

$[(\eta^4\text{-Dien})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ -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. Dem entsprechend handelt es sich bei den wenigen bekannten Beispielen^[1-5] um Konformationsänderungen oder Protonentransferreaktionen. 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^[6] als erste Beispiele dafür.

$\text{LM}(\text{CO})_3$ -Komplexe mit drei äquivalenten CO-Gruppen zeigen im IR-Spektrum zwei CO-Streckschwingungsbanden (C_{3v} : A_1 , E), die im Modell des energiefaktorierten Kraftfelds^[7] 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 1 A.

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

(a)

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

mit

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

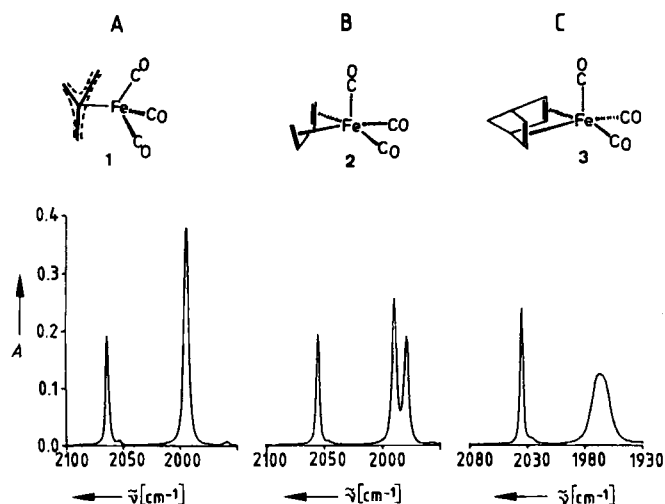


Abb. 1. CO-Banden von A) 1: $\bar{\nu}$ = 2064, 1995 cm^{-1} ; B) 2: $\bar{\nu}$ = 2056, 1990, 1980 cm^{-1} ; C) 3: $\bar{\nu}$ = 2035.5, 1967 cm^{-1} . In Isooctan, $T = 20^\circ\text{C}$, $c = 0.003 \text{ mol L}^{-1}$, $d = 100 \mu\text{m}$. $A = \lg(I_0/I)$.

[*] 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 Kohlenforschung
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[*] Röntgenstrukturanalyse

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

$$A' : \begin{vmatrix} k_2 + i_{22} - K & \sqrt{2} i_{12} \\ \sqrt{2} i_{12} & k_1 - K \end{vmatrix} = 0$$

$$A'' : k_2 - i_{22} - K = 0$$

b)

gehören die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe von Norbornadien (3) und 1,5-Cyclooctadien (4), die – wie die Röntgenstrukturanalyse von 4 (Abb. 2)^[8] zeigt – dem gleichen quadratisch-pyramidalen Strukturtyp mit C_s -Symmetrie angehören wie 2.

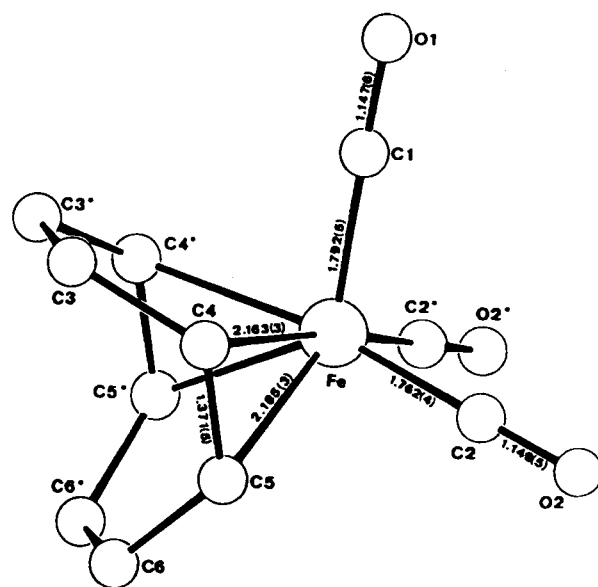


Abb. 2. Struktur von 4 im Kristall [8]. Ausgewählte Winkel $^\circ$: C1-Fe-C2 101.7(1), C2-Fe-C2* 86.6(2), C4-Fe-C4* 81.3(1), C5-Fe-C5* 78.7(1).

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

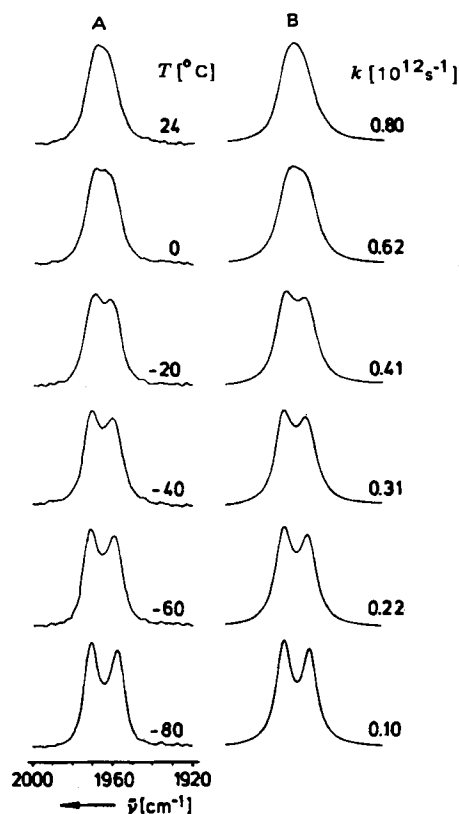


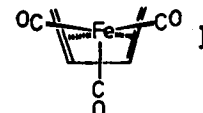
Abb. 3. Temperaturabhängige IR-Spektren von 3 in Isooctan im Bereich der beiden langwelligen CO-Streckschwingungsbanden. A) Gemessen [10]. B) Simuliert [13].

Wir beobachten also an den CO-Banden von 3 und 4 im Temperaturbereich zwischen -80°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 1 B und 1 A gezeigten Spektrentypen^[11]. Diese Temperaturabhängigkeit der Bandenform der Gegentakto-CO-Streckschwingungen gleicht der bekannten Koaleszenz von NMR-Signalen. Sie läßt sich als Äquilibration der drei CO-Gruppen interpretieren, wenn die Geschwindigkeitskonstante für diesen Prozeß im Bereich der IR-Zeitskala liegt. Mit $k_1=k_2$ und $i_{12}=i_{22}$ gehen die Ausdrücke von (b) in die von (a) über, d.h. die A'- und die Gegentakto-A'-Schwingung entarten zur E-Schwingung. Daß die vollsymmetrische, hochfrequente Schwingung (Gleichtakto-A') an dieser Koaleszenz nicht teilnimmt (sie geht in die A₁-Schwingung über)^[12], ergibt sich zwangsläufig aus der Art, wie die Schwingungen der drei CO-Gruppen koppeln [Gl. (a)].

Wir haben die in Abbildung 3 A dargestellten IR-Banden versuchsweise wie zwei NMR-Signale simuliert^[13], indem wir Geschwindigkeitskonstanten von 10^{11} – 10^{12} s^{-1} einsetzen (Abb. 3 B). Die Werte sollten, bei allen Vorbehalten gegenüber diesem Vorgehen^[4], zumindest größenordnungsmäßig richtig sein. Die Auftragungen $\ln k$ und $\lg(k/T)$ gegen $1/T$ ergeben Geraden, aus denen sich die Aktivierungsparameter $E_a=2.2\text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger=1.7\text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger\approx 2\text{ cal mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 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 ^{13}C -NMR-Spektren von 3 und 4 bei Temperaturen bis hinab zu -110°C nur ein Signal für die drei CO-Gruppen beobachtet wird^[14, 15].

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

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



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^[18]) zeigt dieser Komplex ein ähnliches Verhalten wie 3 und 4^[19], doch spaltet die langwellige, entartete CO-Streckschwingung hier erst zwischen -110°C und -120°C (in 2-Methylpentan) auf^[20].

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 $(\eta^4\text{-Organo})\text{Fe}(\text{CO})_3$ -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. Braterman: *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London 1975.
- [8] Daten zur Kristallstrukturanalyse von 4: orthorhombisch, *Pnma* (Nr. 62), $a=13.906(2)$, $b=10.300(3)$, $c=7.562(2)\text{ Å}$, $\alpha=\beta=\gamma=90.0^\circ$, $V=1083.12\text{ Å}^3$, $Z=4$, $\rho_{\text{calc}}=1.52\text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=13.72\text{ cm}^{-1}$, $\lambda=0.71069\text{ Å}$, unabhängige Reflexe 1650, beobachtete Reflexe 1078, verfeinerte Parameter 122, $R=0.0457$, $R_w=0.0450$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung 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-Mikrozele GC1 (Research and Industrial Instruments, London), eingebaut in eine kühlbare Halterung; Nicolet-7199-FT-IR-Spektrometer, Auflösung 0.5 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 ^{13}C -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°C in 2-Methylpentan), zeichnet sich ab, daß der für E_a gefundene Wert vermutlich um 0.5 – 1 kcal mol^{-1} zu hoch ist.