

Jörn Müller, Klaus Fenderl und Bernd Mertschenk

## Die Donor-Akzeptor-Eigenschaften des Liganden Trifluorosphin in Übergangsmetallkomplexen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München

(Eingegangen am 8. Dezember 1970)

Ionisierungspotentiale, Photoelektronenspektren und Massenspektren einer Reihe von Trifluorosphin-metall-Komplexen beweisen, daß  $\text{PF}_3$  in noch geringerem Maße als  $\text{CO}$  zur Ladungsübertragung auf das Zentralmetallatom befähigt und damit ein sehr starker Akzeptor ist. Es wird gezeigt, daß Ionisierungspotentiale von Komplexen in einfacherer Weise und eindeutiger Aufschluß über Donor-Akzeptor-Eigenschaften von Liganden  $L$  geben als  $\nu_{\text{CO}}$ -Frequenzen bzw.  $\nu_{\text{CO}}$ -Kraftkonstanten von Carbonyl-metall- $L$ -Verbindungen.

### The Donor-Acceptor Properties of the Trifluorophosphine Ligand in Transition Metal Complexes

Ionization potentials, photoelectron spectra, and mass spectra of a series of trifluorophosphine metal complexes prove that  $\text{PF}_3$  is capable of charge transfer to the central metal atom to a still smaller extent than  $\text{CO}$ , and is therefore a very powerful acceptor. It has been shown that ionization potentials of complexes give unambiguous information about the donor-acceptor-properties of ligands  $L$  in  $L$  metal carbonyl compounds in a simpler way than  $\nu_{\text{CO}}$  frequencies and  $\nu_{\text{CO}}$  force constants.

Die Natur der Metall-Ligand-Bindungen in einem Übergangsmetallkomplex wird wesentlich durch den Grad der Übertragung von Elektronendichte von den Liganden auf das Zentralatom bestimmt. Formal läßt sich die Elektronenübertragung in einen  $\sigma$ - oder Donor-Anteil, der die Elektronendichte am Zentralmetallatom vergrößert, und in einen entgegengerichteten  $\pi$ - oder Akzeptor-Anteil aufgliedern. Der allein meßbare resultierende Gesamteffekt äußert sich in der Energie der  $d$ -Elektronen am Metallatom; die relative Erhöhung der Elektronendichte am Zentralmetall kommt einer Anhebung der  $d$ -Energieniveaus und damit einer Erniedrigung des Ionisierungspotentials (I. P.) des Komplexes gleich, falls bei der Ionisation primär ein  $d$ -Elektron entfernt wird.

Über das Donor-Akzeptor-Vermögen des Liganden Trifluorosphin,  $\text{PF}_3$ , dessen Komplexe den entsprechenden Metallcarbonylen in vieler Hinsicht ähneln<sup>1)</sup>, herrschen unterschiedliche Ansichten. Aufgrund IR-spektroskopischer Befunde gelangte eine Reihe von Autoren zu dem Schluß, daß  $\text{PF}_3$  gegenüber  $\text{CO}$  die Elektronendichte am Zentralmetall erhöht<sup>2,3)</sup>, während andere Arbeiten zum entgegengesetzten Ergeb-

1) Th. Kruck, Angew. Chem. 79, 27 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 53 (1967).

2) W. D. Horrocks und R. C. Taylor, Inorg. Chem. 2, 723 (1963).

3) W. Strohmeier und F.-J. Müller, Chem. Ber. 100, 2812 (1967).

nis führten<sup>4,5</sup>). Durch Messung der Ionisierungspotentiale verschiedener Typen von edelgaskonfigurierten PF<sub>3</sub>-Komplexen haben wir nun versucht, die strittige Frage nach dem Donor-Akzeptor-Charakter dieses Liganden zu klären.

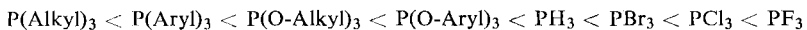
### Ergebnisse und Diskussion

Aus den massenspektroskopisch nach der Elektronenstoßmethode gewonnenen Meßergebnissen (Tab. 1) ist ersichtlich, daß der Ersatz von CO durch PF<sub>3</sub> in allen untersuchten Komplexen eine Erhöhung des I. P. nach sich zieht. Die Effekte bei zunehmender Substitution sind zwar bei den einzelnen Verbindungstypen unterschiedlich, deuten jedoch eindeutig in die gleiche Richtung. Danach muß dem PF<sub>3</sub>-Liganden eine stärker elektronenziehende Wirkung zuerkannt werden als dem CO-Molekül.

Tab. 1. Ionisierungspotentiale [eV] von PF<sub>3</sub>-Komplexen und Vergleichswerte

Verbindung	I. P.	Verbindung	I. P.	Verbindung	I. P.
(CO) <sub>5</sub> CrPF <sub>3</sub>	8.70	(CO) <sub>5</sub> CrPCl <sub>3</sub>	8.26	Cr(CO) <sub>6</sub>	8.20
(CO) <sub>4</sub> Cr(PF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8.85				
(CO) <sub>3</sub> Cr(PF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8.90				
CpMn(CO) <sub>2</sub> PF <sub>3</sub>	8.24	CpMn(CO) <sub>2</sub> PCl <sub>3</sub>	8.12	CpMn(CO) <sub>3</sub>	8.12
(CO) <sub>3</sub> Fe(PF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8.47			Fe(CO) <sub>5</sub>	7.96 <sup>6)</sup>
(CO) <sub>2</sub> Fe(PF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8.61				
(CO)Fe(PF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	8.62				
Fe(PF <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	8.83				
Ni(PF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	8.81			Ni(CO) <sub>4</sub>	8.28 <sup>6)</sup>
(Cp = π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )					

Wie wir aufgrund ähnlicher I. P.-Messungen bereits früher gezeigt haben, werden die Donor-Akzeptor-Eigenschaften von Phosphinliganden PX<sub>3</sub> stark durch die Elektronegativitäten der Gruppen X beeinflußt<sup>7)</sup>. Man kann folgende Reihe nach steigender elektronenziehender Wirkung der Liganden aufstellen:



In dieser Reihe wäre CO etwa an der Stelle von PCl<sub>3</sub> einzuordnen, wie die I. P.-Werte von (CO)<sub>5</sub>CrPCl<sub>3</sub> und CpMn(CO)<sub>2</sub>PCl<sub>3</sub> beweisen, die innerhalb der Fehlergrenze mit denen der Komplexe Cr(CO)<sub>6</sub> bzw. CpMn(CO)<sub>3</sub> übereinstimmen.

Einen Beweis dafür, daß unsere Voraussetzung zutrifft, daß also bei der Ionisation primär ein d-Elektron des Zentralatoms entfernt wird, liefert das Photoelektronenspektrum von Ni(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, das in der Abbild. dem des freien PF<sub>3</sub>-Liganden gegenübergestellt ist. Die Banden von PF<sub>3</sub> erscheinen relativ wenig verändert auch im Spektrum des Komplexes. Die Bande bei einem vertikalen I. P. von 12.28 eV, die dem freien Elektronenpaar am Phosphoratom entspricht, ist im Falle des Komplexes um ca. 0.8 eV nach höheren I. P.-Werten verschoben, da dieses Orbital durch die σ-Donor-Wechselwirkung mit dem Metallatom bindenden Charakter erhält. Die übrigen Banden des Liganden erfahren durch die Komplexbildung nur unwesentliche Verschiebungen.

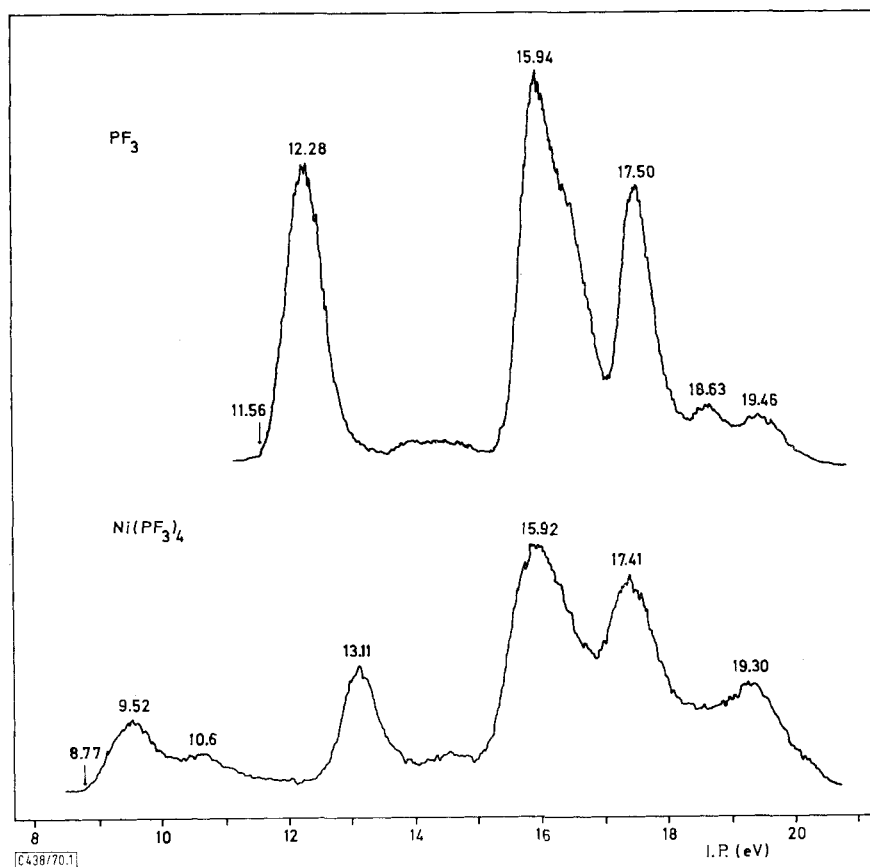
<sup>4)</sup> F. A. Cotton, Inorg. Chem. **3**, 702 (1964).

<sup>5)</sup> Th. Kruck und W. Lang, Chem. Ber. **98**, 3060 (1965).

<sup>6)</sup> D. R. Lloyd und E. W. Schlag, Inorg. Chem. **8**, 2544 (1969).

<sup>7)</sup> J. Müller und K. Fenderl, J. organomet. Chem. **19**, 123 (1969).

Von Interesse sind nun die Banden, die im Spektrum von  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  zusätzlich und in relativ weitem Abstand von der 13.11-eV-Bande bei niederen Ionisierungsenergien auftreten und die der Abspaltung von Metall-d-Elektronen entsprechen. Die  $d^{10}$ -Konfiguration des zentralen Nickelatoms geht unter dem Einfluß des starken, tetraedrischen Feldes der  $\text{PF}_3$ -Liganden in eine  $(e)^4(t_2)^6$ -Konfiguration über, wobei die e-Orbitale energetisch niedriger (höheres vertikales I. P. von 10,6 eV) liegen als die  $t_2$ -Orbitale (niedrigeres vertikales I. P. von 9,52 eV). Das Flächenverhältnis der beiden Banden entspricht mit ca. 3 : 2 dem Besetzungsverhältnis der  $t_2$ - und e-Orbitale, die Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta$  beträgt ca. 1,1 eV und ist damit größer als die Aufspaltung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , dessen Photoelektronenspektrum einen  $\Delta$ -Wert von 0,83 eV liefert<sup>6)</sup>.

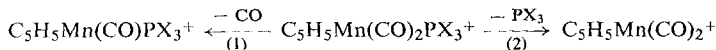


Photoelektronenspektren von  $\text{PF}_3$  und  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$

Das erste adiabatische I. P. von  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  ergibt sich aus dem Photoelektronenspektrum zu etwa 8,77 eV; die Übereinstimmung mit dem nach der Elektronenstoßmethode erhaltenen Wert (8,81 eV, Tab. 1) ist überraschend gut.

Die verbreitetste Methode zur Bestimmung des relativen Donor-Akzeptor-Verhaltens eines Liganden war bislang die Errechnung der  $\nu_{\text{CO}}$ -Kraftkonstanten von Metallverbindungen, die neben dem Liganden auch CO-Moleküle komplex gebunden enthalten. Die Kraftkonstanten wurden bevorzugt nach der Näherungsmethode von Cotton und Kraihanzel<sup>8)</sup> berechnet. Daß dieses grobe Verfahren insbesondere in solchen Fällen, bei denen der Ligand ausgeprägte Akzeptor-Eigenschaften hat, zu Fehlschlüssen Anlaß geben kann, zeigt folgendes Beispiel: Die  $\nu_{\text{CO}}$ -Kraftkonstante von Cyclopentadienyl-mangantricarbonyl, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>, beträgt 15.71 mdyn/Å, die von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>PF<sub>3</sub> dagegen nur 15.63 mdyn/Å (gemessen in n-Hexan, in Benzol ist der Wert für den PF<sub>3</sub>-Komplex mit 15.46 mdyn/Å noch niedriger). Danach wäre PF<sub>3</sub> im Widerspruch zu den Ergebnissen der Potentialmessungen weniger stark elektronenziehend als CO. Wir halten die Bestimmung von Ionisierungspotentialen von Komplexen für die sicherere, weil direktere Methode zur Ermittlung der relativen Donor-Akzeptor-Stärken von Liganden.

Ein Vergleich des massenspektroskopischen Fragmentierungsverhaltens von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>PX<sub>3</sub>-Komplexen zeigt bereits qualitativ die starke Abhängigkeit des Akzeptorvermögens der PX<sub>3</sub>-Liganden von den Substituenten X. Ausgehend vom Molekül-Ion können grundsätzlich zwei Eliminierungsreaktionen ablaufen:



Tab. 2. Fragment-Ionen-Intensitätsquotienten in den Massenspektren von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>PX<sub>3</sub>-Komplexen ( $I$  = Ionenintensität)

Komplex	I. P. [eV]	$\frac{I[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2^+]}{I[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{PX}_3^+]}$
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO) <sub>2</sub> PH <sub>3</sub>	7.28	0.000
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO) <sub>2</sub> PBr <sub>3</sub>	8.01	0.083
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO) <sub>2</sub> PCl <sub>3</sub>	8.12	0.138
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO) <sub>2</sub> PF <sub>3</sub>	8.24	0.300

Eine Konkurrenz der Prozesse (1) und (2) ist aber vor allem dann möglich, wenn der in (2) abgespaltene Ligand ein dem CO vergleichbarer Akzeptor ist. Starke Akzeptoren werden bevorzugt primär eliminiert, da die Metall→Ligand-Elektronenrückgabebindung unter dem Einfluß der vorwiegend am Zentralmetall lokalisierten positiven Ladung im Molekül-Ion wesentlich geschwächt wird. In Tab. 2 sind die Intensitätsverhältnisse der durch die Zerfallsreaktionen (1) und (2) gebildeten Fragment-Ionen für die Beispiele X = H, Br, Cl und F angeführt und den I. P.-Werten der Komplexe gegenübergestellt. In beiden Werteskalen zeigt sich der gleiche Gang. Der angegebene Intensitätsquotient stellt somit ebenfalls ein allerdings nur orientierendes Maß für die Donor-Akzeptor-Verhältnisse von Liganden dar.

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. R. Griebel für die Aufnahme der Photoelektronenspektren sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

<sup>8)</sup> F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

## Beschreibung der Versuche

Die Darstellung von  $Ni(PF_3)_4$ <sup>9)</sup> und den  $(CO)_nFe(PF_3)_{5-n}$ -Komplexen<sup>10)</sup> erfolgte nach Literaturangaben. Zur Synthese der  $(CO)_nCr(PF_3)_{6-n}$ -Verbindungen wurde eine Lösung von  $Cr(CO)_6$  in Tetrahydrofuran (THF) 30 Std. mit UV-Licht (Hg-Hochdrucklampe) bestrahlt und gleichzeitig  $PF_3$  durchgeleitet. Das Lösungsmittel wurde sodann langsam bei  $-65^\circ$  i. Hochvak. weitgehend abkondensiert. Aus dem verbleibenden Rückstand wurde bei  $-20^\circ$  eine Probe in den Gasvorratsbehälter des Massenspektrometers gedampft. Das Spektrum ergab das Vorliegen von vergleichbaren Mengen der Komplexe mit  $n = 5, 4$  und  $3$ , deren Ionisierungspotentiale ohne Schwierigkeiten nebeneinander gemessen werden konnten.

Der  $C_5H_5Mn(CO)_2PF_3$ -Komplex wurde hier erstmalig wie folgt rein dargestellt: Eine Lösung von 800 mg  $C_5H_5Mn(CO)_3$  in 100 ccm THF wurde unter Rühren 4 Std. mit UV-Licht bestrahlt. Dann wurde bei Raumtemperatur  $PF_3$  eingeleitet, bis die vom  $C_5H_5Mn(CO)_2$ -THF-Komplex herrührende rote Farbe nach Gelb umgeschlagen war. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand zweimal an Silicagel mit n-Hexan chromatographiert. Es hinterließ ein gelbes Produkt (400 mg), zu etwa gleichen Teilen aus  $C_5H_5Mn(CO)_3$  und  $C_5H_5Mn(CO)_2PF_3$  bestehend. Das Gemisch wurde in wenig Benzol gelöst und gaschromatographisch mit einer Siliconsäule bei  $170^\circ$  aufgetrennt; der noch vor  $C_5H_5Mn(CO)_3$  eluierte  $PF_3$ -Komplex wurde in Benzol aufgefangen. Zweimalige Umkristallisation aus n-Hexan unter Tiefkühlung lieferte blaßgelbe Kristalle vom Schmp.  $54^\circ$ .

$C_7H_5F_3MnO_2P$  (264.0) Ber. C 31.84 H 1.91

Gef. C 32.16 H 2.00 Mol.-Gew. 264 (massenspektroskop.)

Die Ionisierungspotentiale wurden mit einem Atlas-CH4-Massenspektrometer unter Verwendung der Elektronenstoß-Ionenquelle AN4 gemessen. Als Standard diente Xenon. Zur Auswertung wurde die Methode der extrapolierten Differenzen von Warren<sup>11)</sup> und das semilogarithmische Verfahren von Lossing<sup>12)</sup> herangezogen. Die erhaltenen Werte waren innerhalb einer Fehlergrenze von  $\pm 0.05$  eV reproduzierbar.

Die Photoelektronenspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-PS15-Gerät aufgenommen.

<sup>9)</sup> Th. Kruck und K. Baur, Chem. Ber. **98**, 3070 (1965).

<sup>10)</sup> R. J. Clark, Inorg. Chem. **3**, 1395 (1964).

<sup>11)</sup> J. W. Warren, Nature [London] **165**, 810 (1950).

<sup>12)</sup> F. P. Lossing, A. W. Tickner und W. A. Bryce, J. chem. Physics **19**, 1254 (1951).