

- [9] J. H. Darling u. J. S. Ogden, Inorg. Chem. 11, 666 (1972).  
 [10] E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, J. Mol. Struct. 14, 137 (1972).  
 [11] A. J. Hinchcliffe, J. S. Ogden u. D. D. Oswald, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 338.  
 [12] A. Bos, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 26.  
 [13] J. L. Slater, T. C. DeVore u. V. Calder, Inorg. Chem. 12, 1918 (1973).  
 [14] J. L. Slater, T. C. DeVore u. V. Calder, Inorg. Chem., im Druck.  
 [15] J. J. Katz u. E. Rabinowitch: The Chemistry of Uranium. McGraw-Hill, New York 1951, S. 356–364.  
 [16] W. Weltner, Jr. in L. Eyring: Advances in High Temperature Chemistry, Vol. 2. Academic Press, New York 1969, S. 85.  
 [17] K. A. Gschneidner, J. Less-Common Metals 25, 405 (1971).  
 [18] G. E. Kimball, J. Chem. Phys. 8, 188 (1940).  
 [19] H. Haas u. R. K. Sheline, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3219 (1966).  
 [20] P. L. Timms, Chem. Commun. 1969, 1033; Angew. Chem. 87, 295 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 5 (1975).

## CO-Ligandenaustausch in Carbonylmetallverbindungen und seine Frequenz in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>\*\*</sup>

Von Raymond K. Sheline und Harald Mahnke<sup>\*</sup>

Temperaturabhängige NMR-Experimente haben vielfach qualitativ erwiesen, daß den meisten Carbonylmetallverbindungen keine starre Struktur zukommt. Die quantitative Bestimmung der Ligandenaustauschfrequenz  $v_e$  ist oft durch Linienformanalyse des NMR-Absorptionsspektrums oder durch Messung der transversalen Relaxationszeit  $T_2$  nach der Carr-Purcell-Methode möglich. Im Falle eines sehr schnellen Austausches versagen jedoch beide Methoden. In diesem Beitrag wird gezeigt, daß durch simultane Anpassung der IR- oder Raman-Spektren einerseits und der NMR-Spektren andererseits die Bestimmung von  $v_e$  auch für „sehr schnellen“ Austausch gelingt und in Fällen eines „langsam“ sowie „schnellen“ Austausches beträchtlich erleichtert wird. Die so für flüssiges  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  gefundene Ligandenaustauschfrequenz  $1.1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  ist unerwartet hoch; ein Vergleich mit temperaturabhängigen Messungen an festem  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ergibt ähnliche Energieschwellen. Es wird ein Austauschmechanismus vorgeschlagen, der dem Berry-Mechanismus eng verwandt ist. Schließlich werden die Konsequenzen dieser überraschend hohen Ligandenaustauschfrequenz im Hinblick auf die Zuordnung von IR-Banden für molekulare „Fragmente“  $\text{M}(\text{CO})_x$  ( $\text{M}$  = Übergangsmetall, typisches Lanthanoid oder Actinoid;  $x$  = Koordinationszahl) erörtert.

### 1. Einleitung

Viele physikalische Veränderungen laufen an Molekülen mit extrem hoher Geschwindigkeit ab, beispielsweise eine Bindungswanderung, wie sie etwa bei Wasserstoffbrückenbindungen angetroffen wird, eine molekulare Assoziation, intramolekulare Rotationen oder Pseudorotationen und konformationsbedingte Bewegungen in Stereoisomeren. Wenn sich solche Austauschprozesse zwischen unterscheidbaren Positionen auf einer Zeitskala abspielen, die die Erscheinungsform der NMR-Banden beeinflußt, läßt sich daraus eine Abschätzung der zur physikalischen Umwandlung benötigten Zeit erhalten.

Die Form Y der beobachteten NMR-Banden wird meistens durch<sup>[1]</sup>

$$Y(\omega - \omega_0) = f(v_e, \delta\sigma^0, P_a, P_b) \quad (1)$$

[\*] Prof. Dr. R. K. Sheline und Dr. H. Mahnke  
Chemistry Department, Florida State University  
Tallahassee, Florida 32306 (USA)

[\*\*] 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). Diese Arbeit wurde zum Teil von der U.S. Atomic Energy Commission (Contract No. AT-(40-1)-2434) unterstützt.

beschrieben, wobei  $\omega$  und  $\omega_0$  die variable Frequenz bzw. die Frequenz des Absorptionsmaximums,  $v_e$  die Frequenz des Ligandenaustausches,  $\delta\sigma^0$  die Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen den austauschenden Positionen a und b und  $P_a, P_b$  die Besetzungszahlen in diesen Positionen bedeuten. Wenn die Besetzungszahlen  $P_a$  und  $P_b$  als konstant betrachtet werden, hängt die Erscheinungsform des Spektrums von  $v_e$  und  $\delta\sigma^0$  ab. Man kann drei Fälle unterscheiden:  
 1.  $v_e$  ist mindestens fünfmal kleiner als der Linienabstand  $\Delta v$ , welcher im Falle keines Austausches beobachtbar wäre und in Gl. (1)  $\delta\sigma^0$  entspricht.  
 2.  $v_e$  und  $\Delta v$  haben dieselbe Größenordnung.  
 3.  $v_e$  ist mindestens fünfmal größer als  $\Delta v$ .

Im ersten Fall wird ein scharfes Spektrum beobachtet, das einer starren Struktur entspricht. Der zweite Fall ergibt ein sehr breites, nicht aufgelöstes Spektrum; manchmal werden diese Banden so breit, daß sie nicht mehr beobachtbar sind. Im dritten Fall wird ein scharfes, zeitlich gemitteltes Spektrum registriert; seine Erscheinungsform ist viel einfacher als im ersten Fall, und Information wie Spin-Spin-Kopplung geht wegen der zeitlichen Mittelung verloren.

Für die Temperaturabhängigkeit der Austauschfrequenz  $v_e$  gilt eine Art Arrhenius-Gleichung

$$v_e = v_e^0 \exp(-E_a/kT) \quad (2)$$

wobei  $E_a$  die Aktivierungsenergie bedeutet. Wenn  $E_a$  genügend groß ist, kann die Austauschfrequenz durch Abkühlen der Substanz verringert werden, so daß alle drei genannten Fälle auftreten. Solche Effekte wurden an nicht-starren Metallcarbynylen schon häufig beobachtet.

Um  $v_e$  quantitativ zu bestimmen, ist eine genaue Analyse des NMR-Absorptionsspektrums anhand der in Gl. (1) beschriebenen funktionellen Abhängigkeiten durchzuführen. Die Analyse ist meist komplizierter als es hier scheint, da  $P_a$  und  $P_b$  ebenfalls temperaturabhängig sind. Diese Schwierigkeit kann durch eine unabhängige Auswertung einer IR- oder Raman-Meßreihe bei variabler Temperatur, welche die Molenbrüche und Besetzungszahlen  $P_a$  und  $P_b$  liefert, überwunden werden<sup>[2]</sup>. Leider ist diese Möglichkeit zur Ergänzung und Vereinfachung bisher bei fast allen Studien an solchen Komplexen ungenutzt geblieben<sup>[3-5]</sup>.

Wenn jedoch die den Austausch hindernde Energieschwelle zu klein und/oder  $v_e$  zu groß ist, versagt die NMR-Bandenanalyse als Methode zur Bestimmung von  $v_e$ . Das bekannteste Beispiel ist  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Als eines der ersten postulierten und bewiesenen nicht-starren Moleküle, gilt es als Prototyp derartiger Moleküle mit der Struktur einer trigonalen Bipyramide<sup>[6, 7]</sup>. Bei dieser Verbindung wird das NMR-Spektrum beim Abkühlen innerhalb eines experimentell gut zugänglichen Temperaturbereichs (+80°C bis -150°C) nicht beeinflußt, so daß eine Linienformanalyse hier erfolglos ist.

Im folgenden befassen wir uns mit  $v_e$  für  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  – also mit einem Fall, wo NMR-Bandenanalyse nicht anwendbar ist. In diesem Beispiel eines sehr schnellen Austausches wird die Bandenanalyse durch die Messung der transversalen Relaxationszeit  $T_2$  ersetzt. In Gl. (1) sind sowohl  $T_2$  als auch die Absorption  $Y(\omega - \omega_0)$  Funktionen der gleichen Variablen. Die Messung von  $T_2$  nach der Carr-Purcell-Methode ermöglicht jedoch die Untersuchung viel schnellerer Austauschprozesse als die NMR-Bandenanalyse<sup>[8]</sup>. Aufgrund der engen Verwandtschaft beider Verfahren bleibt aber das bisher Be- sprochene gültig. Beide werden von Besetzungszahlen, also auch von Molenbrüchen, beeinflußt. Bestimmt man die Besetzungs- zahlen in einem getrennten Experiment durch IR-Mes- sungen bei variabler Temperatur, so kann meistens  $\delta\sigma^0$  eben- falls unabhängig von den  $T_2$ -Messungen bestimmt werden. Nunmehr wird aber auch  $v_e$ , die einzige Unbekannte, die dann noch  $T_2$  oder die Erscheinungsform der NMR-Banden beeinflußt, bestimmbar.

Röntgen- und Elektronenbeugung an  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ergeben für dieses Molekül eine trigonal-bipyramidal Struktur der  $D_{3h}$ -Symmetriegruppe mit axialen bzw. äquatorialen Bindungslängen von 1.79 bzw. 1.842 Å<sup>[9]</sup>. Obwohl die verschiedenen M—C-Bindungslängen eine unterschiedliche elektronische Umge- bung für axial oder äquatorial gebundene C-Atome andeuten, erscheinen alle fünf Kohlenstoffatome bei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersu- chungen als gleichartig<sup>[6, 7]</sup>. Solche Gleichartigkeit kann er- wartet werden, wenn nicht-äquivalente Liganden ihre Positio- nen im Molekül schneller austauschen (wahrscheinlich intra- molekular) als dem Frequenzunterschied  $\Delta\nu$  zwischen den chemischen Verschiebungen der austauschenden Kerne ent- spricht. Dies trifft für den dritten der einleitend besprochenen Fälle zu. Die beobachtete chemische Verschiebung  $\langle\sigma(K)\rangle$

des K-ten Kerns im  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ist demnach zeitlich gemittelt und durch eine Gleichung des Typs

$$\langle\sigma(K)\rangle = \sum_i a_i \sigma_i^0 \quad (3)$$

zu erfassen, wobei  $\sigma_i^0$  die chemischen Verschiebungen der austauschenden Positionen repräsentiert, die im Falle eines sehr schnellen Austausches nicht direkt beobachtbar sind, und  $a_i$  statistische Besetzungs- zahlen sind. Für  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  kann man  $i$  mit „ax“ bzw. „eq“ bezeichnen, und  $\sigma_{ax}$ ,  $\sigma_{eq}$  sind dann die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der axialen bzw. äquato- rialen Positionen. Da eine trigonale Bipyramide zwei axiale sowie drei äquatoriale Positionen hat, haben  $a_{ax}$  und  $a_{eq}$  die Werte 0.4 bzw. 0.6.

## 2. Eine Methode zur Bestimmung von $\delta\sigma^0$ und der Besetzungs- zahlen $P_a$ und $P_b$

Für den Fall eines sehr schnellen Austausches werden  $T_2$ -Mes- sungen gut durch die Gleichung

$$1/T_2 - 1/T_2^0 \geq P_a P_b (\delta\sigma^0)^2 \tau_e \quad (4)$$

beschrieben. Hierin ist  $1/T_2$  die tatsächlich messbare transver- sale Relaxationsgeschwindigkeit,  $1/T_2^0$  die transversale Relaxa- tionsgeschwindigkeit in Abwesenheit eines Austausches, und  $\delta\sigma^0 = |\sigma_{ax}^0 - \sigma_{eq}^0|$  bzw.  $\tau_e$  bedeuten die Differenz der chemischen Verschiebung zwischen den austauschenden Positionen bzw. die durchschnittliche Lebensdauer der  $D_{3h}$ -Konfiguration. Die Messung bei 61 MHz und -20°C ergab für  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>[10]</sup>

$$10^{-3} \text{ s}^{-1} \geq \frac{6}{25} (\delta\sigma^0)^2 \tau_e \quad (5)$$

Das Produkt der Besetzungs- zahlen  $P_a P_b$  wird durch die Sym- metrie des Moleküls als  $\frac{6}{25}$  festgelegt. Um die Austauschge- schwindigkeit  $v_e$  zu bestimmen, muß jedoch noch  $\delta\sigma^0$  durch eine unabhängige Messung ermittelt werden.

Mit einer unabhängigen Gleichung für die Unbekannten  $\sigma_{ax}$  und  $\sigma_{eq}$  wäre es möglich,  $\delta\sigma^0 = |\sigma_{ax}^0 - \sigma_{eq}^0|$  nach Gl. (3) zu berechnen. Dies ist nur durch Variation der Gewichtsfaktoren  $a_{ax}$  und  $a_{eq}$  zu erreichen. Obwohl diese Gewichtsfaktoren in  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  selbst nicht beeinflußt werden können, gelingt ihre Variation mit „Pseudo-Isotopen“.

Aus diesem Grunde wurde die Reihe der Verbindungen  $\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{PF}_3)_{5-x}$  untersucht. Die CO-Kraftkonstanten werden bei zunehmender Substitution der CO-Liganden durch  $\text{PF}_3$  nicht wesentlich beeinflußt, was auf ähnliche Fähigkeiten zur  $\pi$ -Rückbindung beider Liganden zurückzuführen ist<sup>[11]</sup>. Gle- ches sollte auch für die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung gelten. Da für die Bestimmung von  $\sigma_{ax}^0$  und  $\sigma_{eq}^0$  mit Gl. (3) nur eine zusätzliche Gleichung benötigt wird, andererseits diese Verbindungsreihe von  $x=1$  bis  $x=5$  reicht, können wir diese Annahme anhand eines überbestimmten Gleichungssystems überprüfen.

Der beste Test für den Pseudo-Isotop-Charakter der Verbin- dungen  $\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{PF}_3)_{5-x}$  beruht jedoch auf Spin-Spin-Kop- plungskonstanten. Isotopensubstitution Y für X ändert die Spin- Spin-Kopplungskonstante  $J_{AX}$  zu  $J_{AY}$ . Das Verhältnis  $J_{AX}/J_{AY}$  ist gleich dem Verhältnis der gyromagnetischen Verhältnisse der Kerne X und Y. Wenn beide Isotope denselben Gesamtspin

I haben, kann dieses Verhältnis durch das Verhältnis der magnetischen Momente der Kerne ersetzt werden. Diese einfache Beziehung kommt dadurch zustande, daß alle elektronischen Terme, welche normalerweise die Spin-Spin-Kopplungskonstante beeinflussen, sich gegenseitig aufheben. Echte Isotope haben fast identische elektronische Umgebungen. Somit zeigen echte Isotope dieselben  $\sigma_i^0$  in Gl. (3), da die  $a_i$  durch Isotopensubstitution nicht beeinflußt werden. Dagegen haben Pseudoisotope unterschiedliche Ligandenbesetzungen in den axialen und äquatorialen Positionen und somit auch unterschiedliche  $a_i$ . Darüber hinaus ändern sich meistens diese  $a_i$  mit der Temperatur. Folglich wird die elektronische Umgebung der Kohlenstoffkerne durch eine Ligandensubstitution beeinflußt, wie auch die Verhältnisse der Kopplungskonstanten. Unter Annahme von Pseudoisotopen müßte das Verhältnis der  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ - zu den  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten ungefähr gleich dem Verhältnis der magnetischen Momente der  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Kerne sein.

$$\frac{J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}}{J_{^{31}\text{P}-^{31}\text{P}}} = \frac{\mu_{^{13}\text{C}}}{\mu_{^{31}\text{P}}} \quad (6)$$

Diese Beziehung wurde geprüft und bestätigt für die *cis*-Kopplungskonstanten  $J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}^{cis}$  und  $J_{^{31}\text{P}-^{31}\text{P}}^{cis}$  in der Verbindung  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$ . Sie trifft auch für die *vic*(120°)- und *trans*(180°)-Spin-Spin-Kopplungskonstanten zu. Diese Verbindungen sind daher als Pseudoisotope für unseren Zweck geeignet. Abbildung 1 zeigt die möglichen Stereoisomere für  $x=3$  und ihre Symmetriegruppen.

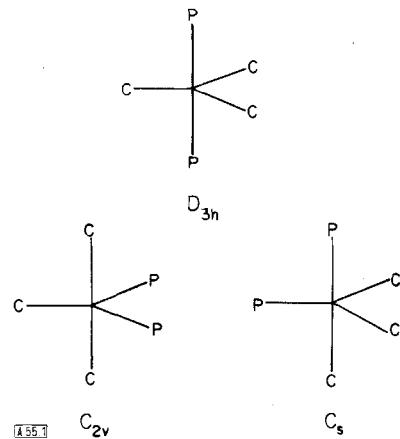


Abb. 1. Stereoisomere von  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$  und ihre Symmetriegruppen.

Diese Stereoisomere können wegen der schnellen intramolekularen Isomerisierung nicht voneinander getrennt werden. Dennoch zeigen die IR-Spektren Banden für jedes einzelne Stereoisomer, so daß eine obere Grenze für die Austauschfrequenz festgesetzt ist. Haas und Sheline<sup>[11]</sup> haben die Banden im CO-Valenzschwingungsbereich aufgrund von Kraftkonstanten zugeordnet (vgl. Tabelle 1) und die Molenbrüche  $X_i$  der Isomeren bei Raumtemperatur berechnet. Die statistischen Besetzungen  $a_{ax}$  und  $a_{eq}$  in Gl. (3) lassen sich durch diese Molenbrüche leicht ausdrücken. So erhält man z.B. für  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$ <sup>[\*]</sup>

[\*] Es sei darauf hingewiesen, daß hier die Symmetriegruppen unter Betrachtung der  $\text{PF}_3$ -Gruppe als Punkt abgeleitet werden. Somit ist eine der Strukturen von  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$  die trigonale Bipyramide der Symmetriegruppe  $D_{3h}$ ; eigentlich ist die reale Symmetriegruppe „Pseudo- $D_{3h}$ “. Die gleiche Vereinfachung gilt für die anderen Strukturen, sie hat jedoch keinen Einfluß auf die auf der Symmetrie basierenden Argumente.

$$a_{ax} = 0.67 X_{C_{2v}} + 0.33 X_C, \quad (7)$$

$$a_{eq} = X_{D_{3h}} + 0.33 X_{C_{2v}} + 0.67 X_C,$$

Wenn die IR-Spektren für die Verbindungen mit  $x=1$  bis  $x=4$  bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden, kann man einen ganzen Satz von Gewichtsfaktoren  $a_{ax}$  und  $a_{eq}$  berechnen. Wenn für die entsprechenden Temperaturen und Verbindungen zeitlich gemittelte chemische Verschiebungen gemessen werden, erhält man ein stark überbestimmtes Gleichungssystem.

Tabelle 1. Molenbrüche für die Isomere von  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{PF}_3)_{3-x}$  bei 25°C.

Verbindung	Symmetrie	Molenbruch [%]	Frequenz [cm <sup>-1</sup> ]
$\text{Fe}(\text{CO})_3$	$D_{3h}$	100	2000 2025
$ax\text{-Fe}(\text{CO})_4\text{PF}_3$	$C_{3v}$	33	1993 2092
$eq\text{-Fe}(\text{CO})_4\text{PF}_3$	$C_{2v}$	67	2018 1999 2101 2022
$trans\text{-Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$	$D_{3h}$	20.9	1986 2059
$cis\text{-Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$	$C_s$	28.1	1992 2071 2019
$vic\text{-Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$	$C_{2v}$	51	2012 2081 2011
$trans\text{-Fe}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_3$	$D_{3h}$	51	2006
$cis\text{-Fe}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_3$	$C_s$	23.5	2052 2006
$vic\text{-Fe}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_3$	$C_{2v}$	25.5	1985 2034
$ax\text{-Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_4$	$C_{3v}$	50	2037
$eq\text{-Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_4$	$C_{2v}$	50	2008

Die beobachteten Kopplungskonstanten  $\langle J_{CP} \rangle$  können mit Hilfe der experimentell bestimmten Molenbrüche und eines Satzes von Kopplungskonstanten  $J_{CP}^{trans}$ ,  $J_{CP}^{vic}$  und  $J_{CP}^{cis}$  erklärt werden. So würde man z.B. für die Verbindung mit  $x=3$  (vgl. Abb. 1) schreiben

$$\langle J_{CP} \rangle = \frac{1}{6} [6 X_{D_{3h}} J_{CP}^{cis} + X_{C_{2v}} (4 J_{CP}^{cis} + 2 J_{CP}^{vic}) + X_C (J_{CP}^{trans} + 2 J_{CP}^{vic} + 3 J_{CP}^{cis})] \quad (8)$$

$$\langle J_{PP} \rangle = X_{D_{3h}} J_{PP}^{trans} + X_{C_{2v}} J_{PP}^{vic} + X_C J_{PP}^{cis} \quad (9)$$

Ähnliche Beziehungen könnten für alle Verbindungen mit  $x=1-4$  und alle beobachteten Kopplungskonstanten angegeben werden. Die  $\langle J_{CP} \rangle$  werden aus  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erhalten, die  $\langle J_{PP} \rangle$ ,  $\langle J_{FF} \rangle$ ,  $\langle J_{PF} \rangle$  und  $\langle J_{PF} \rangle$  aus  $^{31}\text{P}$ -oder  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren<sup>[12]</sup>. Alle NMR-Parameter, die chemische Verschiebung wie auch die Spin-Spin-Kopplungskonstanten sind zeitlich gemittelt. So ergibt sich ein überdimensioniertes Gleichungssystem, welches die wahren Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen des Systems in Abwesenheit eines Austausches zu bestimmen ermöglicht.

Die Gewichtsfaktoren werden meistens durch die Molenbrüche (oder durch Funktionen dieser Molenbrüche) der verschiedenen möglichen Stereoisomeren festgelegt. Diese können leicht aus Abbildung 1 abgeleitet werden. Bisher haben wir nur die IR-Spektroskopie bei variabler Temperatur zur Bestimmung der Molenbrüche  $X_i$  in Betracht gezogen. Sie erweist

sich als brauchbar, solange die Austauschfrequenz viel geringer ist als der IR-Linienabstand  $\Delta v$ . Unter dieser Voraussetzung zeigen die IR-Spektren die Stereoisomere „in Abwesenheit eines Austausches“. Eine Alternative hierzu wäre eine Untersuchung der Raman-Spektren. Die Auswahlregeln für IR- und Raman-Spektren sind unterschiedlich, folglich wäre die Untersuchung beider Spektren eine zusätzliche unabhängige Methode für die Bestimmung der  $X_i$ .

Abbildung 2 gibt die beobachteten chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Starke Temperaturabhängigkeit wurde sowohl für  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$  als auch für  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_3$  gefunden, hingegen zeigen die übrigen Verbindungen der Reihe höchstens eine sehr kleine Temperaturabhängigkeit.

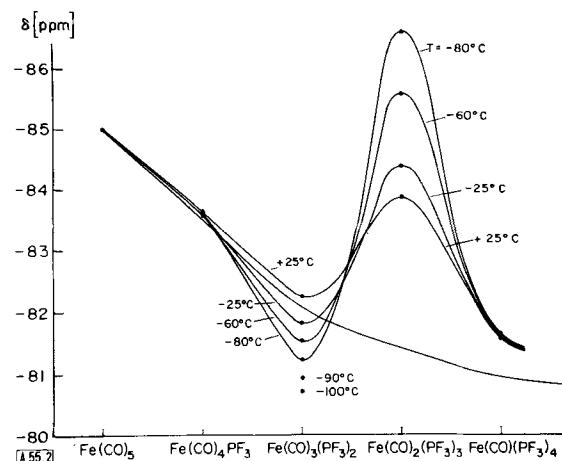


Abb. 2.  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung der Verbindungen  $\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{PF}_3)_{5-x}$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

Ein ganz analoger Temperatureinfluß ist den IR-Daten (vgl. Abb. 3) sowie  $^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ -Spin-Spin-Kopplungskonstanten (Abb. 4) zu entnehmen. Die Tendenz scheint für die  $^{31}\text{P}-^{31}\text{P}$ -Spin-

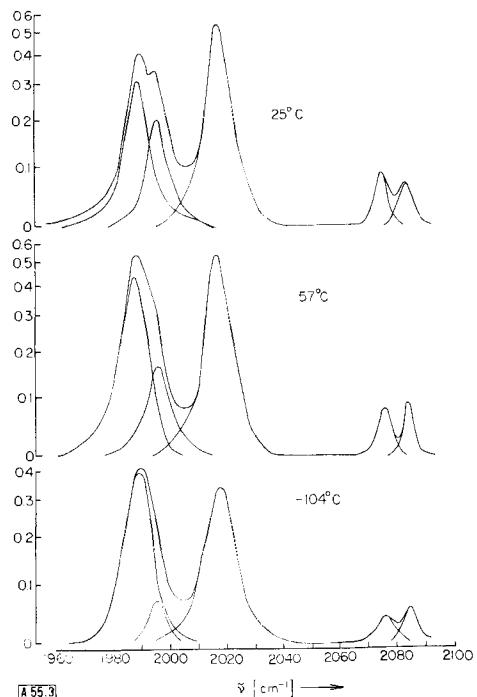


Abb. 3. IR-Spektren von  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$  bei drei verschiedenen Temperaturen.

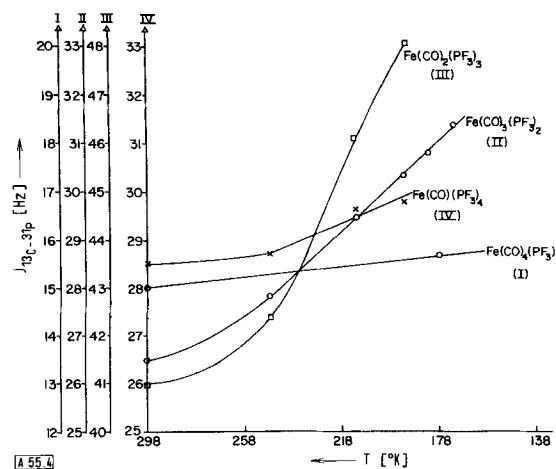


Abb. 4. Beobachtete Kohlenstoff-Phosphor-Spin-Spin-Kopplungskonstante  $\langle J_{\text{CP}} \rangle$  in Abhängigkeit von der Temperatur für die Komplexe  $\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{PF}_3)_{5-x}$ .

Spin-Kopplungskonstanten  $\langle J_{\text{PP}} \rangle$  gleich zu sein. Jedoch ist das Größenverhältnis ihrer Zunahme bei abnehmender Temperatur umgekehrt, d.h. die größte Änderung wird bei  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$ , gefolgt von  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_3$ , beobachtet. Dies wurde als ein Ergebnis unterschiedlicher Vorzeichen für die *trans*-, *vic*- und *cis*-Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{PP}}$  erklärt<sup>[12, 13]</sup>. In der Tat ergibt eine Analyse der Kopplungskonstante  $\langle ^2J_{\text{PP}} \rangle$  in den nicht-starren Komplexen der Reihe  $\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{PF}_3)_{5-x}$  unter Verwendung von Gl. (9) eine Winkelabhängigkeit für  $^2J_{\text{PP}}$ ; im Gegensatz zur normalen NMR-Analyse für starre AA'X<sub>3</sub>X'\_3- oder AA'A''X<sub>3</sub>X'\_3X''<sub>3</sub>-Systeme erhält man so relative Vorzeichen der Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{PP}}$ <sup>[11, 14]</sup>. Die scheinbare Diskrepanz der Größenordnungen der Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{CP}}$  und  $^2J_{\text{PP}}$  im Falle von  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_3$  sowie  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$  läßt sich anhand von Abbildung 5 und 6 aufklären.

Die stabilste Struktur ist für beide Verbindungen  $D_{3h}$  vor  $C_{2v}$  und  $C_s$ . Dies bedeutet für die beobachteten Kohlenstoff-Phosphor-Kopplungskonstanten, daß die Gewichtsfaktoren von  $J_{\text{CP}}^{\text{trans}}$  und  $J_{\text{CP}}^{\text{cis}}$  zugunsten von  $J_{\text{CP}}^{\text{cis}}$  abnehmen. Beide Änderungen haben einen additiven Effekt auf  $\langle J_{\text{CP}} \rangle$ . Andererseits be-

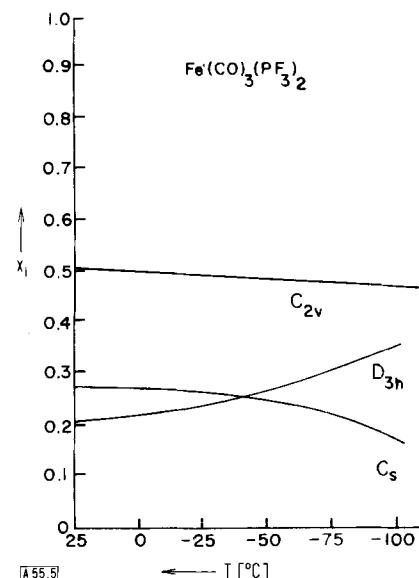


Abb. 5. Molenbrüche der Stereoisomere von  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

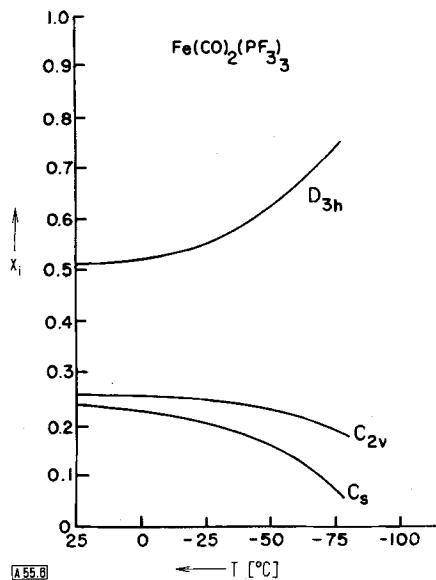


Abb. 6. Molenbrüche der Stereoisomere von  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_3$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

deutet es für  ${}^2J_{\text{pp}'}$ , daß der Gewichtsfaktor für  ${}^2J_{\text{pp}'}$  zunimmt, während diejenigen für  ${}^2J_{\text{pp}''}$  und  ${}^2J_{\text{pp}'''}$  abnehmen. Das Verschwinden von  ${}^2J_{\text{pp}''}$  zugunsten von  ${}^2J_{\text{pp}'}$  würde die beobachtete Kopplungskonstante  $\langle J_{\text{pp}'} \rangle$  von  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_3$  abnehmen lassen, während das Verschwinden von  ${}^2J_{\text{pp}''}$  aus dem Gleichgewicht auf  $\langle J_{\text{pp}} \rangle$  eine entgegengesetzte Wirkung hat. Somit heben sich die beiden Änderungen fast gegenseitig auf, und es bleibt nur eine kleine Netto-Veränderung der beobachteten Kopplungskonstanten  $\langle J_{\text{pp}} \rangle$ .

Die Tatsache, daß Spin-Spin-Kopplungskonstanten verschiedene Vorzeichen haben können, macht ihre Ausnutzung bei der Untersuchung nicht-starrer Systeme noch schwieriger. Wenn bei einer Temperaturänderung kein Effekt beobachtet wird, bedeutet das nicht unbedingt, daß das System starr ist. Vielmehr kann dies auf einer Kompensation von Temperatureffekten beruhen. Wird ein quantitatives Verständnis der Wirkung variabler Temperatur auf NMR-Spektren nicht-starrer Systeme angestrebt, so ist es daher sehr wichtig, gleichzeitig den Temperatureffekt von solchen Parametern wie chemische Verschiebung und Molenbrüche, welche aus IR- und Raman-Spektren erhalten werden können, zu untersuchen.

Da sich die IR-Banden der verschiedenen Stereoisomere (Abb. 1) teilweise überlagern, wurden die integralen Absorptionen der Teilbanden berechnet (Bandenanalyse mit Lorentz-Kurven; vgl. Abb. 3). Die Bandenzuordnung kann anhand der Temperaturabhängigkeit der IR-Spektren überprüft werden. Nach dem Beerschen Gesetz ist die integrale Absorption, welche von einem bestimmten Stereoisomer herrührt, proportional seiner Konzentration im Gemisch. Wenn also die Flächen zweier Banden, die zum selben Stereoisomer gehören, gegeneinander aufgetragen werden, ergibt sich daraus eine durch den Koordinatenursprung laufende Gerade mit einer Steigung, die gleich dem Verhältnis der Extinktionskoeffizienten der beiden Banden ist. Dieses Verfahren ermöglicht die Zuordnung von Bandenpaaren ein und desselben Stereoisomers. Als Beispiel sei der CO-Valenzschwingungsbereich für  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$  betrachtet (Abb. 3). Es zeigt sich, daß die Banden bei  $2073$  und  $1993\text{ cm}^{-1}$  zum gleichen Stereoisomer gehören, wie auch die Banden bei  $2081$  und  $2012\text{ cm}^{-1}$  zusammengehören. Die

übrige Bande bei  $1987\text{ cm}^{-1}$  kann daher der  $D_{3h}$ -Spezies zugeordnet werden, da sie das einzige in Frage kommende Stereoisomer mit nur einer erlaubten Absorption im CO-Valenzschwingungsbereich ist. Offen bleibt zunächst die Zuordnung der beiden Bandenpaare zu  $C_{2v}$  und  $C_s$ ; sie gelingt unter Verwendung der NMR-Daten.

Die temperaturabhängigen IR-Spektren erlauben uns, die Molenbrüche für die verschiedenen Stereoisomere im Gemisch bei jeder Temperatur zu berechnen<sup>[11]</sup>. Die Ergebnisse für  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_3$  sind in den Abbildungen 5 und 6 zusammengefaßt. Diese Molenbrüche führen, in Gl. (7) eingesetzt, zu den statistischen Gewichtsfaktoren  $a_{\text{ax}}$  und  $a_{\text{eq}}$  für jede Verbindung bei jeder Temperatur.

Aus den NMR-Untersuchungen erhält man zeitlich gemittelte chemische Verschiebungen für die verschiedenen Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen. Sie werden zusammen mit den statistischen Gewichtsfaktoren zur Bestimmung von  $\delta\sigma^0 = |\sigma_{\text{ax}}^0 - \sigma_{\text{eq}}^0|$  nach Gl. (3) verwendet. Im Falle von  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_3$  wurde eine temperaturbedingte Verschiebung von  $2.8\text{ ppm}$  zwischen  $+25^\circ\text{C}$  und  $-80^\circ\text{C}$  beobachtet. Diese Verschiebung ergibt  $\delta\sigma^0 = 17.7\text{ ppm}$ . Da wir ein überbestimmtes Gleichungssystem haben, können wir einen mittleren Wert für  $\delta\sigma^0$  wie auch Fehlergrenzen berechnen:  $\delta\sigma^0 = 17.7 \pm 1.5\text{ ppm}$ . Damit erhält man aus Gl. (5) die mittlere Lebensdauer  $\tau_e = 9.02 \cdot 10^{-11}\text{ s}$ , welche einer Austauschfrequenz  $v_e = 1.1 \cdot 10^{10}\text{ s}^{-1}$  bei  $-20^\circ\text{C}$  entspricht. Der Fehler von  $v_e$  wird praktisch ausschließlich von der Genauigkeit der  $T_2$ -Messung bestimmt. Von der Theorie her wird durch  $T_2$ -Messungen für  $\tau_e$  nur ein oberer und für  $v_e$  nur ein unterer Grenzwert bestimmt.

Aus Gl. (3) können nicht nur  $\delta\sigma^0$ , sondern auch die Größenordnungen der chemischen Verschiebungen  $\sigma_{\text{ax}}^0$  und  $\sigma_{\text{eq}}^0$  einzeln bestimmt werden. Für  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ergibt sich relativ zu Benzol:  $\sigma_{\text{ax}}^0 = -95.6$ ,  $\sigma_{\text{eq}}^0 = -77.9\text{ ppm}$ . Dieses Resultat wurde aufgrund einer stärkeren  $\pi$ -Rückbindung in der axialen Position erklärt<sup>[15]</sup>.

### 3. Interpretation der Befunde und Ausblick

Die Ligandenaustauschfrequenz  $v_e = 1.1 \cdot 10^{10}\text{ s}^{-1}$  ist unerwartet hoch. Außer ihrer Bestimmung ist Ziel solcher Messungen aber auch, einen Austauschmechanismus zu finden sowie die Höhe der den intramolekularen Ligandenaustausch behindernden Energieschwelle zu bestimmen. Die Höhe der Energieschwelle  $E_a$  ist im allgemeinen durch  $v_e$ -Messungen bei variabler Temperatur zugänglich. In der „Arrhenius-Gleichung“ (2) entspricht die Austauschfrequenz  $v_e$  der Reaktionsgeschwindigkeit. Der Temperaturbereich, in dem Werte von  $v_e$  für  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  gemessen werden können, ist stark eingeschränkt, da Pentacarbonyleisen bei  $-21^\circ\text{C}$  einfriert<sup>[10]</sup>. Wird eine der beiden Unbekannten in Gl. (2),  $v_e^0$  und  $E_a$ , durch eine unabhängige Messung bestimmt, so läßt sich die andere aufgrund einer einzigen  $v_e$ -Messung berechnen. Deshalb wollen wir versuchen, die Größenordnung des Frequenzfaktors  $v_e^0$  durch Betrachtung möglicher Reaktionswege abzuschätzen.

Der für  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  bestimmte schnelle intramolekulare Ligandenaustausch wurde an einer großen Anzahl trigonal-bipyramidaler Moleküle beobachtet, obwohl sich die Natur der chemischen Bindung von Fall zu Fall beträchtlich unterscheidet. Eines der gut untersuchten Beispiele ist  $\text{PF}_5$ , und eigentlich

zeigen alle pentakoordinierten Phosphorverbindungen solches Verhalten. Folglich erscheint die Geometrie der Moleküle als der wichtigste Faktor. Das Elektronenpaarabstößungspotential in pentakoordinierten Verbindungen ist nach Gillespie<sup>[16]</sup> gleich gut minimiert entweder in einer trigonalen Bipyramide oder in einer tetragonalen Pyramide; keine Struktur ist energetisch bevorzugt. Die bei weitem stabilste Konfiguration für tetra- oder hexakoordinierte Verbindungen ist das Tetraeder bzw. Oktaeder. Diese beiden geometrischen Strukturen gehören zu höheren Symmetriegruppen, nämlich  $T_d$  bzw.  $O_h$ , als die trigonale Bipyramide oder die tetragonale Pyramide, welche der  $D_{3h}$ - bzw.  $C_{4v}$ -Gruppe angehören. Daher kann man die  $D_{3h}$ - und  $C_{4v}$ -Strukturen als geometrische Übergangsformen bezüglich der  $T_d$ - und  $O_h$ -Strukturen auffassen. So kann z. B. die Tendenz, eine oktaedrische oder tetraedrische Konfiguration zu erreichen, an  $\text{PCl}_5$  beobachtet werden, das im festen Zustand dissoziiert:



Um die Stabilität zu bestimmen, sind jedoch geometrische Betrachtungen nicht so wichtig wie elektronische Betrachtungen. Der entscheidende Faktor im Falle der Metallcarbonyle ist die „Edelgasregel“. Nach dieser Regel strebt das Eisen, als ein 3d-Übergangsmetall, die Kryptonschale zu erreichen. Da jeder CO-Ligand zwei Elektronen zur koordinativen Bindung zwischen CO und Fe beiträgt, benötigt Eisen(0) in einem einkernigen Carbonylkomplex fünf CO-Gruppen zur Auffüllung der Kryptonschale.

Wir werden jetzt versuchen, den Ligandenaustausch in  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  unter Einbeziehung eines Diffusionsmodells mit Schottky-Fehlstelle, von Symmetriebetrachtungen und des Berry-Mechanismus zu beschreiben. Dazu betrachten wir zunächst eine Schicht eines Kristallgitters mit einem Schottky-Defekt. Die Diffusion der Leerstelle erfolgt durch die Bewegung eines benachbarten Atoms entlang einer Diffusionskoordinate. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein benachbartes Atom eine Potentialschwelle  $\Delta E$  überwindet, ist proportional zu  $\exp(-E_a/kT)$ . Wenn  $v_0$  die der Diffusionskoordinate entsprechende charakteristische Schwingungsfrequenz ist, dann ist nach Arrhenius die Wahrscheinlichkeit einer Fehlstellenwanderung

$$P = v_0 \exp(-E_a/kT) \quad (11)$$

Die Wahrscheinlichkeit  $P$  nennt man Sprungfrequenz. Der Frequenzfaktor  $v_0$  ist eine Schwingungsfrequenz im IR-Bereich ( $10^{12}$  bis  $10^{14}$  Hz). Analog zu diesem Diffusionsmodell betrachten wir die  $C_{4v}$ -Struktur als ein Oktaeder mit einer Schottky-

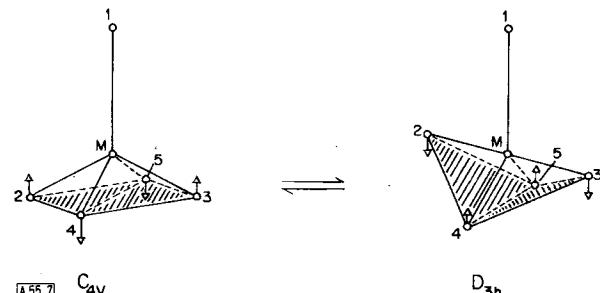


Abb. 7. Berry-Mechanismus für den Ligandenaustausch in trigonal-bipyramidalen Molekülen mit  $C_{4v}$ - und  $D_{3h}$ -Strukturen als Übergangsstrukturen.

Fehlstelle. Ebenso kann man die  $D_{3h}$ -Struktur als ein fehlgeordnetes Tetraeder mit einem überschüssigen Liganden auffassen.

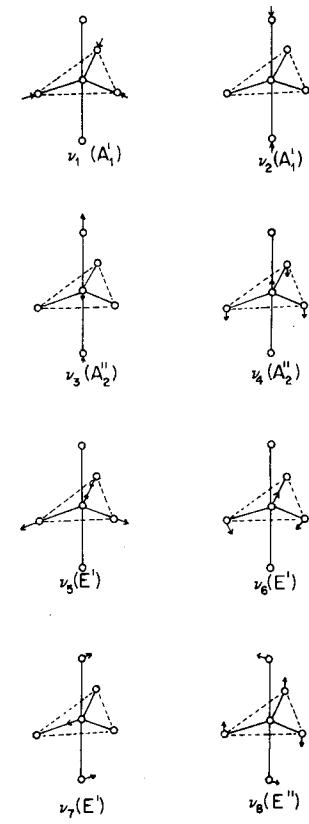


Abb. 8. Normalschwingungen der  $D_{3h}$ -Struktur.

Der Berry-Mechanismus wird in Abbildung 7 dargestellt. Eine Diffusionskoordinate, entlang welcher die oktaedrische Leerstelle in der  $C_{4v}$ -Struktur aufgefüllt werden kann, muß unter

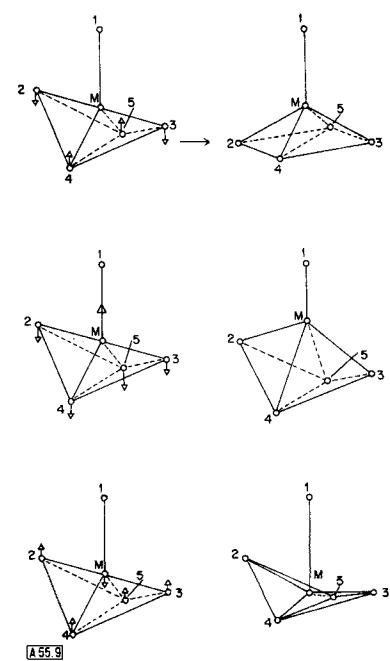


Abb. 9. Linearkombinationen von  $v_6 \pm v_7$  der  $D_{3h}$ -Struktur, welche zu den auf der rechten Seite angegebenen Übergangsstrukturen führen. Die (+)-Kombination ergibt verzerrte Übergangsstrukturen hoher Energie, die (-)-Kombination hingegen die symmetrische und stabile  $C_{4v}$ -Struktur.

den Normalkoordinaten der  $D_{3h}$ -Struktur gesucht werden (Abb. 8). Frühere Untersuchungen konnten keine der Koordinate des Berry-Mechanismus entsprechende Normalkoordinate finden<sup>[17]</sup>. Da jedoch eine Linearkombination von Normalkoordinaten wiederum Normalkoordinaten ergibt, weisen wir darauf hin, daß die Kombination  $|v_6(E') - v_7(E')|$  der gesuchten Diffusionskoordinate entspricht. Solche Kombinationen werden auch als Schwebungsfrequenz bezeichnet, und daher nennen wir den resultierenden Mechanismus einen „Schwebungsmechanismus“. Die Kombination  $v_6(E') + v_7(E')$  ergibt verzerrte Übergangsstrukturen (vgl. Abb. 9) und wird deshalb aus der Diskussion ausgeschlossen.

Eine Diffusionskoordinate für den Übergang  $C_{4v} \rightarrow D_{3h}$  findet sich unter den Normalkoordinaten der  $C_{4v}$ -Struktur (Abb. 10): Nach dem in Abbildung 11 gezeigten Korrelationsdiagramm verbindet sich  $v_5(B_1)$  der  $C_{4v}$ -Struktur sowohl mit  $v_6(E')$  als auch mit  $v_7(E')$  der  $D_{3h}$ -Struktur unter Winkelverzerrung.

Im allgemeinen Fall werden die relativen Werte von  $v_6(E')$  und  $v_7(E')$  voneinander abweichen. Wir ordnen die niedrigste

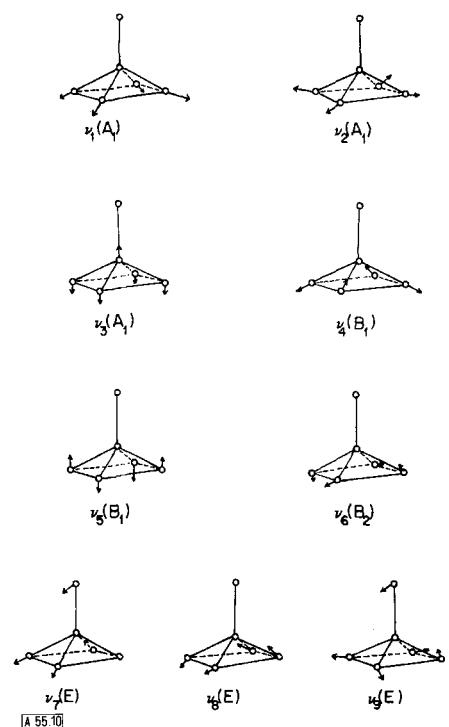


Abb. 10. Normalschwingungen der  $C_{4v}$ -Struktur.

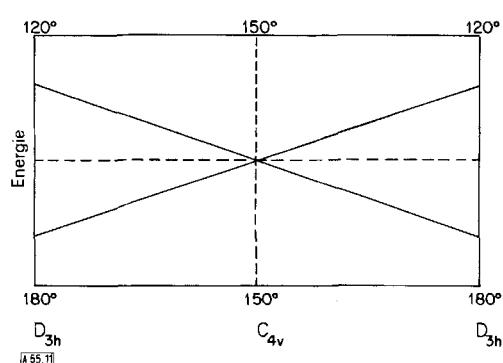


Abb. 11. Korrelationsdiagramm der Energie bei der Winkelverzerrung zwischen der  $C_{4v}$ -Struktur entsprechendem  $v_5(B_1)$  und der  $D_{3h}$ -Struktur entsprechenden  $v_6(E')$  sowie  $v_7(E')$ .

Frequenz  $v_7$  zu, da die axiale Deformationsschwingung leichter stattfinden sollte als die äquatoriale Deformation. In der äquatorialen Ebene ist der Winkel zwischen benachbarten Gruppen  $120^\circ$ , hingegen  $180^\circ$  in der axialen Ebene. Die Symmetrie verlangt, daß nur bei  $C_{4v}$ -„Verzerrung“ beide Frequenzen gleich werden. Jegliche andere Identität beider Frequenzen wäre eine zufällige Entartung und wird in Abbildung 11 durch eine unterbrochene horizontale Linie angezeigt.

Wie schon erwähnt, kann die Austauschfrequenz für den Prozeß  $C_{4v} \rightarrow D_{3h}$  durch eine Gleichung nach Arrhenius beschrieben werden

$$1/\tau_{C_{4v}} = v_{C_{4v} \rightarrow D_{3h}} = v_5(B_1) \exp(-\Delta E_1/kT) \quad (12)$$

entsprechend gilt

$$1/\tau_{D_{3h}} = v_{D_{3h} \rightarrow C_{4v}} = v_{\text{Schwiegung}}(E') \exp(-\Delta E_2/kT) \quad (13)$$

wobei  $\tau_{C_{4v}}$  bzw.  $\tau_{D_{3h}}$  die mittlere Lebensdauer der  $C_{4v}$ - bzw.  $D_{3h}$ -Struktur ist. Eine vollständige Normalschwingungsanalyse für  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  unter der Annahme einer  $D_{3h}$ -Struktur ist schon durchgeführt worden<sup>[18]</sup>. In dieser Untersuchung wurde  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  als ein starres Molekül behandelt und völlig außer Acht gelassen, daß es auch  $C_{4v}$ -Struktur haben könnte. Es ist deshalb möglich, daß schwache Banden, welche ursprünglich als Kombinations- oder Oberschwingungen interpretiert wurden, eigentlich zur  $C_{4v}$ -Struktur gehören, was eine fehlerhafte Zuordnung zur Folge hätte. Trotzdem übernehmen wir die Schwebungsfrequenz aus diesen veröffentlichten Daten. Die hier betrachteten Banden wurden zu  $97$  und  $104 \text{ cm}^{-1}$  berechnet, woraus sich eine Schwebungsfrequenz von  $7 \text{ cm}^{-1}$  ergibt. Nach dem Korrelationsdiagramm (Abb. 11) könnte  $v_5(B_1)$  für die  $C_{4v}$ -Struktur als Mittelwert dieser beiden Frequenzen approximiert werden,  $v_5(B_1) = 100 \text{ cm}^{-1}$ . Da das IR-Spektrum nur die  $D_{3h}$ -Struktur aufweist, können wir für das Verhältnis der Konzentrationen der beiden Stereoisomere schreiben:

$$c_{D_{3h}} \gg c_{C_{4v}} \quad (14)$$

und für das Verhältnis der entsprechenden Lebensdauer

$$\tau_{D_{3h}} \gg \tau_{C_{4v}} \quad (15)$$

Die Austauschfrequenz für den gesamten Ligandenaustauschprozeß der  $D_{3h}$ -Struktur ist gegeben durch:

$$1/\tau_e = v_e = \frac{1}{2} \cdot v_{\text{Schwiegung}} \cdot \exp(-\Delta E_2/kT) \quad (16)$$

Der Faktor  $\frac{1}{2}$  ergibt sich aus der Tatsache, daß die NMR-Methode einen Austausch zwischen ununterscheidbaren Positionen nicht wahrnehmen kann; Symmetriebetrachtungen legen nahe, daß nur die Hälfte aller Austauschprozesse zwischen unterscheidbaren Positionen stattfindet (Abb. 7). Wenn wir die experimentell ermittelte Ligandenaustauschfrequenz  $1.1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  und den geschätzten Wert für  $v_{\text{Schwiegung}}$  einsetzen, erhalten wir für die Energieschwelle  $\Delta E_2 = 7.8 \cdot 10^{-14} \text{ erg/mol} = 1.13 \text{ kcal/mol}$ .

Da die NMR-Messung nur eine obere Grenze für  $\tau_e$  bzw. eine untere Grenze für  $v_e$  liefert, ist der berechnete Wert der Energieschwelle ein Maximalwert, d.h.  $0 \leq \Delta E_2 \leq 1.13$

kcal/mol. Für die Ligandenaustauschfrequenz in  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  bedeutet dies:  $0.67 \leq v_e \leq 7.0 \text{ cm}^{-1}$ . Für die Austauschfrequenz zwischen  $\text{C}_{4v}$ - und  $\text{D}_{3h}$ -Struktur ergibt sich für  $\Delta E = 0$  bzw.  $\Delta E = 1.13 \text{ kcal/mol}$ :  $10.7 \leq v_e \leq 100 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Frequenz ist mindestens 14mal größer als die entsprechende Frequenz für die  $\text{D}_{3h} \rightarrow \text{C}_{4v}$ -Umwandlung. Dies ist der Grund dafür, warum das IR-Spektrum nur die Normalschwingungen der  $\text{D}_{3h}$ -Struktur aufweist. Die schwachen „Kombinationsschwingungen“ oder „Oberschwingungen“<sup>[18]</sup> jedoch könnten sich als Normalkoordinaten der  $\text{C}_{4v}$ -Struktur erweisen. In Einklang damit beobachtet man ein scharfes IR-Spektrum für die  $\text{D}_{3h}$ -Struktur und ein zeitlich gemitteltes NMR-Spektrum, da die maximale Austauschfrequenz noch klein im Vergleich zur Bandenaufspaltung von  $25 \text{ cm}^{-1}$  im CO-Valenzschwingungsbereich (vgl. Abschnitt 1) ist und andererseits die Aktivierungsenergie zu niedrig, als daß die Bewegung innerhalb des experimentell durchlaufenen Temperaturbereichs verlangsamt werden könnte. Die Lebensdauer der  $\text{C}_{4v}$ -Struktur wird viel kürzer erwartet, folglich wird ihr IR-Spektrum teilweise zeitlich gemittelt sein.

Wegen der zeitlichen Mittelung ist die Anzahl der tatsächlich beobachteten Banden kleiner, als durch die Gruppentheorie vorausgesagt wird. Ein anderer Effekt eines sehr schnellen Austausches auf die IR-Spektren ist eine Linienaufspaltung aufgrund einer Inversion, wie sie im  $\text{NH}_3$ -Molekül auftritt<sup>[19]</sup>. Die ausgeprägteste Aufspaltung wurde für die symmetrische Deformationsschwingung von Ammoniak beobachtet. Es liegt auf der Hand, daß die Austauschkoordinate mit der Normalkoordinate dieser Schwingung eng verwandt ist. In  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  erfolgt der Austausch entlang einer Winkelkoordinate um das Eisenatom. Wir erwarten daher eine Linienaufspaltung nur für Deformationsschwingungen, für die CO-Valenzschwingungen hingegen lediglich zeitliche Mittelung. Während eine zeitliche Mittelung die Anzahl der Banden reduziert, nimmt bei einer Linienaufspaltung („inversion splitting“) die Zahl der Banden zu – verglichen mit dem Fall ohne Austausch.

Dies ist von erheblicher Bedeutung bei der Darstellung von Metallcarbynen und deren Fragmenten  $\text{M}(\text{CO})_x$ ,  $x = 1, 2, 3 \dots n$ , durch Cokondensation von Metallatomen und einem Argon/CO-Gemisch in einer Matrix bei  $4^\circ\text{K}$ . Die Produkte werden gewöhnlich anhand ihrer IR-Spektren im CO-Valenzschwingungsbereich identifiziert<sup>[20]</sup>. Für die Bandenzuordnung werden die verschiedenen Spezies als starr angesehen, und die Gruppentheorie wird angewendet, um die Anzahl der Banden vorauszusagen, welche von einem speziellen Fragment herrühren würden. Wie für  $\text{NH}_2$ , ein Fragment des Ammoniakmoleküls, gezeigt wurde, ist diese Methode der Bandenzuordnung fragwürdig. Im elektronischen Grundzustand ist  $\text{NH}_2$  ein gewinkeltes Molekül ( $\text{C}_{2v}$ ), das sich in der Elektronenspektroskopie entsprechend verhält<sup>[21]</sup>; in der viel langsameren ESR- und IR-Spektroskopie benimmt es sich jedoch wie ein lineares Molekül ( $\text{D}_{\infty h}$ ), das Mittel zweier gewinkelten Konfigurationen<sup>[22]</sup>. Sogar bei  $4^\circ\text{K}$  zeigt das ESR-Spektrum von  $\text{NH}_2$  ein „lineares“ Molekül der Symmetrie  $\text{D}_{\infty h}$ . Ähnliche Überlegungen gelten für  $\text{M}(\text{CO})_2$  mit  $\text{M} =$  Übergangsmetall, Lanthanoid oder Actinoid. Im allgemeinen sollte das Molekülfragment  $\text{M}(\text{CO})_2$  gewinkelt sein ( $\text{C}_{2v}$ )<sup>[20]</sup>. Eine sehr schnelle Pseudorotation des Fragments würde eine lineare Konfiguration ( $\text{D}_{\infty h}$ ) ergeben. Der  $\text{C}_{2v}$ -Struktur würden zwei Banden im CO-Valenzschwingungsbereich zukommen, der  $\text{D}_{\infty h}$ -Struktur nur eine. Somit könnte eine Banden-

zuordnung, welche hauptsächlich auf der Anzahl der Banden beruht, irreführend sein, wenn die Austauschfrequenz sehr hoch wird. Aus dieser Untersuchung geht also hervor, daß noch viel Arbeit notwendig ist, möglicherweise auch Messungen der Austauschfrequenzen, um die richtige Bandenzuordnung für Lanthanoid- und Actinoidcarbyne sicherzustellen<sup>[20]</sup>.

Die für  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  bestimmte, erstaunlich hohe Ligandenaustauschfrequenz könnte auch das Verständnis der IR-Spektren binärer Carbonylverbindungen vom Typ  $\text{M}(\text{CO})_5$ , mit  $\text{M} = \text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$  und  $\text{W}$ , fördern<sup>[23]</sup>. Den ursprünglich durch Matrix-Photolyse der entsprechenden Hexacarbonylkomplexe hergestellten Verbindungen wurde die  $\text{C}_{4v}$ -Struktur zugeschrieben. Die  $\text{C}_{4v}$ -Struktur hat drei Banden im CO-Valenzschwingungsbereich, und diese wurden tatsächlich beobachtet. Nachdem die feste Matrix auf  $-170^\circ\text{C}$  erwärmt worden war, zeigten sich nur noch zwei Banden, die der  $\text{D}_{3h}$ -Struktur zugeordnet wurden. Der auch an festem  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  bis zur Temperatur des flüssigen Heliums bewiesene schnelle Ligandenplatzwechsel setzt diese Interpretation der IR-Spektren in Zweifel. Wenn  $v_e$  für die Pentacarbonylderivate der VIb-Gruppe in derselben Größenordnung wie für  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ist, dann wäre die Beobachtung einer  $\text{C}_{4v}$ -Spezies zwischen  $-196$  und  $-170^\circ\text{C}$  unmöglich. Die Photolysefragmente  $\text{M}(\text{CO})_5$  bieten sich aber für die Bildung eines relativ instabilen Komplexes bei diesen tiefen Temperaturen an, möglicherweise mit dem Lösungsmittel oder mit  $\text{N}_2$ . In einem solchen Komplex  $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$  wäre natürlich ein Ligandenaustausch nach dem für  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  vorgeschlagenen Schwebungsmechanismus ausgeschlossen. Wenn jedoch dieser Komplex bei wenig höherer Temperatur zerfällt, findet sofort der Ligandenaustausch statt, und man kann die  $\text{D}_{3h}$ -Struktur im CO-Valenzschwingungsbereich – wie im Falle des  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  – beobachten.

Die hier betrachtete mittlere Lebensdauer kann mit einer Winkelkorrelationszeit, welche für  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  gemessen wurde<sup>[10]</sup>, verglichen werden. Die Winkelkorrelationszeit beschreibt die Winkeldrehung des ganzen Moleküls und hängt stark von der Viskosität einer Flüssigkeit ab. Diese Drehung ist eine ungeordnete Bewegung, während die mittlere Lebensdauer  $\tau_e$  einer Winkelkorrelationszeit für die intramolekulare Winkeldrehung von Liganden um den Metallkern entspricht, die entlang genau definierter Austauschkoordinaten verläuft. Es fällt auf, daß die Frequenzen und die Aktivierungsenergien beider Prozesse von derselben Größenordnung sind<sup>[10]</sup>. Es scheint keine oder nur eine geringe Einschränkung der Winkelbewegung der Liganden um das Metallzentrum zu geben, während eine starke Wechselwirkung in radialer Richtung existiert. Freie Bewegung der Liganden setzt eine Winkelbeweglichkeit der Bindungselektronen voraus. Die Elektronen besetzen „delokalisierte“ Orbitale. Sie sind sicherlich nicht so beweglich wie Metallelektronen im kompakten Metall, aber die Winkelbewegung hemmende kleine Energieschwelle macht das „Tunneln“ von Elektronen plausibel. Eines der beiden Bindungselektronen einer CO-Gruppe tunneln durch die Schwelle zur benachbarten Gleichgewichtsstellung hindurch, wodurch ein kurzlebiges „Brückencarbonyl“ entsteht. Die Edelgasregel wäre sicherlich nicht verletzt. Das Tunneln des zweiten Elektrons vervollständigt die Bildung der  $\text{C}_{4v}$ -Struktur. Die Beweglichkeit der Bindungselektronen in Metallcarbynen wurde schon früher postuliert und stimmt mit vielen experimentellen Befunden überein<sup>[24]</sup>.

Kürzlich wurden auch Austauschfrequenzen für festes  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  bis herunter zu „Heliumtemperaturen“ ermittelt<sup>[25]</sup>. Die Austauschfrequenzen im festen Zustand sind ebenfalls überraschend hoch (ca.  $10^4$  Hz) und zeigen eine sehr kleine Temperaturabhängigkeit. Die Auftragung  $\ln \nu_e$  gegen  $1/T$  ergibt eine Aktivierungsenergie  $\Delta E_2 \approx 0.9$  kcal/mol, welche sehr ähnlich dem in den hier beschriebenen Untersuchungen bestimmten Wert  $0 \leq \Delta E_2 \leq 1.13$  kcal/mol ist. Dieser Vergleich erhärtet beide Befunde und legt die Existenz einer ähnlich niedrigen Energieschwelle für den intramolekularen Ligandaustausch in  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  im flüssigen und festen Zustand nahe.

*Wir danken Dr. R. J. Clark und Dr. H. W. Spiess für viele Diskussionen des hier aufgeworfenen Problems und für die sorgfältige Prüfung eines Teils der im Manuscript verwendeten Argumente.*

Eingegangen am 15. Mai 1974 [A 55]

- [1] J. W. Emsley, J. Feeney u. L. H. Sutcliffe: High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 1. Pergamon Press, London 1967.
- [2] H. Mahnke, R. J. Clark, R. Rosanske u. R. K. Sheline, J. Chem. Phys. 60, 2997 (1974).
- [3] F. A. Cotton, L. Kunczynski, B. L. Shapino u. L. F. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6191 (1972).
- [4] K. Noack, Spectrochim. Acta 19, 1925 (1963).
- [5] G. Bor, Spectrochim. Acta 19, 2065 (1963).

- [6] F. A. Cotton, A. Danti, J. S. Waugh u. R. W. Fessenden, J. Chem. Phys. 29, 1427 (1958).
- [7] R. Bramley, B. N. Figgis u. R. S. Nyholm, Trans. Faraday Soc. 58, 1893 (1962).
- [8] T. C. Farrar u. E. D. Becker: Pulse and Fourier Transform NMR: Introduction to Theory and Methods. Academic Press, New York 1971.
- [9] M. I. Davis u. H. P. Hanson, J. Phys. Chem. 69, 3405 (1965).
- [10] H. W. Spiess u. H. Mahnke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 990 (1972).
- [11] H. Haas u. R. K. Sheline, J. Chem. Phys. 47, 2996 (1967).
- [12] H. Mahnke, R. J. Clark u. R. K. Sheline, unveröffentlicht.
- [13] H. Mahnke, Dissertation, Florida State University 1974.
- [14] R. K. Harris, Can. J. Chem. 42, 2275 (1964).
- [15] H. Mahnke, R. K. Sheline u. H. W. Spiess, J. Chem. Phys. 61, 55 (1974).
- [16] R. J. Gillespie u. R. S. Nyholm, Quart. Rev. Chem. Soc. 11, 339 (1957).
- [17] L. C. Hoskins u. R. C. Lord, J. Chem. Phys. 46, 2402 (1967).
- [18] L. H. Jones, R. S. McDowell, M. Goldblatt u. B. I. Swanson, J. Chem. Phys. 57, 2050 (1972).
- [19] W. J. Jones in: Infrared Spectroscopy and Molecular Structure. Elsevier, Amsterdam 1963.
- [20] R. K. Sheline u. J. L. Slater, Angew. Chem. 87, 332 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 5 (1975).
- [21] D. A. Ramsey, Ann. N. Y. Acad. Sci. 67, 485 (1957).
- [22] H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 29, 1422 (1958).
- [23] I. W. Stoltz, G. R. Dobson u. R. K. Sheline, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3589 (1962); 85, 1013 (1963).
- [24] H. Haas, Dissertation, Florida State University 1965.
- [25] H. W. Spiess et al., unveröffentlicht.

## ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

### Ermittlung der Konformation konjugierter Diene mit Hilfe der Schwingungsfrequenzen

Von Bernhard Schrader und Achim Ansmann<sup>[\*]</sup>

In den Frequenzen der Valenzschwingungen der Doppelbindungen von konjugierten Dienen spiegelt sich wegen der

mechanischen Kopplung dieser Oszillatoren die räumliche Anordnung der Doppelbindungen wider. Die Gleichtakt-Valenzschwingung  $\nu_s$  hat in konjugierten Dienen mit *s-trans*-Geometrie eine höhere Frequenz als die Gegentakt-Schwingung  $\nu_a$  (vgl. Tabelle 1, 1,3-Butadien). Bei *s-cis*-Anordnung ist es umgekehrt (vgl. Tabelle 1, Cyclopentadien)<sup>[11]</sup>.

Tabelle 1. Beobachtete Frequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] von  $\nu_s$  und  $\nu_a$  für einige konjugierte Diene.  $\beta$  = Torsionswinkel.

Dien	$\nu_s$	$\nu_a$	$\Delta \nu$	$\beta$
1,3-Butadien	1630	1596	+ 34	180°
Cyclopentadien	1500	1588	- 88	0°
1,3-Cyclohexadien	1578	1604	- 26	18°
1,3-Cycloheptadien	1613	1645	- 32	0°
1,3-Cyclooctadien	1629	1640	- 11	≈ 60°

Mit Hilfe von Berechnungen für ein verallgemeinertes Modell eines konjugierten Dienes, die auf den Normalkoordinaten-Analysen von 1,3-Butadien<sup>[21]</sup>, Cyclopentadien<sup>[31]</sup>, 1,3-Cyclohexadien<sup>[33]</sup> und 1,3-Cycloheptadien<sup>[33]</sup> basieren (Ergebnisse siehe Abb. 1), lassen sich aus den Werten von  $\nu_s$  und  $\nu_a$  allgemeingültige Schlußfolgerungen über die Größe des Torsionswinkels  $\beta$  und der Bindungswinkel  $\varepsilon$  ableiten:

1. Beim Übergang von der *s-cis*- zur *s-trans*-Konformation im Dien überkreuzen sich die Frequenzen von  $\nu_s$  und  $\nu_a$ , so daß bei starker Verdrillung des  $\pi$ -Systems der Betrag der Differenz  $\Delta \nu = \nu_s - \nu_a$  klein ist.
2. Der Mittelwert der beiden Frequenzen für die Valenzschwingungen der Doppelbindungen steigt mit größer werden-

[\*] Prof. Dr. B. Schrader und Dr. A. Ansmann [\*\*]

Abteilung für Theoretische Organische Chemie der Universität Dortmund  
46 Dortmund-Hombruch, Postfach 500

[\*\*] Neue Adresse: Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf