

Die Bindung von CO an FeX_2 in Edelgas-Matrices – ein Beitrag zur Chemie „nackter“ Moleküle**

Von Ian R. Beattie*, Susan D. McDermott, Elizabeth A. Mathews, Keith R. Millington und Andrew D. Willson

Viele Metallhalogenide können in CO-dotierten Inertgas-Matrices mit dem CO in Wechselwirkung treten, wobei Spezies entstehen, deren ν_{CO} -Streckschwingungen höherfrequent sind als die von freiem CO. Hauge et al. haben aus vielen Arbeiten zu diesem Thema einen Zusammenhang zwischen $\Delta\nu_{\text{CO}}$ (Verschiebung von ν_{CO} im „Komplex“ zu ν_{CO} in freiem CO) und dem Quotienten aus der Formalladung des Metalls und dem Quadrat des Metall-CO-Abstands hergeleitet^[1]. Ähnliche Zusammenhänge wurden kürzlich für CO auf Metalloxid-Oberflächen gefunden^[2].

Wird mit CO beladenes Argon mit Eisen(II)-halogeniden bei 12 K kokondensiert, so beobachtet man Banden im IR-Spektrum bei höheren Frequenzen als bei reinem CO; außerdem finden sich Banden von Metall-Halogen-Schwingungen bei niedrigeren Frequenzen als bei Halogeniden in reinem Argon. Kohlenmonoxid bildet bekanntlich Komplexe mit den zu erwartenden Verunreinigungen H_2O ^[3] und HX ^[4]; so finden wir bei kleinen CO-Konzentrationen (1 mol-% CO in Ar) zusätzliche IR-Banden bei 2175 cm^{-1} (Cl) und 2169 cm^{-1} (Br). Bei der Iodverbindung sind sichere Zuordnungen nicht möglich, da die Banden des Iodids und der Verunreinigungen zu dicht beieinander liegen. Anzahl und genaue Lage der Banden sind von der CO-Konzentration abhängig.

Die IR-Spektren von Chlorid, Bromid und Iodid ändern sich deutlich, wenn die Matrices auf etwa 20 K erwärmt werden. In allen Fällen beobachtet man eine Hauptbande in der ν_{CO} -Region, die charakteristisch für Carbonylmetallhalogenide ist: 2111 (Cl), 2103 (Br), 2088 cm^{-1} (I). Die genaue Lage dieser Banden ist wiederum etwas von der CO-Konzentration abhängig. Es finden sich auch zwei weniger intensive Banden im Bereich um 600 cm^{-1} (Chlorid: 609 und 584 cm^{-1}), wobei die höherfrequente schmal, die niederfrequente hingegen breit ist, und in einigen Spektren erkennt man Anzeichen einer Aufspaltung in ein Dublett. Die Region unterhalb von 500 cm^{-1} ist komplex und soll an anderer Stelle diskutiert werden.

Verwendung von ^{13}CO führt zur erwarteten Frequenzverschiebung der ν_{CO} -Banden. Die Banden im Bereich von 600 cm^{-1} sind beide um etwa 15 cm^{-1} verschoben, was darauf hindeutet, daß es sich bei ihnen um M-C-O-Deformationsschwingungen handelt. Da in diesem Frequenzbereich keine anderen Schwingungen auftreten, erweist er sich als wertvolle Hilfe bei der Entscheidung, ob die untersuchten Systeme Carbonylmetallhalogenide enthalten.

Die Spektren nach teilweisem Isotopenaustausch ($^{12}\text{CO} : ^{13}\text{CO} = 1 : 1$) lassen für die reine ^{12}CO -Verbindung eine degenerierte Schwingung im ν_{CO} -Bereich vermuten^[5]. Leider werden die relativ hochfrequenten Carbonylbanden durch die intensive Bande von freiem ^{13}CO teilweise überlagert. Versuche, das freie CO durch Erwärmung auf 35 K

in einer Krypton-Matrix vollständig zu entfernen, schlugen fehl. Allerdings spaltet die δ_{MCO} -Bande bei 609 cm^{-1} bei Verwendung eines 20/1/1-Gemisches $\text{Ar}-^{12}\text{CO}-^{13}\text{CO}$ in ein Quintett auf (Abb. 1). Die nicht-degenerierte out-of-plane-Schwingung des planaren $D_{4h}\text{-Fe}(\text{CO})_4$ -Fragments in $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ würde a_{2u} -Symmetrie aufweisen und muß bei Abwesenheit einer Kopplung bei einem $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnis von 1/1 zu einem Quintett aufspalten. Es gibt starke Hinweise auf eine lineare Struktur von molekularem FeCl_2 ^[6]. Bei Beibehaltung dieser Linearität sollte eine Anlagerung von vier Molekülen CO zum trans -Addukt führen. Bislang war jedoch ausschließlich das cis -Isomer bekannt.

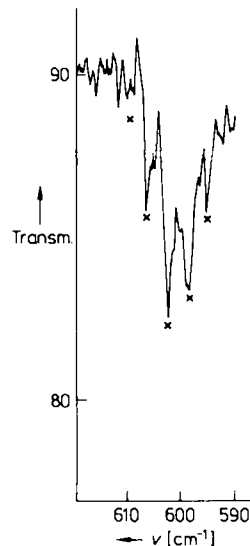


Abb. 1. Auswirkung einer 50proz. ^{13}C -Isotopenanreicherung auf die Absorptionsbande bei 609 cm^{-1} . Die äquidistanten Positionen eines Quintetts sind mit x markiert. Transm. = Durchlässigkeit.

Die von uns beobachteten Banden für $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2] - e_u$ 2084, a_{2u} 612, e_u 598 cm^{-1} – liegen nahe bei denen, die der gleichen, jedoch durch Photolyse von $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ ^[7,8] hergestellten Substanz, zugeordnet wurden; unsere Zuordnung der Banden zu den δ_{MCO} -Schwingungsmodi ist jedoch umgekehrt. (In einem Fall wird auch die b_{1g} -Mode als IR-aktiv beschrieben.)

Unsere Ergebnisse lassen vermuten, daß sich anfänglich, bei kleiner CO-Konzentration, $\text{FeX}_2 \cdot n\text{CO}$ -Moleküle mit $n < 4$ bilden^[9]. Tempern ermöglicht ein Wandern der CO-Moleküle, wobei eine Spezies entsteht, die sich schließlich zu dem Carbonylisenhalogenid umlagern kann. Bei Kokondensation von FeCl_2 mit reinem CO bildet sich schon bei 9 K nur der π -Komplex. – Bemerkenswert ist die Leichtigkeit der Reaktion des isolierten FeI_2 -Moleküls mit CO, wenn man bedenkt, daß $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ präparativ durch 10 h Reaktion von FeI_2 mit CO bei 100 atm hergestellt wird^[10].

Es gibt keinen eindeutigen Beweis für π -Komplexe mit weniger als vier Carbonylgruppen, und es gibt keine Hinweise auf ein „ π -Acceptor“-Verhalten von FeF_2 . Möglicherweise hängt der Unterschied im Verhalten von FeF_2 einerseits und der anderen Halogenide andererseits mit der zur Bildung des π -Addukts notwendigen Spinänderung sowie mit dem „härteren“ zentralen Metallion in FeF_2 zusammen. Die Verschiebung der antisymmetrischen Streckschwingungsfrequenz von FeF_2 von 731 cm^{-1} in Argon nach 587 cm^{-1} in Kohlenmonoxid deutet auf eine starke Wechselwirkung mit CO hin, doch sind solche Experimente durch die Änderung der Intensität von ν_{CO} mit der Frequenz erschwert^[7,11].

Es gibt mindestens drei nicht scharf trennbare Typen einer linearen Metall-CO-Wechselwirkung: 1) van-

[*] Prof. I. R. Beattie, S. D. McDermott, E. A. Mathews, A. D. Willson
Chemistry Department, Southampton University
Southampton SO9 5NH (Großbritannien)

Dr. K. R. Millington
CEGB Nuclear Laboratories
Berkeley, Gloucestershire GL13 9PB (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom SERC und dem AEE Winfrith gefördert. Wir danken Dr. A. Brisdon und Dr. T. R. Gilson für hilfreiche Diskussionen, Herrn P. J. Jones für experimentelle Hilfe und Dr. P. Goggin für das Spektrum von $\text{AuCl} \cdot \text{CO}$.

der-Waals: hochfrequente $\nu_{\text{CO}}^{[1]}$; keine M-C-O-Gerüstschwingungen beobachtet. Beispiel: $\text{BF}_3 \cdot \text{CO}$ mit $d(\text{B-C}) = 2.886 \text{ \AA}^{[12]}$ und ν_{CO} bei 2150 cm^{-1} (in einer Argonmatrix)^[13]. 2) σ -gebunden: hochfrequente ν_{CO} ; M-C-O-Gerüstschwingungen vorhanden. Beispiel: $\text{AuCl} \cdot \text{CO}$ mit $d(\text{Au-C}) = 1.93 \text{ \AA}^{[14]}$ und ν_{CO} bei 2157 cm^{-1} . 3) π -Acceptor: niederfrequente ν_{CO} ; M-C-O-Gerüstschwingungen vorhanden. Beispiel: $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit $d(\text{Ni-C}) = 1.84 \text{ \AA}^{[15]}$ und ν_{CO} bei 2058 cm^{-1} .

In Matrix-Untersuchungen lassen sich solche Wechselwirkungen empfindlich nachweisen. Durch Variation des Acceptors sollte zwischen van-der-Waals-gebundenen, σ -gebundenen und π -gebundenen Liganden unterschieden werden können. Außerdem sollte es möglich sein, die Anzahl der CO-Moleküle, die mit dem Zentralatom wechselwirken, zu bestimmen sowie Dipol-Dipol- und Phononen-Wechselwirkungen zu untersuchen. $\text{CrF}_3 \cdot n \text{ CO}$ könnte ein passendes Modell für Oberflächen-Cr-Atome in $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sein, bei dem (001)-gebundenes CO bei 298 K eine IR-Bande gibt, die zwischen 2185 und 2170 cm^{-1} liegen kann^[16]. Solche Untersuchungen könnten schließlich von Bedeutung sein, um das Auftreten von Bond-Stretch-Isomeren^[17] zu verstehen.

Eingegangen am 13. April 1988 [Z 2702]

- [1] R. H. Hauge, S. E. Gransden, J. L. Margrave, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 745.
 [2] M. I. Zaki, H. Knözinger, *Spectrochim. Acta Part A* 43 (1987) 1455.
 [3] H. Dubost, *Chem. Phys.* 12 (1976) 139; H. Dubost, L. Abouaf-Marguin, *Chem. Phys. Lett.* 17 (1972) 269.
 [4] L. Andrews, R. T. Arlingham, G. L. Johnson, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 6347, zit. Lit.
 [5] Beispiele siehe: J. H. Darling, J. S. Ogden, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 2496.
 [6] M. Hargittai, I. Hargittai, *J. Mol. Spectrosc.* 108 (1984) 155.
 [7] K. Noack, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1847.
 [8] M. Pankowski, M. Bigorgne, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 263 (1966) 239.
 [9] C. W. DeKock, D. A. Van Leirsburg, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3235.
 [10] W. Hieber, H. Lagally, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 245 (1940) 305.
 [11] C. Morterra, E. Garrone, V. Bolis, B. Fubini, *Spectrochim. Acta Part A* 43 (1987) 1577.
 [12] K. C. Janda, L. S. Bernstein, J. M. Steed, S. E. Novick, W. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8074.
 [13] J. Gebicki, J. Liang, *J. Mol. Struct.* 117 (1984) 283.
 [14] P. Jones, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 823.
 [15] J. Ladell, B. Post, I. Fankuchen, *Acta Crystallogr.* 5 (1952) 795.
 [16] D. Scarano, A. Zecchina, *Spectrochim. Acta Part A* 43 (1987) 1441.
 [17] Beispiele siehe: Y. Jean, A. Lledos, J. K. Burdett, R. H. Hoffman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 140.

[*] Es ist zu berücksichtigen, daß in allen Fällen bei der Koordination ν_{CO} auch „kinematisch“ nach höheren Frequenzen verschoben wird; das Ausmaß dieser Verschiebung hängt von der effektiven Masse des Acceptors sowie von der Kraftkonstante der M-C-Bindung ab.

Biomimetische Synthese eines octavinylogen Porphyrins mit aromatischem [34]Annulensystem**

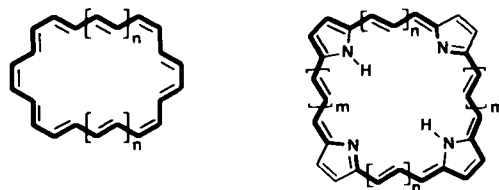
Von Georg Knübel und Burchard Franck*

Unter Nutzung von Prinzipien der Naturstoffchemie läßt sich das theoretisch und methodisch inspirative Gebiet der Annulene^[1] auf höhere Ringsysteme ausdehnen.

[*] Prof. Dr. B. Franck, Dipl.-Chem. G. Knübel
 Organisch-chemisches Institut der Universität
 Orléansring 23, D-4400 Münster

[**] Neuartige Porphyrinoide, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – Als 5. Mitteilung gilt [2b].

Während die Reihe der definierten, normalen Annulene derzeit über das diatrope (aromatische) [22]Annulen 2 bis zum paratrope (antiaromatischen) [24]Annulen reicht^[1] (Schema 1), konnten wir kürzlich nach dem Vorbild der Porphyrin-Biosynthese ein tetravinyloges Porphyrin 7 mit einem [26]Annulensystem synthetisieren^[2a]. 7 zeichnet sich durch ungewöhnliche Eigenschaften mit aktuellen Anwendungsmöglichkeiten aus^[3].

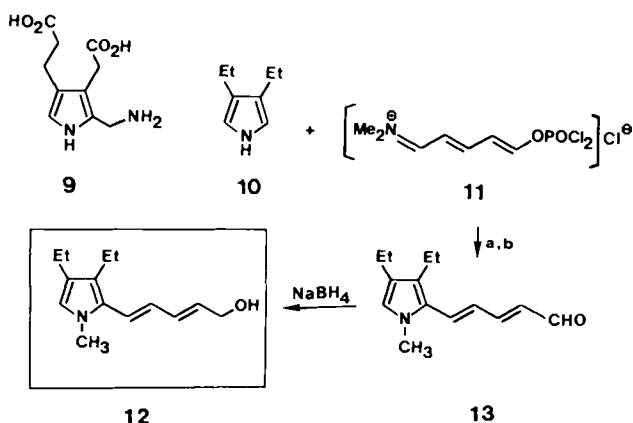


- | | |
|-----------------------|---|
| 1, n = 0 [18]Annulene | 5, n, m = 0 [18]Porphyrin |
| 2, n = 1 [22]Annulene | 6, n = 1, m = 0 [22]Porphyrin-[1.3.1.3] |
| 3, n = 2 [26]Annulene | 7, n, m = 1 [26]Porphyrin-[3.3.3.3] |
| 4, n = 4 [34]Annulene | 8, n, m = 2 [34]Porphyrin-[5.5.5.5] |

Schema 1. Strukturen bisher bekannter (oberhalb der gestrichelten Linien) und noch unbekannter diatroper Annulene 1–4 sowie entsprechender vinyloger Porphyrine 5–8 [5].

Wir berichten nun über die Synthese eines *acht*fach vinylog aufgeweiteten Porphyrins 17 mit einem cyclisch konjugierten 34π -Elektronensystem. Das Gerüst von 17, ein überbrücktes Diaza-Derivat des [34]Annulens 4, hat nach unserem Nomenklaturvorschlag^[5] die Bezeichnung [34]Porphyrin-[5.5.5.5].

Für die Entwicklung einer möglichst stufenarmen Synthese des [34]Porphyrins 17 folgten wir der Porphyrin-Biosynthese^[6] (Schema 2). Es ist bekannt^[4,7], daß Porphobilinogen 9, die biogenetische Vorstufe sämtlicher Porphyrin-Naturstoffe, sowie ähnliche 2-(Aminomethyl)- und 2-(Hydroxymethyl)pyrrole säurekatalysiert in vitro zu Porphyrinen kondensiert werden können.



Schema 2. Porphobilinogen 9 und Synthese des 5-Pyrryl-pentadienols 12. Reaktionsbedingungen: a) *N,N*-Dimethylamino-pentadienal/ POCl_3 , CH_2Cl_2 , -40°C , Schutzgas, 4 h, 44% Ausbeute. – b) NaH, wasserfreies Dimethylformamid, CH_3I , 20°C , 30 min, 87% Ausbeute; 13: $\text{Fp} = 55^\circ\text{C}$.

Diese *biomimetische Cyclotetramerisierung* eignete sich sogar zur Synthese sterisch hochgespannter *N,N',N'',N'''*-tetraalkylierter und *N,N'*-überbrückter Porphyrinogene und Porphyrine^[2b,4]. Obwohl derartige Kondensationen zu Porphyrinoiden führen, die man als Naturstoffe (noch?) nicht kennt, sind diese Reaktionen wegen enger Anlehnung an die Biosynthese definitionsgemäß^[8] als *biomimetisch* zu bezeichnen.