_3[\text{M}(\text{CO})_2][\text{CO}] - k'_3[\text{M}(\text{CO})_2][\text{M}] \quad (2)$$

$$\frac{d[M(\text{CO})_3]}{dt} = k_3[M(\text{CO})_2][\text{CO}] - k_4''[M(\text{CO})_3][M] \quad (3)$$

Da die Reaktion in reinem CO abläuft, werden beim Fixieren in der Matrix alle Spezies der Form $M(\text{CO})_n$ in $M(\text{CO})_3$ übergehen; daher ist die Endkonzentration von $M(\text{CO})_3$ durch

$$[M(\text{CO})_3] = \int_0^{\tau_q} \left\{ \frac{d[M\text{CO}]}{dt} + \frac{d[M(\text{CO})_2]}{dt} + \frac{d[M(\text{CO})_3]}{dt} \right\} dt + [M]_{\tau_q} \quad (4)$$

gegeben, in der τ_q die mittlere Fixierungszeit bedeutet, d. h. die mittlere Lebensdauer einer Spezies, ehe sie in der Matrix unbeweglich festgehalten wird.

Setzt man Gl. (1), (2) und (3) in Gl. (4) ein, so erhält man

$$[M(\text{CO})_3] = [M]_{\tau_q} + \int_0^{\tau_q} [M] \{ k_1[\text{CO}] - (k_2''[M\text{CO}] + k_3''[M(\text{CO})_2] + k_4''[M(\text{CO})_3]) \} dt \quad (5)$$

wo $k_2'' \approx k_3'' \approx k_4''$, wenn man annimmt, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Diffusion begrenzt sind. Man kann daher Gl. (5) in folgender Form schreiben:

$$[M(\text{CO})_3] = [M]_{\tau_q} + \int_0^{\tau_q} [M] \{ k_1[\text{CO}] - k_2''([M(\text{CO})] + [M(\text{CO})_2] + [M(\text{CO})_3]) \} dt$$

Unter den angenommenen Versuchsbedingungen übersteigt die CO-Konzentration bei weitem die Summe der Konzentrationen aller einkernigen Spezies. Ferner ist zwischen k_2'' und k_1 kein großer Unterschied zu erwarten. Daher vereinfacht sich Gl. (5) zu

$$[M(\text{CO})_3] \approx \int_0^{\tau_q} k_1[M][\text{CO}] dt + [M]_{\tau_q} \quad (6)$$

Die Änderungsgeschwindigkeit der Metallkonzentration kann ebenfalls hingeschrieben werden:

$$\frac{-d[M]}{dt} = k_1[M][\text{CO}] + k_1''[M]^2$$

Diese Gleichung läßt sich aus denselben Gründen wie oben zu

$$\frac{-d[M]}{dt} \approx k_1[M][\text{CO}]$$

vereinfachen, mit der Lösung

$$[M] = [M]_0 e^{-k_1[\text{CO}]t} \quad (7)$$

in der das in großem Überschuß vorhandene $[\text{CO}]$ als konstant angesehen wird. $[M]_0$ ist die Metallkonzentration am Anfang und daher proportional zum Verhältnis Metall/CO.

Setzt man Gl. (7) in Gl. (6) ein und integriert, so erhält man

$$[M(\text{CO})_3] \approx [M]_0$$

Zweikernige Spezies: Die für die Bildung zweikerniger Spezies maßgebenden kinetischen Gleichungen können ebenfalls folgendermaßen hingeschrieben werden:

$$\frac{d[M_2]}{dt} = \frac{1}{2} k_1''[M]^2 - k_1'[M_2][\text{CO}] \quad (8)$$

zusammen mit sechs weiteren Gleichungen der Form

$$\frac{d[M_2(\text{CO})_n]}{dt} = k_n'[M_2(\text{CO})_{n-1}][\text{CO}] + k_{n+1}''[M][M(\text{CO})_n] - k_{n+1}'[M_2(\text{CO})_n][\text{CO}] \quad (9)$$

mit $n \leq 3$; für $n > 3$ wird der Term mit k'' gestrichen.

Durch ähnliche Überlegungen, wie sie bei der Bildung einkerniger Spezies besprochen wurden, kommt man zum Ausdruck

$$[M_2(\text{CO})_6] = \frac{1}{2} k_1'' \int_0^{\tau_q} [M]^2 dt + k_2'' \int_0^{\tau_q} [M] \left(\sum_{n=1}^3 M(\text{CO})_n \right) dt \quad (10)$$

für die Konzentration von $M_2(\text{CO})_6$. Wir haben angenommen, daß die Konzentration zweikerniger Spezies stets kleiner ist als die der einkernigen; daher ist

$$\sum_{n=1}^3 M(\text{CO})_n \approx [M]_0 - [M] \quad (11)$$

Setzen wir Gl. (11) in Gl. (10) und Gl. (7) in den sich ergebenden Ausdruck ein und integrieren, dann erhalten wir

$$[M_2(\text{CO})_6] = K_2 [M]_0^2$$

wobei

$$K_2 = \frac{k_1''}{4k_1[\text{CO}]} (1 - e^{-2k_1[\text{CO}]\tau_q}) + \frac{k_2''}{2k_1[\text{CO}]} [1 + e^{-2k_1[\text{CO}]\tau_q} - 2e^{-k_1[\text{CO}]\tau_q}] \approx 1/2 k_1'' \tau_q$$

wenn man nach dem Glied erster Ordnung in τ_q abbricht. Diese Berechnungen zeigen also, daß das Verhältnis der Konzentration zweikerniger zu der einkerniger Spezies proportional zum Matrix-Verhältnis $[M]_0$ ansteigen sollte. Ähnliche Berechnungen für Metall-Trimere zeigen, daß das analoge Verhältnis mit dreikernigen Spezies wie das Quadrat des Verhältnisses Metall:CO anwächst.

7.5.2. Statistische Dimeren-Konzentration

Nimmt man an, daß größere Aggregate als Dimere vernachlässigbar selten vorkommen und daß es zu jedem Gitterplatz

in der CO-Matrix zwölf nächste Nachbarplätze gibt, dann kann man die Konzentrationen der Metall-Dimeren und -Monomeren direkt hinschreiben:

$$[M_2(CO)_6] = 12([M]_0)(1 - [M]_0)^{11}$$

und

$$[M(CO)_3] = [M]_0(1 - [M]_0)^{12}$$

$$[M_2(CO)_6]/[M(CO)_3] = 12[M]_0/(1 - [M]_0)$$

was sich für nicht zu große $[M]_0$ zu etwa $12[M]_0$ vereinfachen läßt.

Wir sehen, daß sowohl die statistische als auch die Oberflächenreaktion zu Konzentrationsverhältnissen zweikernige: einkernige Spezies führen, die dem Matrix-Verhältnis proportional sind, während die auf Spezies mit größeren Metall-Aggregaten bezogenen Konzentrationsverhältnisse mit einer höheren Potenz des Matrix-Verhältnisses gehen. Man kann daher offensichtlich zweikernige Spezies sowohl von höheren Aggregaten als auch von einkernigen Spezies dadurch unterscheiden, daß man den Einfluß einer Änderung des Matrix-Verhältnisses auf die relativen Extinktionen der entsprechenden Banden im Spektrum beobachtet.

Wir wollen das am Beispiel der Reaktion von Cr mit CO anschaulich machen.

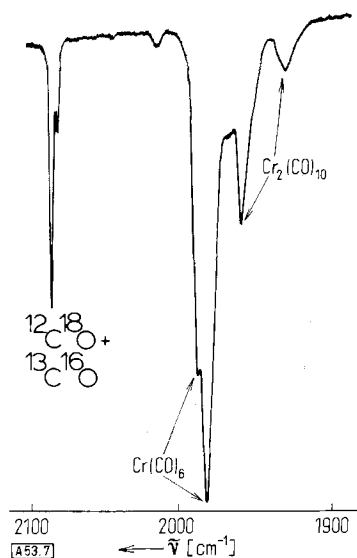


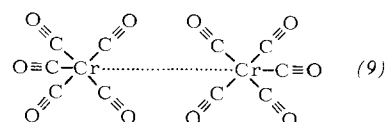
Abb. 7. IR-Spektrum der Produkte der Cokondensation von Cr-Dampf mit CO bei 10–15°K mit $Cr:CO \approx 1:10^3$.

Cokondensiert man Cr-Atome mit reinem $^{12}C^{16}O$ bei 15°K, dann entsteht hauptsächlich $Cr(CO)_6$ (Abb. 7). Zwei weitere intensive Carbonylbanden (1962 und 1933 cm^{-1}) begleiten jedoch stets die des Hexacarbonylchroms. Diese beiden neuen Linien traten in einer Anzahl von Versuchen stets mit der gleichen relativen Intensität auf und werden einer Spezies X zugeschrieben. Die intensiven Carbonylbanden haben sehr ähnliche Wellenzahlen und relative Intensitäten (etwa 3:1) wie

die des Pentacarbonylchroms von Turner^[38], das durch Photolyse von $Cr(CO)_6$ in Ar-Matrices entsteht. Außerdem hatte Tempern der CO-Matrix bei 40–45°K praktisch keinen Einfluß auf das Spektrum; das entspricht dem Tempverhalten des Pentacarbonylchroms von Turner in Ar/CO-Matrices^[38].

Wenn X wirklich ein koordinativ ungesättigtes, quadratisch-pyramidales Pentacarbonylchrom ist, dann ist seine Reaktions-trägheit gegenüber CO sehr ungewöhnlich, besonders in einer „reinen“ CO-Matrix; das führt zur Vermutung, daß die freie Koordinationsstelle im $Cr(CO)_5$ -Fragment der Symmetrie C_4v blockiert sein könnte.

Eine mögliche Erklärung für die Linien ist, daß sie zu einem Dimeren (9) mit schwacher Wechselwirkung gehören.



Daß tatsächlich das Dimer $Cr_2(CO)_{10}$ (9) mit schwacher Wechselwirkung die wahrscheinlichste Formulierung für den Komplex X ist, wird durch eine sorgfältige Untersuchung der Abhängigkeit des Extinktionsverhältnisses $A_X/A_{Cr(CO)_6}$ vom Verhältnis Cr/CO bewiesen: Das Extinktionsverhältnis wächst proportional zur Cr-Konzentration.

Die Cokondensationsreaktion von Cu und CO in reinem CO und in verdünnten CO/Ar-Matrices ist ein weiteres Beispiel dafür, wie man mit dieser Methode die Metallstöchiometrie ermitteln kann^[23].

Aufgrund der bekannten binären ein- und zweikernigen Carbonylkomplexe $V_2(CO)_{12}$, $Cr(CO)_6$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$, $Ni(CO)_4$ aus der ersten Übergangsmetallreihe, die alle die 18-Elektronenregel erfüllen, möchte man die Existenz von $Cu_2(CO)_6$ als dem nächsten Glied der Reihe voraussagen. Die binären Carbonylkupferkomplexe, nach denen mit herkömmlichen chemischen Synthesemethoden lange gesucht wurde^[43], blieben jedoch bisher unzugänglich; ihre Instabilität ist eine Folge der sehr stabilen gefüllten 3d-Valenzelektronenschale, die einer $d\pi-\pi^*$ -Rückbindung nicht förderlich ist.

Das IR-Spektrum des Reaktionsproduktes von Cu-Atomen mit reinem CO bei Konzentrationen $Cu:CO$ in der Größenordnung $1:10^5$ (Abb. 8a) zeigt ein Dublett bei 1990 und 1977 cm^{-1} ^[23]. Versuche mit dem Isotopengemisch $^{12}C^{16}O/^{13}C^{16}O$ weisen das Produkt als Tricarbonylkomplex (M) aus. Bei den niedrigen verwendeten Cu-Konzentrationen ordnet man dem Produkt am besten die Formel $Cu(CO)_3$ zu^[23b]. (Diese Formulierung wird durch Versuche mit Metallmischungen bestätigt.)

Hält man die CO-Zufuhr konstant und untersucht das Spektrum in Abhängigkeit von der Abscheidungsgeschwindigkeit der Cu-Atome, dann sieht man mit wachsender Cu-Konzentration zwei neue CO-Linien (D) bei höheren Wellenzahlen erscheinen (Abb. 8b–8d). Das Extinktionsverhältnis D/M nimmt proportional zur Cu-Konzentration zu. Bei der Konzentration $Cu:CO = 1:100$ beobachtet man kein $Cu(CO)_3$; das einzig nachweisbare Produkt ist der neue Carbonylkomplex. Außer-

dem wachsen die neuen Carbonylkupferbanden (D) an, wenn man nur $\text{Cu}(\text{CO})_3$ enthaltende CO/Ar-Matrices sich auf 40–45°K erwärmen läßt (bei dieser Temperatur dampft die Ar-Matrix langsam ab).

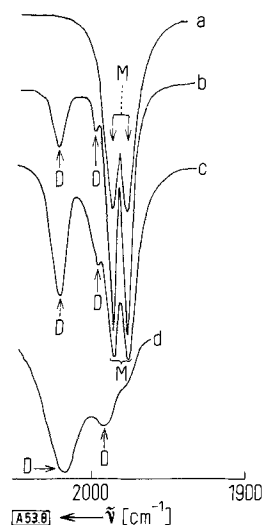


Abb. 8. IR-Spektren der Produkte der Cokondensation von Kupferdampf mit reinem CO. a) $\text{Cu}:\text{CO} \approx 1:10^5$, b) $\text{Cu}:\text{CO} \approx 1:10^4$, c) $\text{Cu}:\text{CO} \approx 1:10^3$, d) $\text{Cu}:\text{CO} \approx 1:10^2$. Man sieht den schrittweisen Übergang von $\text{Cu}(\text{CO})_3$ (M) zu $\text{Cu}_2(\text{CO})_6$ (D), die sich durch Reaktion von CO mit Cu-Atomen in der Matrix bilden.

Die IR-Spektren, die Abhängigkeit von der Cu-Konzentration und die Bildung des neuen Carbonylkupferkomplexes, wenn man $\text{Cu}(\text{CO})_3$ diffundieren läßt, weisen darauf hin, daß eine Dimerisierung stattfindet. Es bildet sich $\text{Cu}_2(\text{CO})_6$, ein zweikerniger Komplex mit Kupfer-Kupfer-Bindung^[23b].

In verdünnten (1/100) CO/Ar-Matrices ergibt sich noch ein interessantes Problem: die Spektren zeigen neben kleinen Konzentrationen von $\text{Cu}(\text{CO})_3$ zwei neue Spezies, die bei 2010

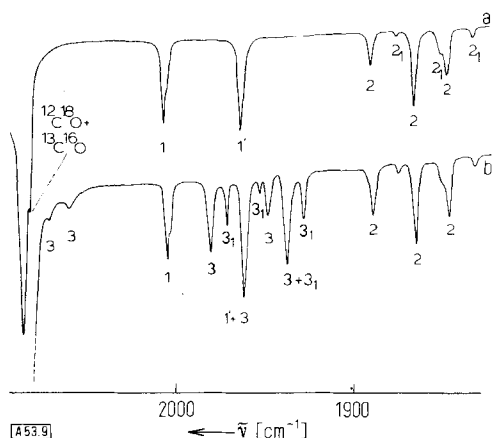


Abb. 9. IR-Spektren der Produkte der Cokondensation von Cu-Atomen mit $^{12}\text{C}^{16}\text{O}:$ $^{13}\text{C}^{16}\text{O}:\text{Ar} = 1:1:100$ a) nach der Abscheidung bei 10–15°K mit $\text{Cu}(^{12}\text{C}^{16}\text{O})(1)$, $\text{Cu}(^{13}\text{C}^{16}\text{O})(1')$, $\text{Cu}(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_2(2)$, $\text{Cu}(^{13}\text{C}^{16}\text{O})_2(2')$, $\text{Cu}(^{12}\text{C}^{16}\text{O})(^{13}\text{C}^{16}\text{O})(2'')$ (2_1 , $2'_1$ und $2''_1$ bezeichnen eine Matrix-Aufspaltung bei den isotopen Dicarbonylkomplexen $\text{Cu}(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_n(^{13}\text{C}^{16}\text{O})_{2-n}$); b) nach dem Erwärmen auf 30°K. Man sieht das Anwachsen der CO-Streckschwingungen der isotopen Tricarbonylkomplexe $\text{Cu}(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_n(^{13}\text{C}^{16}\text{O})_{3-n}$ ($n=0-3$) (3_1 bezeichnet eine Matrixaufspaltung des Tricarbonylkomplexes).

und 1890 cm^{-1} absorbieren. Versuche mit dem Isotopengemisch $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ beweisen, daß es sich um einen Mono-

bzw. einen Dicarbonylkomplex handelt (Abb. 9). Mißt man die Extinktion dieser Verbindungen als Funktion der Cu-Konzentration, wobei man die Konzentration CO/Ar konstant hält (der Ligand jedoch aus früher geschilderten Gründen im Überschuß bleibt), dann entdeckt man, daß das Extinktionsverhältnis $A_{\text{Cu}(\text{CO})_3}:A_{\text{Cu}_2(\text{CO})_6}:A_{\text{Cu}_3(\text{CO})_9}$ bei einer Änderung der Cu-Konzentration um das 300fache konstant bleibt. Damit ist bewiesen, daß die neuen Komplexe einkernig sind; also handelt es sich um $\text{Cu}(\text{CO})_2$ und $\text{Cu}(\text{CO})$.

7.6. Isotope Substitution

Daß Versuche mit Isotopengemischen eine nützliche Methode darstellen, um Stöchiometrie und Struktur einer matrix-isolierten Spezies zu bestimmen, ist wohlbekannt. Es gibt zwei Möglichkeiten: Einerseits kann man ein *reines* Metallisotop mit einem isotopen *Gemisch* von Liganden, wie $^{n}\text{X}_2/^{m}\text{X}_2$, zusammen kondensieren; andererseits kann man ein *Gemisch* isotooper Metallatome $^{n}\text{M}/^{m}\text{M}$ mit einem *reinen* Liganden zusammen kondensieren. Sieht man von einem kinetischen Isotopeneffekt bei der Bildung ab, dann kann man eine statistische Produktverteilung erwarten und im Prinzip aus Anzahl, Wellenzahl und Intensität der isotopen Komponenten im IR- und Raman-Spektrum die Produktstöchiometrie bezüglich Ligand und Metall, die Molekülstruktur des Produktes, die Schwingungszuordnung und das Kraftfeld bestimmen. Untersuchungen dieser Art bilden die Grundlage fast jedes Matrixisolations-Experimentes.

Es wird jetzt gezeigt, wie mit dieser Methode die Natur der bei Matrix-Cokondensationsreaktionen gebildeten zweikernigen Komplexe aufgeklärt wurde. Kondensiert man Manganatome zusammen mit $^{12}\text{C}^{16}\text{O}:\text{Ar} \approx 1:250$ bei Mn-Abscheidungsgeschwindigkeiten, die die Bildung von Mn_2 begünstigen (Abb. 10a), dann beobachtet man zwei starke niederfrequente CO-Banden bei 1835.4 und $1688.2/1680.0\text{ cm}^{-1}$ ^[19] (letztere

Tabelle 4. IR-Spektren von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_6$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_4$ (t bedeutet terminale und b Brücken-Liganden.)

beobachtet	berechnet [a]	Zuordnung
1964.4		$\text{Mn}_2(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_8$
1920.6		$\text{Mn}_2(^{13}\text{C}^{16}\text{O})_8$
1945.6	1945.6	$\text{Mn}_2(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_6(^{13}\text{C}^{16}\text{O})_2$
1835.4	1835.3	$\text{Mn}_2(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_4(^{13}\text{C}^{16}\text{O})_4$
1809.6	1809.2	$\text{Mn}_2(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_2(^{13}\text{C}^{16}\text{O})_6$
1790.6	1791.1	$\text{Mn}_2(^{13}\text{C}^{16}\text{O})_8$
1688.2/1680.0 [b]		$\text{Mn}_2(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_6$
1646.4/1638.2 [b]		$\text{Mn}_2(^{13}\text{C}^{16}\text{O})_6$

[a] Berechnete Cotton-Kraihanzel-Kraftkonstanten [in $\text{mdyn}/\text{\AA}$]:

$\text{Mn}_2(\text{CO})_8$: $f_t = 11.45$
 $\text{Mn}_2(\text{CO})_6$: $f_t = 14.61$; $f_r = 1.00$
 $\text{Mn}_2(\text{CO})_4$: $f_t = 15.58$
 [b] Matrixaufspaltung.

ist durch einen Matrixeffekt aufgespalten) sowie eine schwache hochfrequente Bande bei 1964.4 cm^{-1} . Verwendet man ein Isotopengemisch $^{12}\text{C}^{16}\text{O}:$ $^{13}\text{C}^{16}\text{O}:\text{Ar} \approx 1:1:500$, dann erhält man das in Abb. 10b gezeigte Matrix-IR-Spektrum, in dem

man leicht das charakteristische Isotopenmuster eines symmetrischen Dicarboxyl- sowie eines nieder- und eines hochfrequent absorbierenden Monocarboxylkomplexes erkennt (Tabelle 4). Erwärmungsversuche der Matrix auf etwa 25–30°K zeigten, daß die Dicarboxylverbindung auf Kosten der niederfrequent absorbierenden Monocarboxylverbindung zunimmt.

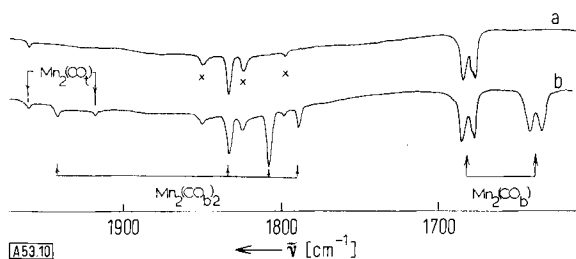
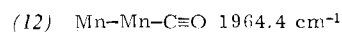
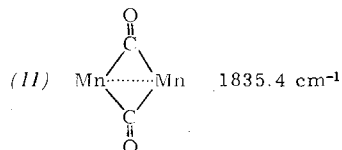
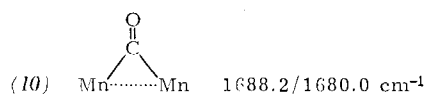


Abb. 10. IR-Spektren der Produkte der Cokondensation von Mn-Atomen mit a) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}:\text{Ar} \approx 1:250$; b) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}:\text{Ar} \approx 1:500$ bei 10–15°K und $\text{Mn}:\text{CO} \approx 1:1000$. (x bedeutet Spuren von Verunreinigungen.)

Vergleicht man die Wellenzahlen der beobachteten Carbonylstreckschwingungen mit denen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ oder $\text{Mn}(\text{CO})_5$ und berücksichtigt, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen Mn_2 einen bedeutenden Anteil an den in der Matrix reagierenden Metallspezies stellt, dann ordnet man die niederfrequenten CO-Streckschwingungen am besten der zweikernigen verbrückten Monocarboxylspezies (10) und einer zwei-



kernigen verbrückten Dicarboxylspezies (11) zu. Ob man zur Beschreibung ihrer Bindung eine Mn—Mn-Bindung braucht oder nicht, wird durch ESR-Versuche aufzuklären sein. Die hohe CO-Streckschwingungsfrequenz wird in Analogie zu $\text{Cr}_2(\text{CO})_4$ der zweikernigen Spezies (12) zugeordnet.

7.7. Gemeinsame Abscheidung zweier Metalle

Hat man den Verdacht, daß ein Produkt einer Matrix-Cokondensationsreaktion mehr als ein Metallatom enthält, dann kann im Prinzip die gemeinsame Abscheidung zweier Metalle mit dem reagierenden Gas die molekulare Zusammensetzung beweisen und bei der Zuordnung der Schwingungen behilflich sein. Man wählt gewöhnlich Metalle aus der gleichen Gruppe, um ähnliche chemische Eigenschaften zu haben und erhebliche Strukturänderungen im eingefrorenen Produkt zu vermeiden.

Das Verfahren ist besonders nützlich bei Metallen mit nur einem stabilen Isotop oder mit schwer zugänglichen Isotopen. Bis jetzt gibt es nur wenige andere Beispiele als Andrews' Untersuchungen an den Alkalimetallperoxiden^[44] Na_2O_2 , K_2O_2 , Rb_2O_2 und Cs_2O_2 , die sich durch Sekundärreaktionen

des Alkalimetallatoms M mit dem entsprechenden Hyperoxid MO_2 in der Matrix bilden.

Brewer untersuchte die gemeinsame Abscheidung verschiedener Metalle (z. B. Pb/Ag, Cu/Ag, Cu/Au, Ag/Au), um den Grund der Multiplettaufspaltung in den Elektronenspektren der Atome Pb, Cu, Ag und Au in inerten Matrices zu erfahren^[10, 11]. Er fand, daß selbst bei einem Atomprozent eingelagertem Metall die Atomspektren praktisch ungestört blieben, was darauf hinweist, daß die Feinstruktur nichts mit M—M-Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn zu tun hat, sondern eher auf Störungen durch verschiedene Lagesymmetrie im Gitter zurückgeht. Eingehende Untersuchungen der Elektronenspektren der bei diesen Versuchen mit Metallgemischen vorliegenden zweiatomigen Spezies waren jedoch nicht möglich, wahrscheinlich wegen der geringen Absorptionsintensität der zweiatomigen Moleküle. Im IR-Spektrum ist das ganz anders: dimere Carbonylkomplexe haben im allgemeinen hohe Extinktionskoeffizienten und lassen sich leicht beobachten. Daher ist im Prinzip der Versuch mit einem Metallgemisch ein ideales Verfahren, mit dem man die Stöchiometrie der Produkte bezüglich des Metalls ermitteln kann. Wurden etwa Cu- und Ag-Atome gleichzeitig mit reinem CO cokondensiert^[45], dann war das erhaltene Spektrum praktisch eine Überlagerung der Spektren der Reaktionsprodukte von Cu und CO sowie von Ag und CO, was mit unseren früheren Schlüssen – nämlich der Bildung von einkernigem $\text{Cu}(\text{CO})_3$ und $\text{Ag}(\text{CO})_3$ – übereinstimmt^[23, 45].

8. Schlußbetrachtung

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß man mit dem Matrix-Isolationsverfahren die Diffusionseigenschaften von Metallatomen erforschen und ihre Assoziation, mindestens die zu dimeren Molekülen, lenken kann. Die Chemie der zweiatomigen Moleküle von Übergangsmetallen, ihre Spektroskopie und die Charakterisierung der Reaktionsprodukte sollten sich als sehr fruchtbar erweisen, da sie eine große Anzahl neuer Moleküle zugänglich machen und zum Verständnis der chemischen Eigenschaften zweiatomiger Moleküle beitragen. Weiter besteht die Möglichkeit, neue mehrkernige Moleküle nach Maß mit Eigenschaften herzustellen, die etwa bei Arbeiten über Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen, über die Reaktivität und Selektivität von Katalysatoren auf Übergangsmetallbasis oder über die Beziehung zwischen dem zweikernigen Komplex M_2L_n und dem auf massivem Metall M chemisorbierten L interessieren könnten. Schließlich läßt sich durch IR-, Raman-, UV-, sichtbare und ESR-Spektroskopie matrix-isolierter Produkte bei der Untersuchung von Metall-Assoziationsvorgängen Einblick in die Energetik der Metallbildung gewinnen.

Wir danken Herrn H. Huber, Herrn J. Hulse, Fräulein L. Hanlan und Herrn D. McIntosh für ihre unschätzbare technische Hilfe und viele anregende Diskussionen. Auch die finanzielle Unterstützung durch die Research Corporation und den National Research Council of Canada wird dankbar anerkannt.

Eingegangen am 15. Mai 1974 [A 53]
Übersetzt von Dr. Gerhard Herzog, Regensburg

[1] a) A. Kant u. B. Strauss, J. Chem. Phys. 41, 3806 (1964); 45, 3161 (1966); b) A. Kant, ibid. 41, 1872 (1964); c) A. Kant, S. S. Lin u. B. Strauss, ibid. 49, 1983 (1968); d) S. S. Lin u. A. Kant, J. Phys. Chem. 73, 2450 (1969).

- [2] P. Schissel, J. Chem. Phys. 26, 1276 (1957).
- [3] M. Ackerman, F. E. Stafford u. J. Drowart, J. Chem. Phys. 33, 1784 (1960).
- [4] D. N. Travis u. R. F. Barrow, Proc. Chem. Soc. (London) 1962, 64.
- [5] B. Siegel, Quart. Rev. Chem. Soc. 19, 77 (1965).
- [6] D. M. Mann u. H. P. Broida, J. Chem. Phys. 55, 84 (1971).
- [7] F. Schoch u. E. Kay, J. Chem. Phys. 59, 718 (1973).
- [8] L. Brewer, B. A. King, J. L. Wang, B. Meyer u. G. F. Moore, J. Chem. Phys. 49, 5209 (1968).
- [9] L. Brewer u. J. L. F. Wang, J. Mol. Spectrosc. 40, 95 (1971).
- [10] L. Brewer u. C.-A. Chang, J. Chem. Phys. 56, 1728 (1972).
- [11] L. Brewer u. B. King, J. Chem. Phys. 53, 3981 (1970).
- [12] L. Andrews u. G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 47, 2905 (1967).
- [13] O. Schnepf, J. Phys. Chem. Solids 17, 188 (1961).
- [14] a) W. F. Cooper, G. A. Clarke u. C. R. Hare, J. Phys. Chem. 76, 2268 (1972), und dort zit. Lit.; b) P. Joyes u. M. Leleyter, J. Phys. B 6, 150 (1973).
- [15] B. Meyer: Low Temperature Spectroscopy. Elsevier, New York 1971; N. B. Hannay: Solid State Chemistry. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1967.
- [16] W. Weltner, persönliche Mitteilung.
- [17] J. F. L. Wang, Ph. D. Thesis, University of California, Berkeley 1969.
- [18] T. A. Ford, W. Klotzbücher, D. McIntosh, E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, noch unveröffentlicht.
- [19] H. Huber, E. P. Kündig, G. A. Ozin u. A. J. Poë, J. Amer. Chem. Soc. 97, 308 (1975).
- [20] A. J. Rest u. O. Crichton, persönliche Mitteilung.
- [21] S. E. Novick, P. B. Davies, T. R. Dyke u. W. Klemperer, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8547 (1973).
- [22] L. Hanlan, H. Huber, B. R. McGarvey, E. P. Kündig u. G. A. Ozin, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
- [23] a) J. S. Ogden, Chem. Commun. 1971, 978; b) H. Huber, E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
- [24] H. Huber, E. P. Kündig u. G. A. Ozin, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5585 (1974).
- [25] L. Hanlan u. G. A. Ozin, J. Amer. Chem. Soc. 96, 6324 (1974).
- [26] H. Huber, L. Hanlan, E. P. Kündig u. G. A. Ozin, noch unveröffentlicht.
- [27] E. Whittle, D. A. Dows u. G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 22, 1943 (1954); G. E. Ewing, W. E. Thompson u. G. C. Pimentel, ibid. 32, 927 (1960); M. J. Linewsky, ibid. 34, 587 (1961).
- [28] W. G. Fateley, H. A. Bent u. B. Crawford, J. Chem. Phys. 31, 204 (1959).
- [29] G. Bor u. L. Markó, Spectrochim. Acta 15, 747 (1959); K. Noack, ibid. 19, 1925 (1963); O. S. Mills u. G. Robinson, Proc. Chem. Soc. (London) 1959, 157.
- [30] W. Hieber u. H. Laqually, Z. Anorg. Chem. 251, 96 (1943); Z. Anorg. Allg. Chem. 245, 321 (1940).
- [31] a) L. Malatesta, G. Caglio u. M. Angoletta, Chem. Commun. 1970, 532; b) R. Whyman, J. Organometal. Chem. 24, C35 (1970); c) P. Chini u. S. Martinengo, Inorg. Chim. Acta 3, 21 (1969), und dort zit. Lit.
- [32] R. Whyman, Chem. Commun. 1970, 1194; J. C. S. Dalton 1972, 1375.
- [33] F. A. Cotton, L. Kruczynski, B. L. Shapiro u. L. F. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6191 (1972); J. G. Bullitt, F. A. Cotton u. T. J. Marks, ibid. 92, 2155 (1970).
- [34] W. P. Griffith u. A. J. Wickham, J. Chem. Soc. A 1969, 834.
- [35] a) E. P. Kündig u. G. A. Ozin, noch unveröffentlicht; b) J. J. Turner, persönliche Mitteilung.
- [36] O. Crichton, M. Poliakoff, A. J. Rest u. J. J. Turner, J. C. S. Dalton 1973, 1321.
- [37] A. Bos u. A. T. Howe, J. C. S. Faraday II, 70, 451 (1974).
- [38] M. A. Graham, M. Poliakoff u. J. J. Turner, J. Chem. Soc. A 1971, 2939.
- [39] P. A. Breeze u. J. J. Turner, J. Organometal. Chem. 44, C7 (1972).
- [40] H. D. Kaesz, R. Bau, D. Hendrickson u. J. M. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2844 (1967), und dort zit. Lit.
- [41] E. P. Kündig u. G. A. Ozin, J. Amer. Chem. Soc. 96, 3820 (1974).
- [42] J. Hulse u. M. Moskovits, noch unveröffentlicht.
- [43] M. I. Bruce, J. Organometal. Chem. 44, 209 (1972), und dort zit. Lit.
- [44] L. Andrews, J. Chem. Phys. 54, 4935 (1971); J. Phys. Chem. 73, 3922 (1969); R. R. Smardzewski u. L. Andrews, J. Chem. Phys. 57, 1327 (1972).
- [45] E. P. Kündig, D. McIntosh, M. Moskovits u. G. A. Ozin, noch unveröffentlicht.
- [46] E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, Nature Phys. Sci., im Druck.

Photochemie in Matrices und ihre Relevanz für Synthesen mit Atomen^[**]

Von James J. Turner^[*]

1. Einleitung

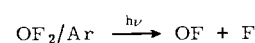
Ziel der hauptsächlich von Pimentel^[1] entwickelten Matrix-Technik ist es, reaktive Teilchen in einer im großen Überschuß vorhandenen inerten, starren Matrix – meist bei sehr tiefen Temperaturen – zu isolieren. Die Teilchen können so in Ruhe spektroskopisch untersucht werden.

Am häufigsten bedient man sich hierzu der Schwingungs-, Elektronen- oder ESR-Spektroskopie, aber auch über Möß-

bauer-Untersuchungen und solche des magnetischen Circular-dichroismus wurde berichtet. In jedem Fall wird vorausgesetzt, daß die Matrix selbst das jeweilige spektroskopische Niveau der eingeschlossenen Teilchen nur wenig stört. Der Vergleich von Schwingungsspektren stabiler Moleküle in der Gasphase und in Matrices zeigt, daß diese Annahme hinreichend gültig ist. Daher sollten die Strukturen instabiler Spezies, die aus den Schwingungsspektren in Matrices abgeleitet wurden, im wesentlichen zutreffen.

Zur Erzeugung und Isolierung reaktiver Teilchen in einer Matrix gibt es eine Reihe von Methoden:

1. *In-situ-Photolyse einer stabilen Ausgangsverbindung*, z. B.



[*] Prof. Dr. J. J. Turner

Department of Inorganic Chemistry, The University
Newcastle upon Tyne NE1 7RU (England)

[**] Nach einem Vortrag beim Symposium „Metall-Atome in der chemischen Synthese“ der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e. V. in Darmstadt (12.–15. Mai 1974).