

# $[(\eta^4\text{-Dien})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ -Komplexe: Dynamische Prozesse auf der IR-Zeitskala

Von Friedrich-Wilhelm Grevels\*, Jürgen Jacke,  
Werner E. Klotzbücher, Carl Krüger, Klaus Seevogel und  
Yi-Hung Tsay

Koaleszenzphänomene treten in NMR-Spektren häufig auf und werden routinemäßig zur Untersuchung von Austauschprozessen oder fluktuierenden Molekülstrukturen genutzt. In der Schwingungsspektroskopie können entsprechende temperaturabhängige Änderungen der Bandenform erst beobachtet werden, wenn die zugrunde liegenden Prozesse im Picosekundenbereich ablaufen. Dementsprechend handelt es sich bei den wenigen bekannten Beispielen<sup>[1-5]</sup> um Konformationsänderungen oder Protoneentransferreaktionen. Daß auch bei Metallkomplexen schnelle intramolekulare Umlagerungen im IR-Spektrum erkennbar sein könnten, ist bisher nicht in Betracht gezogen worden. Wir berichten nun über  $[(\eta^4\text{-Organo})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ -Verbindungen<sup>[6]</sup> als erste Beispiele dafür.

LM(CO)<sub>3</sub>-Komplexe mit drei äquivalenten CO-Gruppen zeigen im IR-Spektrum zwei CO-Streckschwingungsbanden ( $C_{3v}$ : A<sub>1</sub>, E), die im Modell des energiefaktorisierten Kraftfelds<sup>[7]</sup> gemäß (a) durch zwei Parameter ( $k, i$ ) beschrieben werden. Ein Beispiel sind die CO-Banden von  $[(\eta^4\text{-Trimethylenmethan})\text{Fe}(\text{CO})_3]$  1 in Abbildung 1A.

$$A_1 : k + 2i - K = 0$$

(a)

$$E : k - i - K = 0$$

mit

$$K = \frac{4\pi^2 c^2}{\mu_{\text{CO}} N_A} \tilde{\nu}_{\text{CO}}^2$$

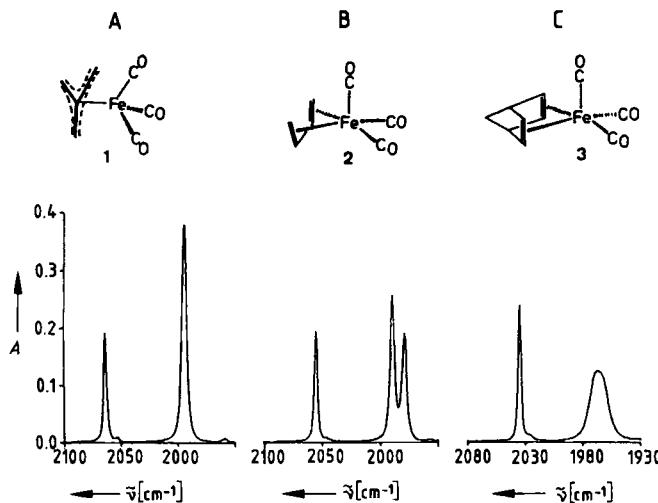
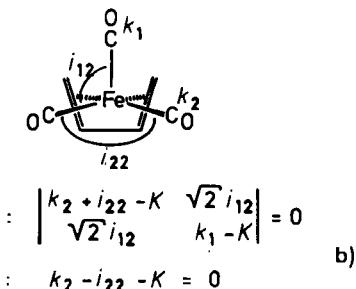


Abb. 1. CO-Banden von A) 1:  $\tilde{\nu} = 2064, 1995 \text{ cm}^{-1}$ ; B) 2:  $\tilde{\nu} = 2056, 1990.5, 1980 \text{ cm}^{-1}$ ; C) 3:  $\tilde{\nu} = 2035.5, 1967 \text{ cm}^{-1}$ . In Isooctan,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $c = 0.003 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $d = 100 \mu\text{m}$ .  $A = \lg(I_0/I)$ .

[\*] Priv.-Doz. Dr. F.-W. Grevels, Dipl.-Chem. J. Jacke,  
Dr. W. E. Klotzbücher  
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
Stiftstraße 34-36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr  
Prof. Dr. C. Krüger [\*], Dr. K. Seevogel, Dr. Y.-H. Tsay [\*]  
Max-Planck-Institut für Kohlensforschung  
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr  
[+] Röntgenstrukturanalyse

Bei  $[(\eta^4\text{-Dien})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ -Komplexen mit quadratisch-pyramidaler Struktur ist durch die Erniedrigung der Symmetrie auf  $C_s$  die Entartung der Gegentakt-CO-Streckschwingung aufgehoben, so daß drei CO-Banden gemäß (b) resultieren (2 A', A''); diese sind in Abbildung 1B für  $[(\eta^4\text{-1,3-Butadien})\text{Fe}(\text{CO})_3]$  2 gezeigt. Zu den wenigen Ausnahmen



gehören die Fe(CO)<sub>3</sub>-Komplexe von Norbornadien (3) und 1,5-Cyclooctadien (4), die – wie die Röntgenstrukturanalyse von 4 (Abb. 2)<sup>[8]</sup> zeigt – dem gleichen quadratisch-pyramidalen Strukturtyp mit  $C_s$ -Symmetrie angehören wie 2.

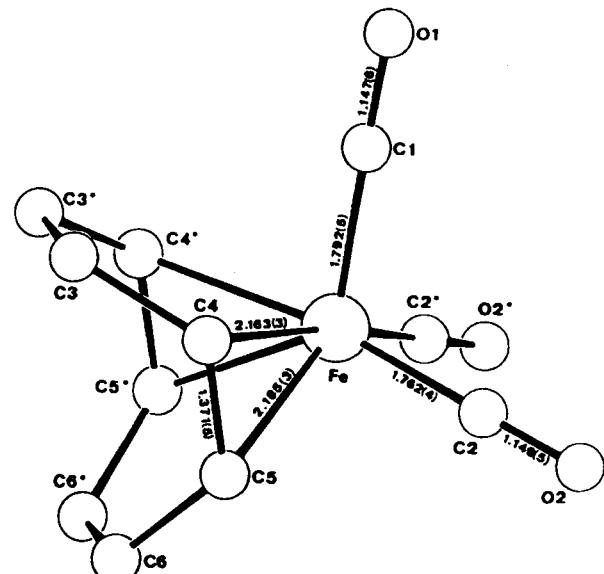


Abb. 2. Struktur von 4 im Kristall [8]. Ausgewählte Winkel [ $^\circ$ ]: C1-Fe-C2 101.7(1), C2-Fe-C2\* 86.6(2), C4-Fe-C4\* 81.3(1), C5-Fe-C5\* 78.7(1).

Die IR-Spektren von 3 und 4 weisen bei Raumtemperatur im Bereich der CO-Streckschwingungen nur zwei Banden auf (3: Abb. 1C; 4:  $\tilde{\nu} = 2028, 1959 \text{ cm}^{-1}$ ), von denen die längerwellige jedoch ungewöhnlich breit ist (Abb. 1C). In Tieftemperaturmatrices (Ar,  $T = 10-12 \text{ K}$ ) hingegen finden wir in beiden Fällen das erwartete Spektrum mit drei Banden von annähernd gleicher Intensität und Breite (3:  $\tilde{\nu} = 2041, 1980, 1963.5 \text{ cm}^{-1}$ ; 4:  $\tilde{\nu} = 2034, 1977, 1956.5 \text{ cm}^{-1}$ ). Um sicherzustellen, daß dieser markante Unterschied nicht auf den als „Matrix-Splitting“ bekannten Effekt (vgl.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>[9]</sup>) zurückzuführen ist, wurden die Spektren von 3 und 4 auch in Lösung (Isooctan) bei Temperaturen bis hinab zu  $-80^\circ\text{C}$  aufgenommen<sup>[10]</sup>. Dabei zeigte sich in beiden Fällen, daß die langwellige Bande bei Temperaturerniedrigung allmählich in zwei Komponenten aufspaltet (Abb. 3A). In einer zweiten Serie wurden die Spektren bei Temperaturen bis  $+80^\circ\text{C}$  aufgenommen. Dabei wurde die langwellige Bande schmäler und intensiver ( $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ :  $17.5 \text{ cm}^{-1}$  bei  $20^\circ\text{C}$ ,  $15 \text{ cm}^{-1}$  bei  $80^\circ\text{C}$ ).

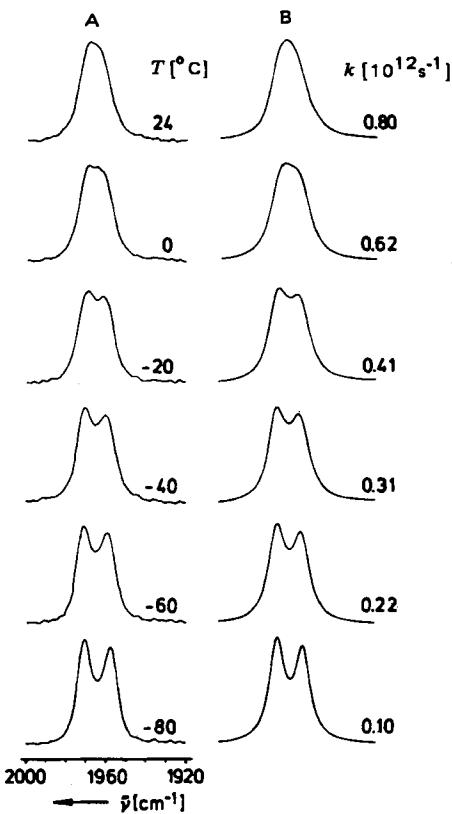


Abb. 3. Temperaturabhängige IR-Spektren von 3 in Isooctan im Bereich der beiden langwelligen CO-Streckschwingungsbanden. A) Gemessen [10]. B) Simuliert [13].

Wir beobachten also an den CO-Banden von 3 und 4 im Temperaturbereich zwischen  $-80^{\circ}\text{C}$  (3:  $\tilde{\nu}=2035, 1970.5, 1958.5\text{ cm}^{-1}$ ; 4:  $\tilde{\nu}=2027.5, 1969, 1949.5\text{ cm}^{-1}$ ) und  $+80^{\circ}\text{C}$  (3:  $\tilde{\nu}=2035, 1966.5\text{ cm}^{-1}$ ; 4:  $\tilde{\nu}=2028, 1959.5\text{ cm}^{-1}$ ) einen allmählichen Übergang zwischen den in Abbildung 1B und 1A gezeigten Spektrrentypen<sup>[11]</sup>. Diese Temperaturabhängigkeit der Bandenform der Gegentakt-CO-Streckschwingungen gleicht der bekannten Koaleszenz von NMR-Signalen. Sie lässt sich als Äquilibrierung der drei CO-Gruppen interpretieren, wenn die Geschwindigkeitskonstante für diesen Prozeß im Bereich der IR-Zeitskala liegt. Mit  $k_1=k_2$  und  $i_{12}=i_{21}$  gehen die Ausdrücke von (b) in die von (a) über, d.h. die A''- und die Gegen-takt-A'-Schwingung entarten zur E-Schwingung. Daß die vollsymmetrische, hochfrequente Schwingung (Gleichtakt-A') an dieser Koaleszenz nicht teilnimmt (sie geht in die A<sub>1</sub>-Schwingung über)<sup>[12]</sup>, ergibt sich zwangsläufig aus der Art, wie die Schwingungen der drei CO-Gruppen koppeln [Gl. (a)].

Wir haben die in Abbildung 3A dargestellten IR-Banden versuchsweise wie zwei NMR-Signale simuliert<sup>[13]</sup>, indem wir Geschwindigkeitskonstanten von  $10^{11}-10^{12}\text{ s}^{-1}$  einsetzen (Abb. 3B). Die Werte sollten, bei allen Vorbehalten gegenüber diesem Vorgehen<sup>[4]</sup>, zumindest grundsätzlich richtig sein. Die Auftragungen  $\ln k$  und  $\lg(k/T)$  gegen  $1/T$  ergeben Geraden, aus denen sich die Aktivierungsparameter  $E_a=2.2\text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^+=1.7\text{ kcal mol}^{-1}$  und  $\Delta S^+\approx 2\text{ cal mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$  ermitteln lassen. Der Wert für  $E_a$  liegt weit unterhalb des Bereichs, der durch dynamische NMR-Spektroskopie erfaßt werden kann. Dies ist in Einklang damit, daß in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von 3 und 4 bei Temperaturen bis hinab zu  $-110^{\circ}\text{C}$  nur ein Signal für die drei CO-Gruppen beobachtet wird<sup>[14, 15]</sup>.

Bei den Komplexen von  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  mit konjugierten Dienen läßt sich die Äquilibrierung der CO-Liganden dagegen bekanntermaßen <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch verfolgen<sup>[14, 16]</sup>; der Koaleszenzbereich liegt zwischen  $-40^{\circ}\text{C}$  und  $-80^{\circ}\text{C}$ , die Aktivierungsenergien betragen 7–12 kcal  $\text{mol}^{-1}$  (z.B. 2:  $E_a=9.5\text{ kcal mol}^{-1}$ ).

Wie der Äquilibrierungsprozeß im einzelnen abläuft (Rotation um die Metall-Dien-Achse; Pseudorotation der  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Einheit)<sup>[17]</sup>, ist noch unklar; es scheint jedoch plausibel, eine Zwischenstufe mit der Struktur I anzunehmen<sup>[14, 15]</sup>, die nach Extended-Hückel-Rechnungen ca. 7 kcal  $\text{mol}^{-1}$  energiereicher ist als die Grundstruktur 2<sup>[17]</sup>.



Für die Norbornadien- und 1,5-Cyclooctadien-Komplexe 3 bzw. 4 ist I jedoch identisch mit der Grundstruktur. Dies erklärt die außerordentlich geringe Aktivierungsenergie befriedigend.

Nach ersten orientierenden Messungen an  $[(\eta^4\text{-Cyclobutadien})\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (vgl. auch<sup>[18]</sup>) zeigt dieser Komplex ein ähnliches Verhalten wie 3 und 4<sup>[19]</sup>, doch spaltet die langwellige, entartete CO-Streckschwingung hier erst zwischen  $-110^{\circ}\text{C}$  und  $-120^{\circ}\text{C}$  (in 2-Methylpentan) auf<sup>[20]</sup>

Eingegangen am 22. April 1987 [Z 2218]

- [1] M. M. Kreevoy, C. A. Mead, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 4596.
- [2] M. Eigen, *Angew. Chem.* 75 (1963) 489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 1.
- [3] B. Cohen, S. Weiss, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 3606; *ibid.* 88 (1984) 3159.
- [4] R. A. MacPhail, H. L. Strauss, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 1156.
- [5] S. Bratos, G. Tarjus, P. Viot, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 803.
- [6] Synthese und Strukturen von  $(\eta^1\text{-Organo})\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen: E. A. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels, I. Fischler (Hrsg.): *The Organic Chemistry of Iron*, Vol. 1, Academic Press, New York 1978, S. 1, 463 und 525.
- [7] P. S. Bratman: *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London 1975.
- [8] Daten zur Kristallstrukturanalyse von 4: orthorhombisch, *Pnma* (Nr. 62),  $a=13.906(2)$ ,  $b=10.300(3)$ ,  $c=7.562(2)\text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90.0^{\circ}$ ,  $V=1083.12\text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.52\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_K)=13.72\text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda=0.71069\text{ \AA}$ , unabhängige Reflexe 1650, beobachtete Reflexe 1078, verfeinerte Parameter 122,  $R=0.0457$ ,  $R_w=0.0450$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerstellung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52348, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1351.
- [10] AgCl-Mikrozelle GC1 (Research and Industrial Instruments, London), eingebaut in eine kühlbare Halterung; Nicolet-7199-FT-IR-Spektrometer, Auflösung  $0.5\text{ cm}^{-1}$ .
- [11] Zum Vergleich wurden die Spektren von 1 und 2 unter den gleichen Bedingungen aufgenommen. Sie bleiben über den gesamten Temperaturbereich unverändert, d.h. weder spaltet die E-Bande von 1 bei tiefer Temperatur auf, noch sind an den langwelligen Banden von 2 bei hoher Temperatur Anzeichen einer Verbreiterung zu erkennen.
- [12] Die Frequenz dieser Schwingung kann sich durch den Ausgleich der Kraftfeldparameter allenfalls geringfügig ändern; vgl. [7], S. 45.
- [13] Programm DNMR5; D. S. Stephenson, G. Binsch, München 1978.
- [14] L. Kruczynski, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 932; *Inorg. Chem.* 15 (1976) 3140.
- [15] O. A. Gansow, A. R. Burke, W. D. Vernon, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2550.
- [16] J. W. Faller, *Adv. Organomet. Chem.* 16 (1977) 211.
- [17] T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7546.
- [18] P. D. Harvey, I. S. Butler, D. F. R. Gilson, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1009.
- [19] Untersuchungen in flüssigen Edelgasen, einschließlich Messungen an <sup>13</sup>CO-angereicherten Proben, werden gegenwärtig in Zusammenarbeit mit M. Poliakoff und J. J. Turner (Universität Nottingham) im Rahmen eines von der EG geförderten Vorhabens durchgeführt.
- [20] Anmerkung bei der Korrektur (17. August 1987): Nach neuen Messungen, die einen größeren Temperaturbereich abdecken (bis  $-140^{\circ}\text{C}$  in 2-Methylpentan), zeichnet sich ab, daß der für  $E_a$  gefundene Wert vermutlich um  $0.5-1\text{ kcal mol}^{-1}$  zu hoch ist.