

Photochemische Synthese von Eisencarbonylclustern*

Von

M.-J. Jun und F.-J. Müller

BASF/Ludwigshafen a. Rh.

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 27. März 1972)

Photochemical Synthesis of Iron-Carbonyl Clusters

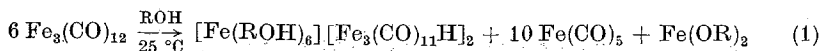
The UV-spectroscopic analyses of the spectra of aqueous-ethanolic solutions of pentacarbonyl iron during irradiation show the appearance of the ion of hydrogen-undecacarbonyl-tri-ferrate $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$. From tetraarylphosphonium bromides and pentacarbonyl iron in ethanolic salts of the type $[\text{PR}_4]^+[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ were prepared photochemically within the temperature of 10–15 °C. The X-ray photoelectron spectra (ESCA-spectra) of the cluster $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ contains two maxima of emission from the L_{III} -level ($2p_{3/2}$) of iron. The appearance of these maxima confirm the existence of two chemically different kind of iron atoms in the Fe_3 -unit of these clusters. A fact, which is known from X-ray analysis and Mößbauer spectroscopy.

Die UV-spektroskopische Analyse der Spektren wäßrig-äthanol. Lösungen von Pentacarbonyleisen während der Bestrahlung zeigt das Auftreten des Ions Hydrogen-undecacarbonyl-triferrat $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$. Aus Tetraarylphosphoniumbromiden und Pentacarbonyleisen in Äthanol können bei 10–15 °C photochemisch Salze des Typs $[\text{PR}_4]^+[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ hergestellt werden. Die Röntgenphotoelektronenspektren (ESCA-Spektren) des Eisenclusters $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ enthalten für das L_{III} -Niveau ($2p_{3/2}$) des Eisens zwei Emissionsmaxima, deren Auftreten im Einklang steht mit dem aus den Röntgenstrukturanalysen und Mößbauerspektren abzuleitenden Vorhandensein zweier chemisch nicht äquivalenter Arten von Eisenatomen in diesen Fe_3 -Einheiten.

Pentacarbonyleisen bildet in wäßrig-alkalischem Milieu ein breites Spektrum von anionischen ein- und mehrkernigen Eisencarbonyl- und Eisencarbonylwasserstoff-Komplexen, die in Abhängigkeit von der Basizität der Lösung miteinander in wechselseitiger Beziehung stehen¹.

* Herrn Prof. Dr. F. A. Singer zum 65. Geburtstag gewidmet.

Enneacarbonyldieisen und Dodecacarbonyltriseisen reagieren je nach den Reaktionsbedingungen mit harten Basen, wie z. B. Alkoholen, zu ionischen Eisencarbonylclustern aus dieser Reihe der Folgeprodukte der Basenreaktion des Pentacarbonyleisens^{2, 3} (Gl. 1).



In Abwesenheit von Basen geht unter der Einwirkung von Licht Pentacarbonyleisen in die ungeladenen zwei- oder dreikernigen Eisencarbonyl über, wobei sich Dodecacarbonyltriseisen nur dann zu bilden scheint, wenn die Temperatur über 40 °C liegt, also eine thermische Folgereaktion⁴ vorliegt.

Einkernige Eisencarbonylate $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{J}, \text{CNS}, \text{CN}, \text{SnCl}_3, \text{GeCl}_3$) entstehen bei photochemischer Umsetzung von Pentacarbonyleisen mit den entsprechenden Salzen⁵⁻⁷.

Mehrkernige Carbonylferrate, wie $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-9}$, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-8}$ und $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-9}$ lassen sich photochemisch herstellen bei Umsetzungen von Pentacarbonyleisen mit Basen bei erhöhter Temperatur.

Wird Pentacarbonyleisen in siedendem, wasserfreiem Methanol bestrahlt, so kann man tiefrote Substanzen, deren Zusammensetzung als $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{OH}$ und $(\text{FeCO} \cdot \text{OCH}_3\text{OH})_n$ angegeben wurde^{10, 11}, isolieren.

Nach dem bisherigen Stand des Wissens können also neutrale und ionische clusterartige Eisencarbonylkomplexe entweder in basischem Milieu oder durch Photoreaktionen in Gegenwart von Basen aus Pentacarbonyleisen synthetisiert werden.

Bestrahlt man Pentacarbonyleisen bei 10–15 °C in wasserhaltigem oder wasserfreiem Äthanol, so nimmt die Lösung anfangs eine rote Farbe an, die sich bei fortdauernder Lichteinwirkung bis zur Undurchsichtigkeit der Lösung vertieft. Das UV-Spektrum einer äthanolischen Lösung von Pentacarbonyleisen zeigt nach kurzer, intensiver Lichteinwirkung (Blitzlichtphotolyse)¹² eine deutliche Zunahme der Absorption bei 545 m μ , die relativ schnell in der Dunkelheit zurückgeht.

Aus der Reihe bekannter anionischer Eisencarbonyl- und Eisencarbonylwasserstoff-Cluster absorbiert das Hydrogen-undecacarbonyltriferrat $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ in wäßrig-alkalischer Lösung bei 540 m μ , während alle anderen neutralen oder anionischen Eisencarbonylclusterverbindungen bei anderen Wellenlängen Maxima der Absorption besitzen¹³. Wird die photochemische Reaktion des Pentacarbonyleisens mit Alkohol in Gegenwart einer Säure, wie z. B. Essigsäure, durchgeführt, so tritt nach etwa dreistündiger Bestrahlungsdauer ein Maximum der Absorption bei 605 m μ auf. Dodecacarbonyltriseisen zeigt bei der gleichen Wellenlänge ein Maximum der Absorption (Abb. 1).

Aus diesen UV-spektroskopischen Befunden ist zu schließen, daß es möglich ist, $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-$ gezielt photochemisch herzustellen und daß sich bei geeigneten Reaktionsbedingungen auch Dodecacarbonyltriseisen

bei tieferen Temperaturen als 40 °C photochemisch aus Pentacarbonyl-eisen bildet.

Das Auftreten des $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ bei Bestrahlung einer sauren, alkoholischen Lösung von Pentacarbonyleisen steht in Einklang mit der konventionellen Synthese dieses Clusters^{14, 15} aus $\text{HF}_3(\text{CO})_{11}^-$ und Säuren.

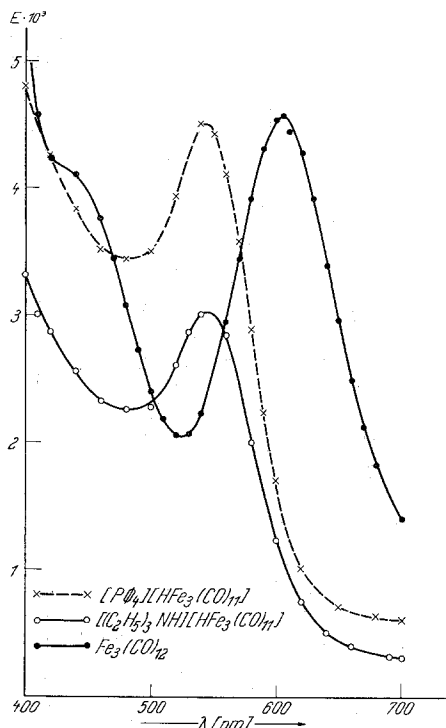
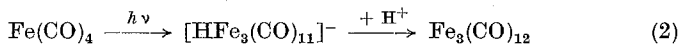


Abb. 1. UV-Spektren von Dodecacarbonyltriseisen, Triäthylammonium- und Tetraphenylphosphonium-hydrogendodecacarbonyl-triferrat in Äthanol; ϵ : Molarer Extinktionskoeffizient, ϕ : C_6H_5

Nach den vorläufigen Ergebnissen scheint folgende Reaktion zwischen Pentacarbonyleisen und Äthanol bei 10–15 °C abzulaufen:



Das durch Bestrahlung gebildete Hydrogen-undecacarbonyltriferrat läßt sich in Gegenwart von Tetraarylphosphoniumkationen abfangen.

Bestrahlt man nämlich Lösungen von Pentacarbonyleisen in wäßrigem Äthylalkohol in Gegenwart von Tetraarylphosphoniumbromiden bei 10–15 °C, so können rote, kristalline Stoffe isoliert werden, deren äthanolische Lösungen Leitfähigkeit besitzen. Sie zeigen unabhängig

vom gewählten Phosphoniumsalz im Bereich der Metall—C—O-Valenzschwingungen identische Spektren, die dem IR-Spektrum des Triäthylammonium-hydrogen-undecacarbonyl-triferrats gleichen (Abb. 2 und 3).

Das UV-Spektrum der äthanolischen Lösung dieser Substanzen gleicht dem des Triäthylammoniumsalzes (Abb. 1).

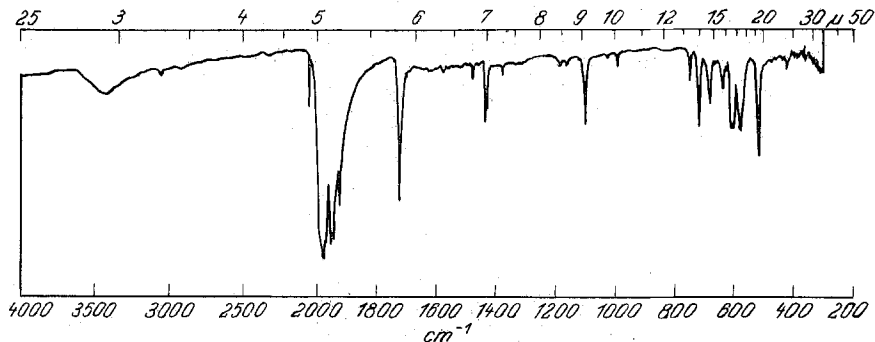


Abb. 2. IR-Spektrum von $[P(C_6H_5)_4]^+[HFe_3(CO)_{11}]^-$

Leitet man HCl-Gas in die roten ätherischen Lösungen dieser Umsetzungsprodukte, so erfolgt Farbumschlag von rot nach grün und man kann Dodecacarbonyltri Eisen isolieren. Der oxidative Abbau der Substanzen ergibt ein Verhältnis von Eisen zu Kohlenmonoxid von 3 : 11.

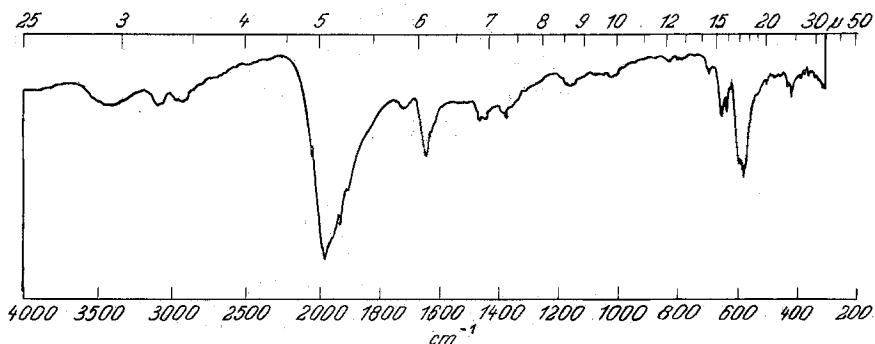


Abb. 3. IR-Spektrum von $[N(C_2H_5)_3H]^+[HFe_3(CO)_{11}]^-$

Produkte, die mit den bei der photochemischen Umsetzung von Pentacarbonyl Eisen in Äthanol in Gegenwart von Tetraarylphosphoniumbromiden gebildeten identisch sind, erhielt man durch Abfangen des $[HFe_3(CO)_{11}]^-$, das nach Gl. (1) aus $Fe_3(CO)_{12}$ und Äthanol bei Raumtemperatur entstand, mit denselben Phosphorkationen. Die gleichen Endprodukte konnten bei Verwendung von Enneacarbonyl Eisen isoliert werden.

Von Tetraphenylphosphonium- und Triäthylammonium-hydrogenundecacarbonyl-tri-ferrat wurden Röntgenphotoelektronenspektren (ESCA-Spektren) aufgenommen. Da sich im ESCA-Spektrum von den Atomorbitalen des Eisens das $2p_{3/2}$ -Niveau durch größte Intensität und geringste Linienbreite auszeichnet^{16, 17}, gibt Abb. 4 die Photoelektronenspektren für diese Niveaus des Eisens in beiden Komplexen wieder. Aus dem gleichen Erscheinungsbild und der gleichen Lage der Emissionsmaxima für das Tetraphenylphosphonium- und das nach bekannten Methoden¹⁸ hergestellte Triäthylammoniumsalz wird die vorgeschlagene Zusammensetzung der ersteren Verbindung zusätzlich bestätigt (Tab. 1).

Tabelle 1. Bindungsenergien (BE) im L_{III} -Niveau ($2p_{3/2}$) des Eisens in dreikernigen Eisencarbonylclustern, bezogen auf Kohlenstoff $1s$ - $BE = 284$ eV; Meßfehler $\pm 0,3$ eV

Verbindung	BE (eV)	
$[N(C_2H_5)_3H]^+ [HFe_3(CO)_{11}]^-$	707,9	710,9
$[P(C_6H_5)_4]^+ [HFe_3(CO)_{11}]^-$	707,7	710,5
$Na_2Fe(CN)_5NO$		710,2
$Fe_{elementar}$		710 ²²

Aus der Größe der Bindungsenergie der Elektronen in den Orbitalen eines Atoms lassen sich Rückschlüsse ziehen auf die Ladung, die das Atom trägt. Mit wachsender positiver Ladung wird sich auch die Bindungsenergie der Elektronen in den einzelnen Atomorbitalen vergrößern. Falls Atome desselben Elementes, aber verschiedener Ladung, in einer Verbindung vorliegen, werden im ESCA-Spektrum für ein bestimmtes Niveau unterschiedliche Emissionsmaxima in dem Rahmen des Auflösungsvermögens der benutzten Meßapparatur zu beobachten sein.

Analysiert man unter diesen Aspekten die ESCA-Spektren für das Hydrogenundeca-carbonyltriferrat, so findet man die aus den Röntgenstrukturen¹⁹ und Mößbauerspektren¹ bekannte Tatsache, daß in beiden Spezies zwei verschiedene Arten von Eisenatomen vorliegen müssen, voll bestätigt.

Im Gegensatz zum Eisen im Nitroprussidnatrium, das für die Photoelektronenspektroskopie als Eichsubstanz an Stelle des absolut oxidfrei schwierig zu erhaltenden Eisens vorgeschlagen wurde¹⁶, sind die ESCA-Linien für das Eisen in dem Eisenclusterion $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ relativ breit (Halbwertsbreite etwa 5 eV). Solche Linienbreiten werden bei Eisenverbindungen gefunden, in denen das Eisen in high-spin-Konfiguration vorliegt¹⁶. Diese Konfiguration ist bei Eisen(0)-Komplexen des Typs 1 und 2 bzw. 3 unwahrscheinlich. Die beobachtete Linienbreite muß daher ihren Grund haben in der Überlagerung von Linien, die Eisenatomen unterschiedlicher Ladungsstufe zuzuordnen sind.

Liegen in einem Molekül Atome des gleichen Elementes in verschiedener Ladungsstufe vor, so spiegelt das Intensitätsverhältnis der ESCA-Linien die Häufigkeit der Atome unterschiedlicher Ladungsstufe wider²¹. Weiterführende Untersuchungen über die Intensitäten der ESCA-Linien von Eisenatomen unterschiedlicher Elektronendichte in Eisenclustern sind im Gange.

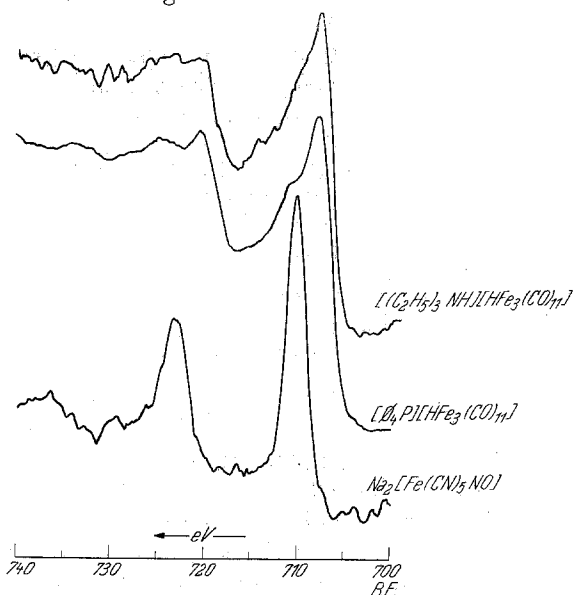


Abb. 4. Röntgen-Photoelektronenspektren des Eisen- $2p_{3/2}$ -Niveaus (rechter Teil) und des Eisen- $2p_{1/2}$ -Niveaus (linker Teil) von $[N(C_2H_5)_3H][HFe_3(CO)_{11}]$ – $[P\phi_4]^+[HFe_3(CO)_{11}]^-$ und $Na_2[Fe(CN)_5NO]$. Angabe der Bindungsenergie BE in eV, bezogen auf $C-1s = 284$ eV

Wir danken Herrn Dr. *W. Brügel*, BASF/Ludwigshafen, für die Aufnahme und die Diskussion der ESCA-Spektren; Herrn Dr. *N. v. Kutepov*, BASF/Ludwigshafen, sind wir für wertvolle Hinweise im Rahmen dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Für die Aufnahme von IR-Spektren wurde das Gerät 621 der Firma Perkin-Elmer benutzt. Zur Aufnahme der UV-Spektren diente das Gerät CARY 14 MS der Firma Beckman. Photoelektronenspektren wurden mit dem Gerät Varian V-IEE-15 aufgenommen.

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft in Argonatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel und das Pentacarbonylisen wurden unter Argon als Schutzgas vor der Verwendung frisch destilliert. Enneacarbonyl-eisen²³ und Dodecacarbonyltriseisen sowie die Phosphoniumbromide^{24, 25, 26} wurden nach in der Literatur angegebenen Methoden hergestellt. Zur

Belichtung wurde eine Tauchlampenapparatur²⁷ mit einem Philips Quecksilber-Hochdruckbrenner HPK 125 W verwendet. $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]^+[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ wurde nach bekannten Methoden hergestellt¹⁸.

Allgemeine Vorschriften

Photochemische Darstellung von $[\text{PR}_4][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ *Methode A*

Eine äthanol. Lösung von Phosphoniumbromid und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Molverhältnis von 1 : 5 wurde in einer Tauchlampenapparatur aus Solidexglas belichtet. Nach einer Belichtungsdauer von 5—10 Stdn. wurde die dunkelrote Reaktionslösung von dem in geringen Mengen entstandenen Niederschlag durch Filtration unter Argon getrennt. Das Filtrat wurde eingeeengt und mit Äther versetzt, wobei das nicht umgesetzte Phosphoniumsalz ausfiel. Nach Trennung vom Niederschlag und Einengung des dunkelroten Filtrates wurde es mit Petroläther (50—70°) versetzt. Die dabei ausgeschiedenen dunkelroten bis violetten Kristalle wurden abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeuten betragen je nach Reaktionsbedingungen und Art der Ausgangsstoffe 3—10%.

Thermische Herstellung von $[\text{PR}_4][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ *Methode B*

1. Aus Enneacarbonyldieisen. Das Reaktionsgemisch aus Phosphoniumbromid und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (Molverhältnis 1 : 3) wurde in 150 ml Äthanol im Dunkeln bei Zimmertemp. gerührt. Die Enneacarbonyldieisen-Suspension ging mit fortschreitendem Rühren dunkelrot in Lösung. Nach 70 bis 140 Stdn. wurden geringe Mengen eines graugrünen Rückstandes unter Argon abfiltriert, wobei das Filtrat durch Destillation eingeeengt und nicht umgesetztes Phosphoniumsalz mit Äther ausgefällt wurde. Nach Filtration

Tabelle 2. Analysen der nach Methode A, B oder C hergestellten Substanzen der Zusammensetzung $[\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4]^+[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$

		C	H	O	P	Fe	Me- thode
$\text{R}_1 = \text{CH}_3$ $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{O}_{11}\text{Fe}_3\text{P}$	ber. 47,79	2,54	23,34	4,11	22,22	
		gef. 46,94	3,05		3,83	21,87	A
		gef. 46,41	2,72		4,30	21,72	B
$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 =$ C_6H_5	$\text{C}_{35}\text{H}_{21}\text{O}_{11}\text{Fe}_3\text{P}$	ber. 51,52	2,59	21,57	3,79	20,53	
		gef. 51,2	2,90	21,71	3,54	20,68	A
		gef. 52,27	2,94		3,46	20,17	B
		gef. 51,60	3,00	21,30	3,67	20,09	C
$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 =$ $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_{39}\text{H}_{29}\text{O}_{11}\text{Fe}_3\text{P}$	ber. 52,09	2,79	21,20	3,73	20,18	
		gef. 51,84	3,03		3,65	20,13	A
		gef. 52,19	3,65		3,64	20,07	B
$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 =$ $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3(\text{p})$	$\text{C}_{39}\text{H}_{29}\text{O}_{11}\text{Fe}_3\text{P}$	ber. 52,09	2,79	21,20	3,73	20,18	
		gef. 52,56	3,21		3,74	20,10	A

und Einengung der Lösung wurde mit Petroläther die dunkelrote bis violette Komplex-Verbindung ausgefällt; Ausb. maximal 40%.

Methode C

2. Aus Dodecacarbonyltriseisen. 0,01 Mol Phosphoniumbromid und 0,01 Mol Dodecacarbonyltriseisen wurden in 100 ml Äthanol im Dunkeln 50—70 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die anfangs dunkelgrüne Lösung wurde allmählich dunkelrot; weitere Aufarbeitung wie unter Methode A; Ausb. 30—40%.

Tetramethylphosphoniumhydrogen-undecacarbonyltriferrat wurde spektroskopisch identifiziert.

Die UV-Spektren zeigen bei allen Komplex-Verbindungen ein Maximum bei 545 nm (siehe Abb. 1). Die IR-Spektren der Komplexe waren im Metall—CO-Bereich identisch (siehe Abb. 2).

Eine $0,8 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung von $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+ [\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ in absol. Äthanol besaß eine spezif. Leitfähigkeit $K = 3,8 \cdot 10^{-5}$ Siemens $\cdot \text{cm}^{-1}$.

Oxydativer Abbau²⁰ von $[\text{PR}_4][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$

407 mg Tetraphenylphosphoniumhydrogenundecacarbonyltriferrat (0,499 mMol) wurden in 20 ml Äthanol in einem Kolben, der mit einem Gasometer verbunden war, vorgelegt und mit 2,73 g (65 mMol) $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ in 60 ml Äthanol unter Rühren versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 5 Stdn. gerührt; dabei wurden 119 ml reduz. (5,31 mMol) Gas entwickelt, entsprechend 10,6 Mol pro Mol eingesetzter Komplexverbindung.

Literatur

- ¹ K. Farmery, M. Kilner, R. Greatrex und N. N. Greenwood, J. Chem. Soc. A **1969**, 2339.
- ² W. Hieber, W. Beck und G. Braun, Angew. Chem. **72**, 795 (1960).
- ³ W. Hieber und E. H. Schubert, Z. Allg. Anorg. Chem. **338**, 37 (1965).
- ⁴ E. Koerner von Gustorf und F. W. Grevéls, Fortschr. chem. Forsch. **13**, 366 (1969/70).
- ⁵ E. W. Abel, J. S. Butler und C. R. Jenkins, J. Organomet. Chem. **8**, 832 (1967).
- ⁶ J. K. Ruff, Inorg. Chem. **6**, 1502 (1967).
- ⁷ J. K. Ruff, Inorg. Chem. **8**, 86 (1969).
- ⁸ W. Hieber und N. Kahlen, Chem. Ber. **91**, 2234 (1958).
- ⁹ W. Hieber und A. Lipp, Chem. Ber. **92**, 2075 (1959).
- ¹⁰ H. Reihlen, A. Gruhl, G. von Heßling und O. Pfrengle, Ann. Chem. **482**, 161 (1930).
- ¹¹ W. Hieber und E. Becker, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1405 (1930).
- ¹² M.-J. Jun und F.-J. Müller, unpubliziert.
- ¹³ W. Hieber und H. Beutner, Z. Naturforsch. **17 b**, 211 (1962).
- ¹⁴ M. Heintzeler, BASF, DBP 928 044 (1955).
- ¹⁵ McFarlane und G. Wilkinson, Inorg. Synth. **VIII**, 181 (1966).
- ¹⁶ D. Leibfritz und W. Bremser, Chemiker-Ztg. **94**, 982 (1970).
- ¹⁷ D. Leibfritz, Angew. Chem. **84**, 156 (1972).
- ¹⁸ M. Heintzeler und N. v. Kutepow, BASF, DBP 948 058 (1952).
- ¹⁹ L. F. Dahl und J. F. Blount, Inorg. Chem. **4**, 1373 (1965).
- ²⁰ J. D. Holmes und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2531 (1963).

- ²¹ *C. Nordling*, *Angew. Chem.* **84**, 144 (1972).
- ²² *K. Siegbahn et al.*, ESCA, Almquist & Wiksell, Uppsala (1967).
- ²³ *G. Brauer*, *Handbuch d. präp. Chemie*, Bd. 2, 2. Aufl., Enke, Stuttgart (1962).
- ²⁴ *J. Dodonow und H. Medox*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **91**, 907 (1928).
- ²⁵ *H. H. Willard und L. R. Perkins*, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 737 (1948).
- ²⁶ *L. Horner, G. Mummenthey, H. Moser und P. Beck*, *Chem. Ber.* **99**, 2782 (1966).
- ²⁷ *G. O. Schenk*, *Dechema-Monographien* **24**, 105 (1955).