

Die Struktur von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ – ein neues Kapitel einer langen Geschichte

Martyn Poliakoff* und James J. Turner

In memoriam Ernst A. Koerner von Gustorf (1932–1975) und Jeremy K. Burdett (1947–1997)

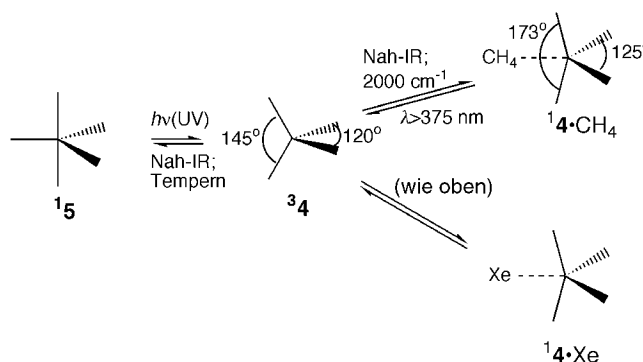
„It is of the highest importance in the art of detection to be able to recognize out of a number of facts which are incidental and which are vital.“
Aus „The Memoirs of Sherlock Holmes“

$[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ist ein koordinativ ungesättigtes Intermediat, das üblicherweise aus dem stabilen $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ gebildet wird und mit dem man sich schon seit über 30 Jahren befasst. Die kürzlich in der *Angewandten Chemie* erschienene Publikation von Zewail et al.^[1] stellt auf diesem Gebiet einen wichtigen Schritt nach vorn dar. Zusammen mit den beiden jüngst erschienenen Arbeiten von Fuss et al.^[2] sowie Harris et al.^[3] hat diese Publikation wichtige Erkenntnisse zu $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ geliefert. Aber es blieben auch einige Fragen ungeklärt, wie wir in diesem Beitrag erörtern wollen. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit haben wir die Diskussion in drei Abschnitte untergliedert: Im ersten beschreiben wir den Kenntnisstand vor 1990, im zweiten das, was seitdem entdeckt wurde,^[4] und im dritten geben wir einen Ausblick.

$[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ vor 1990

Die Struktur und einige Reaktionen von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ wurden erstmals 1973/1974 IR-spektroskopisch und durch Matrixisoliationsversuche aufgeklärt.^[5] Wir zeigten, dass bei der UV-Photolyse von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (**15**) in einer Tieftemperaturmatrix (ca. 10 K) $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ im Triplett-Grundzustand (**34**) entsteht (Schema 1; die für **34** angegebenen Winkel sind auf $\pm 3^\circ$ genaue Durchschnittswerte aus Messungen in verschiedenen Matrices).

Mit recht einfachen molekularorbitaltheoretischen Ansätzen legte Burdett^[6] als erster dar, dass der zu erwartende Grundzustand von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ tatsächlich ein Triplettzustand ($^3\text{B}_2$) mit C_{2v} -symmetrischer Struktur und C-Fe-C-Bindungswinkeln von 135° und 110° ist, was den experimentell erhaltenen Daten recht nahe kommt; der Singulettzustand **14** liegt energetisch etwas höher. In einer Neon- oder Argonmatrix

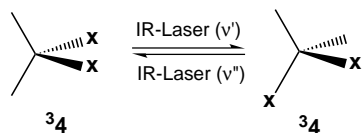


Schema 1. Photochemie von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ in Tieftemperaturmatrices.^[5] Siehe Text für Einzelheiten.

ist als einzige weitere Reaktion die bei Bestrahlung im Nah-IR-Bereich oder Temporn (Erwärmen) der Matrix eintretende Umkehrung des primären photochemischen Schrittes (d. h. $^3\mathbf{4} \rightarrow ^1\mathbf{5}$) zu verzeichnen. In Methan- und Xenonmatrices entstehen aus **34** bei Nah-IR- oder IR-Bestrahlung (2000 cm^{-1}) in einem Ein-Photonen-Prozess die Singulettspezies $^1\mathbf{4} \cdot \text{CH}_4$ bzw. $^1\mathbf{4} \cdot \text{Xe}$ (Schema 1; die Unsicherheiten in den Bindungswinkelangaben bei $^1\mathbf{4} \cdot \text{CH}_4$ betragen ca. $\pm 2^\circ$). „Nichtkomplexiertes“ $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ im Singulettzustand (**14**) wurde nicht nachgewiesen. Während die Aktivierungsenergien der Umwandlungen von **34** in $^1\mathbf{4} \cdot \text{CH}_4$ bzw. $^1\mathbf{4} \cdot \text{Xe}$ sehr klein sind, erfordern die Rückreaktionen $^1\mathbf{4} \cdot \text{CH}_4 \rightarrow ^3\mathbf{4}$ bzw. $^1\mathbf{4} \cdot \text{Xe} \rightarrow ^3\mathbf{4}$ eine Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda > 375\text{ nm}$). Wie man heute weiß, ist die Wechselwirkung zwischen Methan bzw. Xenon (aber nicht Neon oder Argon) und Singulett- $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ die Ursache für die im Vergleich zu **34** niedrigeren Energien von $^1\mathbf{4} \cdot \text{CH}_4$ und $^1\mathbf{4} \cdot \text{Xe}$. Die Energie der Wechselwirkung zwischen **34** und Methan oder Xenon ist vermutlich vernachlässigbar. (In seinem jüngsten Artikel betont Harris,^[3] dass es triftige theoretische Gründe gibt anzunehmen, dass die Wechselwirkung zwischen Alkanen und Metallcarbonylen im Triplettzustand energetisch unbedeutend sind, jedoch bei Metallkomponenten im Singulettzustand durchaus bedeutsam sein können.) Ebenso bemerkenswert ist der Umstand, dass in glasartig erstarrten Kohlenwasserstoffen bei 77 K (d. h. in dem Tieftemperaturbereich, wo man Alkane vermutlich gerade noch als Lösungsmittel ansehen kann) ausschließlich $^1\mathbf{4}$ -Alkan-Addukte gebildet wurden^[5] und daher kein **34** nachgewiesen werden konnte. Spätere Matrixisoliationsversu-

[*] Prof. M. Poliakoff, Prof. J. J. Turner
School of Chemistry
University of Nottingham
Nottingham, NG72RD (Großbritannien)
Fax: (+44) 115-951-3058
E-mail: Martyn.poliakoff@nottingham.ac.uk

che mit kontinuierlich durchstimmbaren IR-Lasern ergaben, dass $^3\mathbf{4}$ nach einem ungewöhnlichen Nicht-Berry-Pseudorotationsmechanismus isomerisieren kann, den man sich mit einer bisher einzigartigen Form des Jahn-Teller-Effektes erklärte.^[7] Dieser niederenergetische Vorgang ($< 2000\text{ cm}^{-1}$) ist in Schema 2 dargestellt, wobei X für einen ^{13}C -angereicherten Carbonylliganden steht.



Schema 2. Wellenlängenabhängige IR-Laser-Photoisomerisierung von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ in Tieftemperaturmatrices.^[7]

Mitte der 80er Jahre verlegte man das Experimentierfeld in die Gasphase, wo keine Lösungsmiteinflüsse zu befürchten waren. Weitz und Mitarbeiter^[8] führten Gasphasenexperimente mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ durch, wobei sie die UV-Laser-Blitzlichtphotolyse sowie schnelle zeitaufgelöste (time-resolved, TR) IR-Detektionsmethoden verwendeten. Unter diesen Bedingungen kann abhängig von der Wellenlänge des zur Photolyse eingesetzten Lichts mehr als eine CO-Gruppe abgespalten werden, wohingegen in kondensierter Phase im Wesentlichen nur eine CO-Einheit abgespalten wird. Diese Abhängigkeit von der Art der vorliegenden Phase lässt sich gut mit der Energieübertragung vom schwingungsangeregten Carbonylmolekül zum Solvens oder zur Matrix erklären. Der für die vorliegende Betrachtung wichtigste Befund war allerdings der, dass $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ anhand seiner $\nu(\text{CO})$ -IR-Banden nachgewiesen werden konnte, die denen von $^3\mathbf{4}$ in einer Neonmatrix sehr ähneln. Damit war bestätigt, dass die aus den IR-Spektren von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ in der Matrix abgeleitete Struktur des Triplettzustandes ($^3\mathbf{4}$) kein durch Matrixeffekte verursachtes Artefakt ist. Darüber hinaus deuteten die Gasphasenversuche darauf hin, dass die Reaktionen von $^3\mathbf{4}$ mit CO oder $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ recht langsam sind, wie für spin-verbotene Umsetzungen dieser Art zu erwarten.

Ebenso aufschlussreich ist es, einmal aufzulisten, was vor 1990 noch *nicht* bekannt war:

- 1) Durch Gasphasen-IR-Untersuchungen waren weder $^1\mathbf{4}$ noch Verbindungen vom Typ $^1\mathbf{4} \cdot \text{CH}_4$ oder $^1\mathbf{4} \cdot \text{Xe}$ nachgewiesen worden.
- 2) Der photochemische Reaktionsweg vom Grundzustand von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ($^1\mathbf{5}$) zum Grundzustand von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ($^3\mathbf{4}$) war unklar. Führte er nur über den Singulett- ($^1\mathbf{5} \rightarrow [^1\mathbf{5}]^* \rightarrow ^1\mathbf{4} \rightarrow ^3\mathbf{4}$) oder auch über den Triplettzustand ($^1\mathbf{5} \rightarrow [^1\mathbf{5}]^* \rightarrow [^3\mathbf{5}]^* \rightarrow ^3\mathbf{4}$) von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$?
- 3) Versuche zur IR-spektroskopischen Identifizierung von möglichen Zwischenprodukten bei der Blitzlichtphotolyse von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ in Lösung waren fehlgeschlagen.^[9a]
- 4) Die Energiedifferenz zwischen dem Triplett- ($^3\mathbf{4}$) und dem Singulettzustand ($^1\mathbf{4}$) war experimentell noch nicht bestimmt worden.
- 5) Es gab weder verlässliche Rechnungen zu den Strukturen von $^3\mathbf{4}$ und $^1\mathbf{4}$ sowie zur besagten Energiedifferenz noch Abschätzungen zu den Wechselwirkungsenergien zwischen $^1\mathbf{4}$ und Reaktionspartnern wie Xenon oder Methan.

$[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ seit 1990

In einem 1992 veröffentlichten Vortrag berichtete Grevels^[9b] über vorläufige Ergebnisse, die er durch Messungen der $\nu(\text{CO})$ -TR-IR-Spektren bei der Blitzlichtphotolyse (309 nm) von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ in CO-gesättigtem Cyclohexan erhalten hatte. Ein kurzlebiges Zwischenprodukt mit einem Spektrum, welches dem von $^1\mathbf{4} \cdot \text{CH}_4$ in einer Matrix stark ähnelt, wurde als $^1\mathbf{4} \cdot \text{Cyclohexan}$ identifiziert; es zerfiel innerhalb von ca. 10 μs . Ein Beleg für die Vorstufe $^3\mathbf{4}$ fand sich nicht, was bei der Zeitauflösung des Experiments von ca. 1 μs auch kaum verwundert.

1991/1992 griff Weitz^[10] die TR-IR-Experimente mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ in der Gasphase wieder auf, setzte aber anstelle eines nur auf diskrete Linien einstellbaren CO-Lasers nun kontinuierlich durchstimbare IR-Diodenlaser ein. Diese Untersuchungen lieferten einige verblüffende neue Daten über $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, seine Molekülfragmente und die Kinetik der Umsetzungen. Interessanterweise fußt ein gutes Stück der Interpretation bimolekularer Reaktionen wie $[\text{Fe}(\text{CO})_3] + [\text{Fe}(\text{CO})_5] \rightarrow [\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ auf früheren Versuchen zur Matrixisolation photochemischer Produkte von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$.^[11] Im Zusammenhang mit dem vorliegenden Artikel war aber die Entdeckung einer Bande bei 1975 cm^{-1} , welche Singulett- $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ($^1\mathbf{4}$) zuzuordnen ist, von größter Bedeutung. Dieser Befund wird von den Autoren nicht näher kommentiert. Die Lage dieser Bande ähnelt unter Berücksichtigung matrixbedingter Verschiebungen sehr der Lage des intensivsten Signals von $^1\mathbf{4} \cdot \text{CH}_4$ in festem Methan bei 20 K. Das chemische Verhalten von $^1\mathbf{4}$ beinhaltet sowohl Interkombination (intersystem crossing, ISC) zu $^3\mathbf{4}$ als auch die Reaktion mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ zu $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ in einem angeregten Zustand. Der ISC-Prozess durch Stöße mit dem als Puffergas verwendeten Argon war um den Faktor 40 langsamer als nach der Gaskinetik zu erwarten, während die Reaktion mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ schneller war – ihre Geschwindigkeit entspricht der Gaskinetik –, was den Spinzustand von Singulett- $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ($^1\mathbf{4}$) untermauerte. Die entsprechenden Reaktionen von Triplett- $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ($^3\mathbf{4}$) sind demgegenüber sehr langsam.^[8] Es überrascht daher nicht, dass $^1\mathbf{4}$ nur bei niedrigem Druck des Puffergases detektiert werden konnte; bei höherem Druck war der ISC-Prozess zu $^3\mathbf{4}$ zu schnell, um $^1\mathbf{4}$ mit der Zeitauflösung der Versuchsanordnung von mehreren Nanosekunden noch erfassen zu können. Damit bestätigen diese Versuche, dass es sich bei $^3\mathbf{4}$ um den Grundzustand handelt, oberhalb dessen ein niederenergetischer Singulettzustand ($^1\mathbf{4}$) liegt.

Bei einigen höchst eleganten Gasphasenuntersuchungen kombinierten Fuss et al.^[12] die UV-Laser-Anregung im Femtosekundenbereich mit der Flugzeitmassenspektrometrie. Sie schlugen vor, dass die Photolyse von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ bei 267 nm innerhalb ca. 30 fs über einen angeregten Singulettzustand ($[^1\mathbf{5}]^*$) zu $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ebenfalls in einem angeregten Singulettzustand ($^1\text{B}_2$) führt, welcher dann rasch, in ca. 50 fs, über den $^1\text{T}_2$ -Zustand zum niedrigstenergetischen Singulettzustand ($^1\text{A}_1$, $^1\mathbf{4}$) zerfällt. Dies entspricht der bereits erwähnten Singuletttroute. Die Jahn-Teller-Verzerrung des $^1\text{T}_2$ -Zustandes wurde entsprechend einer für $^3\mathbf{4}$ vorgeschlagenen Nicht-Berry-Pseudorotation modelliert (Schema 2).^[7] Ideal

wäre es gewesen, hätte man den Übergang des 1A_1 -Zustands zum Triplett-Grundzustand ($^14 \rightarrow ^34$) als ISC-Prozess in der Gasphase verfolgen können, aber diesmal war die Zeitauflösung (< 500 ps) zu kurz; experimentell wurde die schnelle Abspaltung (3.3 ps) eines weiteren CO-Liganden aus 14 unter Bildung von vermutlich angeregtem $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ festgestellt (der Grundzustand von C_{3v} - $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ ist mit großer Sicherheit ein Triplettzustand (3A_2)).

Dieses Highlight wurde durch die jüngste Publikation zu $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ angeregt, in der Zewail und Mitarbeiter^[1] eine neue Versuchsanordnung zur ultraschnellen Elektronenbeugung verwendeten, bei der ein Femtosekunden-Laser zur Blitzlichtphotolyse und ein Elektronenbeugungsabbildungsverfahren kombiniert wurden, um die Struktur von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ direkt ermitteln zu können. Die Bestrahlung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ bei 620 nm führt in einem Zwei-Photonen-Prozess zur Photolyse, wobei die verwendete Energie so niedrig ist, dass die Fragmentierung (zur Energetik der Reaktionen siehe die Anmerkungen unten) auf 34 , 14 sowie $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ im 3A_2 -Grundzustand beschränkt bleibt. In einem experimentellen Krafttakt konnten sie die Struktur des primären Photolyseproduktes bestimmen und dem 1A_1 -Zustand von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (14) zuordnen (Abbildung 1).

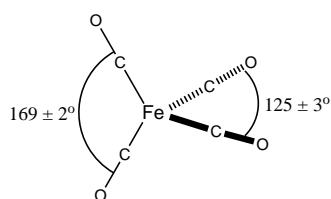


Abbildung 1. Durch Elektronenbeugungsmessungen ermittelte Struktur von Singulett- $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (1A_1 , 14).^[1] Bindungslängen [Å] der beiden CO-Gruppen im Winkel von 169° : Fe-C 1.81(3), C-O 1.14(5); Bindungslängen [Å] der beiden CO-Gruppen im Winkel von 125° : Fe-C 1.77(3), C-O 1.15. Man vergleiche die beiden C-Fe-C-Winkel (169° und 125°) mit denen von $^14 \cdot \text{CH}_4$ in der Matrix (Schema 1; 173° und 125°).

Damit ist die von Fuss et al.^[2] vorgeschlagene Singulett-route bestätigt. Zwar darf man weiterhin davon ausgehen, dass aus 14 durch einen ISC-Prozess 34 entsteht, aber das Triplett kann im Rahmen der Zeitskala (< 200 ps) dieser Versuche nicht nachgewiesen werden. Verblüffend an der Struktur von 14 ist, dass die C-Fe-C-Bindungswinkel unglaublich nahe an denjenigen liegen, welche man vor über 25 Jahren für $^14 \cdot \text{CH}_4$ erhalten hat,^[5] indem man die Winkel aus relativen IR-Intensitäten berechnete, die man, wie damals üblich, durch Ausschneiden der Absorptionsbanden aus einem Ausdruck des Spektrums und Wiegen der Papierstücke ermittelte!

Zewails Experiment legt den Schluss nahe, dass die Wechselwirkung zwischen 14 und dem Methan der Matrix zwar ausreicht, um das Addukt $^14 \cdot \text{CH}_4$ energetisch unterhalb von 14 anzusiedeln, sie die Geometrie des Singulett- $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Fragments aber kaum verändert. Damit sind diese neuesten Ergebnisse aus Gasphasenversuchen vollkommen in Einklang mit den Voraussagen, die man aufgrund der frühen Matrixexperimente gemacht hatte.

Wir wenden uns nun den jüngsten Versuchen in Lösung zu. Harris und Mitarbeiter wandten mit großem Erfolg die Pico- und Femtosekunden-TR-IR-Spektroskopie auf die Untersuchung von Primärprozessen in der metallorganischen Photochemie an. In ihrer aktuellen Publikation^[3] ging es um das Verhalten verschiedener Verbindungen einschließlich $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Die erhaltenen TR-IR-Daten deuten auf eine intermediäre Verbindung, die sich aus $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ innerhalb von 26 ps bildet und über 660 ps stabil ist. Dieses Intermediat wurde auch in einer HSiEt_3 -Lösung nachgewiesen, reagierte hierin aber innerhalb von ca. 1.2 ns zu $[\text{HFe}(\text{CO})_4(\text{SiEt}_3)]$. Die in Heptan gemessenen IR-Banden für diese Zwischenstufe (1965 und 1987 cm^{-1}) ähneln sehr denen von nichtkomplexiertem 34 in einer Methanmatrix (wohlgemerkt *nicht* $^14 \cdot \text{CH}_4$) bei 1966 sowie $1985/1992 \text{ cm}^{-1}$, und die Autoren gaben an, dass es sich bei dem Zwischenprodukt sehr wahrscheinlich um $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ im 3B_2 -Grundzustand handelt. Damit stellt sich die Frage: Wo ist das Lösungsmitteladdukt $^14 \cdot \text{Solvens}$ zu finden?

Wenn die Ergebnisse von Fuss und Zewail aus Gasphasenmessungen auf die ersten Reaktionsschritte in Lösung zutreffen, dann gibt es wohl nur eine Erklärung: Zwar entsteht tatsächlich zunächst 14 , aber in Lösung ist der ISC-Prozess so schnell, dass nur 34 nachgewiesen werden kann. „Heiße“ Moleküle geben ohnehin „verschmierte“ IR-Spektren, bevor die Relaxation zum äquilibrierten Solvatationszustand eintritt; dieser Vorgang dauert bei Metallcarbonylen in Kohlenwasserstoffen viele Picosekunden.^[12] Demnach könnte das primär anfallende 14 dem spektroskopischen Nachweis entgehen, weil es dafür zu „heiß“ ist und rasch zu 34 reagiert; unter Umständen ist es sogar zu „heiß“, um durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel in Form eines „heißen“ Solvensaddukts $^14 \cdot \text{Solvens}$ stabilisiert werden zu können. Eine andere Erklärung wäre, dass anders als in der Gasphase in Lösung vorzugsweise eine Triplettroute beschritten wird. Berücksichtigt man das Verhalten von $^14 \cdot \text{Xe}$ und $^14 \cdot \text{CH}_4$ in der jeweiligen Matrix sowie den Umstand, dass in glasartig erstarrten Kohlenwasserstoffen nur $^14 \cdot \text{Alkan-Addukte}$ nachgewiesen wurden^[5] und $^14 \cdot \text{Cyclohexan}$ in Lösung bei Raumtemperatur erst nach Mikrosekunden detektiert werden kann,^[9b] ist zu erwarten, dass die Umwandlung von 34 in *n*-Heptan zu $^14 \cdot \text{Heptan}$ einen längeren Zeitraum beansprucht. Diese Umwandlung findet allerdings nicht innerhalb einer Nanosekunde statt, der zeitlichen Obergrenze, die von Harris' Apparatur noch erfasst wird. Es scheint daher lohnenswert, im Zeitfenster zwischen 1 ns und 1 μs nach dem Addukt $^14 \cdot \text{Heptan}$ zu suchen.^[13]

Harris' Beweis für die Existenz von 34 in Lösung ist in Einklang mit eleganten, aber durch und durch konventionellen Bestimmungen der Quantenausbeute der Photoreaktionen von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ mit Phosphiten^[9b] und Phosphanen^[14] (hier mit L abgekürzt): Bei einem zwecks Unterdrückung der Konkurrenzreaktion zwischen $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ hoch angesetzten Verhältnis von L zu $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ entstehen bei der Photolyse die beide Primärprodukte $^1[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}]$ und $^1[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2]$. Dies ist recht überraschend, zumal $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2]$ in Lösung nur durch einen Ein-Photonen-Mechanismus entstehen kann. Mit anderen Worten: Eine schrittweise Photolyse von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und anschließend $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}]$

erfolgt hier nicht. Alle bislang vorgeschlagenen Mechanismen^[2, 9b, 14] sehen eine Beteiligung von ³**4** vor, unterscheiden sich aber darin, welche anderen Intermediate wie ¹[Fe(CO)₄] (¹**4**), ¹[Fe(CO)₄] · Solvens (¹**4** · Solvens), ¹[Fe(CO)₃L] · Solvens, ³[Fe(CO)₄L], ³[Fe(CO)₃L] und ³[Fe(CO)₃L₂] auftreten. Neuesten Picosekunden-TR-IR-Untersuchungen^[13] in reinem Triethylphosphan zufolge entsteht zwar ³[Fe(CO)₃L], nicht aber ³[Fe(CO)₄L]. Zweifelsohne sind wir von der Aufklärung des Reaktionsmechanismus noch ein gutes Stück entfernt.

[Fe(CO)₄] – der nächste Schritt?

Wo stehen wir heute? Zunächst einmal haben wir hier die inzwischen auf hohem Niveau durchgeführten Rechnungen sowie die Ergebnisse von Gasphasenversuchen zur Bestimmung der verschiedenen Dissoziationsenergien nahezu völlig außer Acht gelassen, denn die Resultate stimmen keineswegs immer überein!^[15] Zwar besteht allgemeines Einvernehmen darüber, dass sowohl ³**4** als auch ¹**4** eine C_{2v}-Struktur aufweisen, doch die berechneten Bindungslängen und -winkel streuen abhängig von den jeweiligen Einzelheiten der Rechnungen über einen weiten Bereich. Auch ist man sich darüber einig, dass ¹**4** energiereicher ist als ³**4**, doch für den Energieunterschied wurden so unterschiedliche Werte wie 0.7 und 20 kcal mol⁻¹ ermittelt. Was also sähen wir als Experimentalwissenschaftler gerne als Nächstes? Drei Aufgaben stehen noch an: die zuverlässige Bestimmung der Struktur von ³**4** in der Gasphase mit einer weniger abenteuerlichen Methode wie z. B. Zewails Elektronenbeugungstechnik, der eindeutige Nachweis von ¹**4** in einem „nichtkomplexierenden“ Lösungsmittel und schließlich die egal nach welcher Methode durchzuführende Messung der Energiedifferenz zwischen ¹**4** und ³**4**. Wir sehen der Publikation entsprechender Ergebnisse mit Spannung entgegen!

[1] H. Ihee, J. Cao, A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1580–1583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1532–1536.

- [2] S. A. Trushin, W. Fuss, K. L. Kompa, W. E. Schmid, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1997–2006.
- [3] P. T. Snee, C. K. Payne, K. T. Kotz, H. Yang, C. B. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2255–2264.
- [4] Übersicht über die Arbeiten bis 1999: N. Leadbeater, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 35–70.
- [5] M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1351–1357; M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2276–2285; T. J. Barton, R. Grinter, A. J. Thomson, B. Davies, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 841–842; Übersicht: M. Poliakoff, E. Weitz, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 408–414.
- [6] J. K. Burdett, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1974**, *70*, 1599–1613; weitere Arbeiten vor 1990: M. Elian, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1058–1076; C. Daniel, M. Bernard, A. Dedieu, R. Wiest, A. Veillard, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4805–4811.
- [7] B. Davies, A. McNeish, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7573–7579; M. Poliakoff, A. Ceulemans, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 50–54.
- [8] A. J. Ouderkirk, P. Werner, N. L. Schultz, E. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3354–3355; T. A. Seder, A. J. Ouderkirk, E. Weitz, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 1977–1986.
- [9] a) Die kurzlebige Spezies [Fe(CO)₄] · C₆D₆ wurde allerdings identifiziert: S. P. Church, F.-W. Grevels, H. Hermann, J. M. Kelly, W. E. Klotzbücher, K. Schaffner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 594–596; b) F.-W. Grevels in *Photoprocesses in Transition Metal Complexes, Biosystems and Other Molecules. Experiment and Theory* (Hrsg.: E. Kochanski), Kluwer, Dordrecht, **1992**, S. 141–171.
- [10] R. J. Ryther, E. Weitz, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9841–9852; R. J. Ryther, E. Weitz, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2561–2567.
- [11] M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2403–2410; S. C. Fletcher, M. Poliakoff, J. J. Turner, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3597–3604.
- [12] E. J. Heilweil, R. R. Cavanagh, J. C. Stephenson, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *134*, 181–188; S. M. Arrivo, T. P. Dougherty, W. Tandy Grubbs, E. J. Heilweil, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *235*, 247–254.
- [13] P. T. Snee, C. B. Harris, persönliche Mitteilung.
- [14] S. K. Nayak, T. J. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6391–6397; S. K. Nayak, G. J. Farrell, T. J. Burke, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2236–2242.
- [15] Zur Diskussion dieser Werte siehe Lit. [1–3] sowie O. Gonzalez-Blanco, U. Branchadell, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 778–783. Den in Lit. [3] beschriebenen Rechnungen zufolge beträgt die Energie für die Wechselwirkung zwischen ¹**4** und C₂H₆ interessanterweise ca. 7 kcal mol⁻¹ und der Energieunterschied zwischen ¹**4** und ³**4** ca. 6 kcal mol⁻¹. Auf der Grundlage dieser Werte haben das lösungsmittelstabilisierte Singulett-[Fe(CO)₄] (¹**4** · Solvens) und das Grundzustands-triplett [Fe(CO)₄] (³**4**) ungefähr die gleiche Energie.