

TETRACARBONYLWOLFRAM-KOMPLEXE MIT ZWEI UNTERSCHIEDLICHEN DONORLIGANDEN

II *. PHOTOCHEMISCHE LIGANDENSUBSTITUTION AN *trans*-BIS(PHOSPHIN)-KOMPLEXEN

WOLFDIETER A. SCHENK *

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 29. Mai 1979)

Summary

Tungsten(0) complexes *trans*-LL'W(CO)₄ (L ≠ L': i-Pr₃P, Ph₃P, (Me₂N)₃P, (i-PrO)₃P, (PhO)₃P) fall into two categories with respect to their photochemistry. Compounds of type A, which contain at least one strongly donating phosphine ligand, lose one of the axial phosphines upon irradiation. Of the two different phosphines, one is always lost preferentially, with the photochemical lability increasing in the series (Me₂N)₃P < (i-PrO)₃P < (PhO)₃P < Ph₃P. Compounds of type B, which contain weakly donating phosphine ligands only, lose one of the radial carbonyl groups upon irradiation. These results are explained in terms of ligand field theory and Vanquickenborne's labilisation model.

Zusammenfassung

Wolfram(0)-Komplexe *trans*-LL'W(CO)₄ (L ≠ L': i-Pr₃P, Ph₃P, (Me₂N)₃P, (i-PrO)₃P, (PhO)₃P) lassen sich bezüglich ihrer Photochemie in zwei Klassen einteilen. Verbindungen des Typs A, die wenigstens ein starkes Donorphosphin enthalten, verlieren bei Bestrahlung einen der axialen Phosphinliganden. Von den beiden unterschiedlichen Phosphinen wird stets eines bevorzugt abgegeben, die photochemische Labilität steigt an in der Reihe (Me₂N)₃P < i-Pr₃P < (i-PrO)₃P < (PhO)₃P < Ph₃P. Verbindungen des Typs B, die schwache Donorphosphine als Liganden enthalten, tauschen bei Bestrahlung eine der radialen CO-Gruppen aus. Diese Ergebnisse werden im Rahmen der Ligandenfeldtheorie und Vanquickenbornes Labilisierungsmodells erläutert.

* Teil I, siehe Ref. [1].

Einleitung

Das photochemische Verhalten substituierter Metallcarbonyl-Derivate des Chroms, Molybdäns und Wolframs gewinnt in jüngster Zeit zunehmend an Interesse. Amin- und Phosphin-Komplexe $LM(CO)_5$ tauschen bei Bestrahlung bevorzugt den Liganden L aus [2,3], im Widerspruch zu den Adamson'schen Regeln [4], nach denen aus der Achse des schwächsten Ligandenfeldes der stärkere Ligand, also die CO-Gruppe *trans* zu L abgespalten werden sollte. Der hohe π -Anteil an der Metall-Kohlenstoff-Bindung wurde für die unerwartete Stabilität der axialen CO-Gruppe verantwortlich gemacht [2]. Rückbindungseffekte spielen bei der Metall-Phosphor-Bindung in Phosphinkomplexen eine wesentlich geringere Rolle [5]. Es war daher von Interesse, das photochemische Verhalten von unsymmetrischen Komplexen *trans*- $LL'M(CO)_4$ zu untersuchen, um weitere Gesetzmässigkeiten der Photochemie von Metallcarbonyl-Komplexen aufzudecken. Von den symmetrischen Verbindungen *trans*- $(R_3P)_2M(CO)_4$ ($R = \text{Alkyl, Aryl, } M = \text{Cr, Mo, W}$) ist bekannt, dass sie bei Bestrahlung bevorzugt einen der beiden axialen Phosphinliganden abspalten [6].

Ergebnisse

Eine Reihe von *trans*-Komplexen des Wolframs $LL'W(CO)_4$ ($L \neq L'$: $i\text{-Pr}_3P$, Ph_3P , $(Me_2N)_3P$, $(i\text{-PrO})_3P$, $(PhO)_3P$) wurden in Acetonitril-Lösung mit dem Licht eines Quecksilber-Hochdruckbrenners bestrahlt. Der kurzwellige Anteil des Spektrums ($\lambda \leq 275 \text{ nm}$) wurde ausgefiltert, so dass eine Einstrahlung ausschliesslich in die bei 275–400 nm auftretenden mittelstarken Absorptions-

TABELLE 1

PHOTOCHEMISCHE LIGANDENSUBSTITUTIONSREAKTIONEN VON *trans*- $LL'W(CO)_4$ IN ACETONITRIL

Substanz Nr.	L	L'	Abgesp. Ligand	Anteil (%)
I	$i\text{-Pr}_3P$	Ph_3P	Ph_3P CO	90 10
II	$i\text{-Pr}_3P$	$(Me_2N)_3P$	$i\text{-Pr}_3P$ CO	100 —
III	$i\text{-Pr}_3P$	$(PhO)_3P$	$(PhO)_3P$ CO	75 25
IV	Ph_3P	$(Me_2N)_3P$	Ph_3P CO	100 —
V	Ph_3P	$(i\text{-PrO})_3P$	Ph_3P CO	65 35
VI	Ph_3P	$(PhO)_3P$	Ph_3P CO	35 65
VII	$(Me_2N)_3P$	$(i\text{-PrO})_3P$	— CO	— 100
VIII	$(Me_2N)_3P$	$(PhO)_3P$	$(PhO)_3P$ CO	25 75
IX	$(i\text{-PrO})_3P$	$(PhO)_3P$	— CO	— 100 ^a

^a Weitere Photolyse liefert *fac*- $[(i\text{-PrO})_3P](MeCN)_2W(CO)_3$.

banden dieser Komplexe erfolgte. Während der Bestrahlung wurden die Proben auf 0°C gehalten, unter diesen Bedingungen sind thermische Reaktionen vernachlässigbar langsam. Der Umsatz wurde infrarotspektroskopisch verfolgt, die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Zwei Trends gehen aus dieser Zusammenstellung deutlich hervor: Komplexe *trans*-LL'W(CO)₄ mit schwachen Donoren in beiden axialen Positionen spalten bei Bestrahlung bevorzugt einen der radialen CO-Liganden ab. Stärkere Donorliganden führen zu einer photochemischen Labilisierung der axialen Positionen, wobei von den axialen Liganden stets spezifisch nur einer abgespalten wird. Die Phosphinliganden lassen sich danach in eine Reihe steigender Abspaltungstendenz einordnen: (Me₂N)₃P < i-Pr₃P < (i-PrO)₃P < (PhO)₃P < Ph₃P.

Diskussion

Figur 1 zeigt das UV-Spektrum von *trans*-(i-Pr₃P)₂W(CO)₄, das in seiner Erscheinungsform typisch ist für mono- und *trans*-di-substituierte Derivate der Metall-VIIa-Hexacarbonyle. Die erste Bandengruppe um 350 nm ($\log \epsilon \cong 3.4$) wird allgemein *d-d*-Übergängen zugeordnet [7], das Auftreten verbotener CT-Übergänge in diesem Bereich wird ebenfalls vermutet [8]. Figur 2 zeigt das Korrelationsdiagramm für ein *d*⁶-System bei oktaedrischer bzw. tetragonaler Symmetrie mit schwachem axialen Feld [9]. Die relative Lage der Terme ergibt

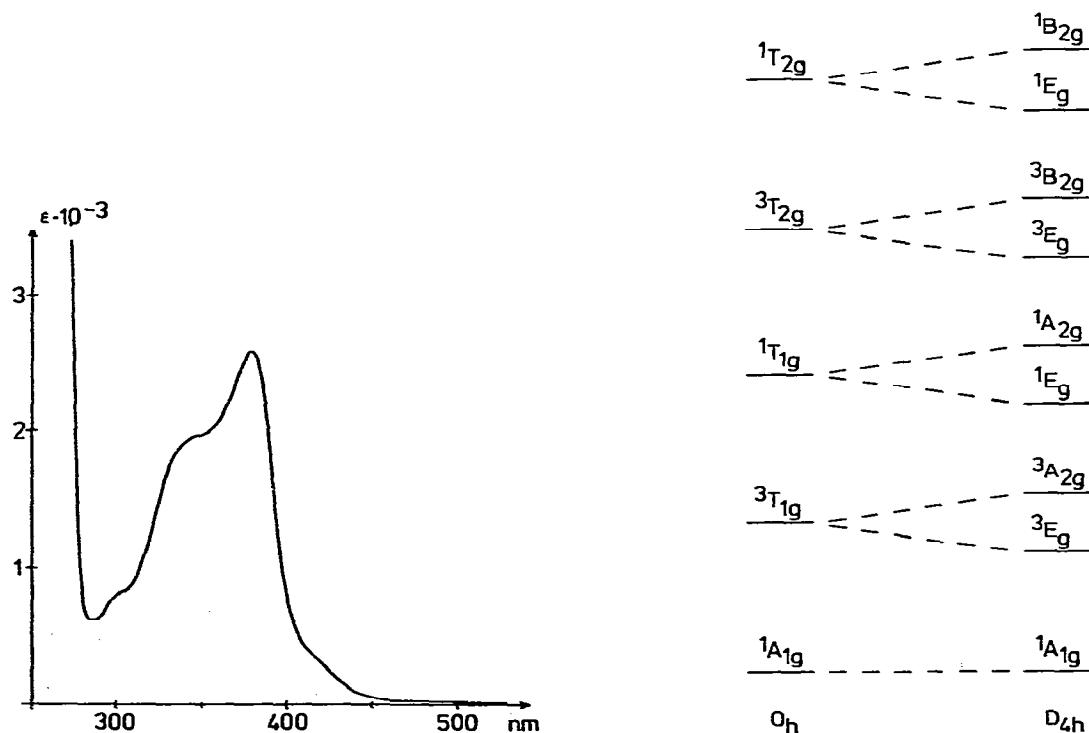


Fig. 1. UV-Spektrum von *trans*-(i-Pr₃P)₂W(CO)₄ (in THF).

Fig. 2. Korrelationsdiagramm für oktaedrische und tetragonale *d*⁶-Systeme.

sich für $W(\text{CO})_6$ aus den bekannten Ligandenfeldparametern [10], Fig. 2 wurde der Übersichtlichkeit halber jedoch nicht maßstäblich gezeichnet. Die für das photochemische Verhalten relevanten niedrigsten angeregten Singulett- bzw. Triplett-Zustände sind bei D_{4h} -Symmetrie und $10 Dq(ax) < 10 Dq(eq)$ jeweils $E_g (T_{1g})$. Die zugehörigen Wellenfunktionen (Gl.1,2) entsprechen der Anregung

$$\psi_2 = \frac{1}{2}\sqrt{3}(d_{xy}^2 d_{xz}^2 d_{yz}^1 d_{z^2}^1) + \frac{1}{2}(d_{xy}^2 d_{xz}^2 d_{yz}^1 d_{x^2-y^2}^1) \quad (1)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}\sqrt{3}(d_{xy}^2 d_{xz}^1 d_{yz}^2 d_{z^2}^1) + \frac{1}{2}(d_{xy}^2 d_{xz}^1 d_{yz}^2 d_{x^2-y^2}^1) \quad (2)$$

eines Elektrons aus dem höchsten besetzten Orbital (e_g) in ein Niveau, das in erster Näherung 75% d_{z^2} - und 25% $d_{x^2-y^2}$ -Charakter besitzt, also vorzugsweise in axialer Richtung antibindend ist. Durch Konfigurationswechselwirkung mit den höher liegenden $E_g (T_{2g})$ -Zuständen gleicher Multiplizität erhöht sich der d_{z^2} -Anteil noch, wenn das axiale Ligandenfeld schwächer ist als das equatoriale ($Dt > 0$), [9]. Im umgekehrten Fall ($Dt < 0$) sind die niedrigsten angeregten Zustände des tetragonalen Komplexes ${}^1A_{2g}$ bzw. ${}^3A_{2g}$, die einer Anregung eines Elektrons aus dem d_{xy} - in das $d_{x^2-y^2}$ -Niveau entsprechen (Gl. 3). In jedem Fall führt also die elektronische Anregung eines Komplexes $trans\text{-LL}'W(\text{CO})_4$ zur Ent-

$$\psi_4 = d_{xy}^1 d_{xz}^2 d_{yz}^2 d_{x^2-y^2}^1 \quad (3)$$

fernung eines Elektrons aus einem π -bindenden Orbital und damit zu einer geringfügigen Labilisierung der equatorialen CO-Gruppen. Sind L und L' im Mittel stärkere Liganden als CO, dann wird gleichzeitig das in der equatorialen Ebene *anti*-bindende $d_{x^2-y^2}$ -Niveau entweder direkt oder durch rasche strahlungslose Desaktivierung aus einem höheren Zustand besetzt. Im Einklang mit Adamson's Regeln beobachtet man dann ausschliesslich equatoriale Labilisierung. Die Bedingung $Dt < 0$, d.h. $Dq(ax) > Dq(eq)$ ist bei den Komplexen VII und IX offenbar erfüllt. Für den Fall des schwachen axialen Feldes ergibt sich analog eine vorzugsweise Labilisierung in axialer Richtung, wie sie bei den Komplexen I, II und IV beobachtet wird. Die Verbindungen III, V, VI und VIII bilden den fließenden Übergang zwischen diesen Grenzfällen.

Seit der Formulierung der Adamson'schen Regeln wurde wiederholt versucht, das Problem der axialen Labilisierung deduktiv zu lösen [9,11]. Zweifelslos am erfolgreichsten in dieser Hinsicht ist Vanquickenborne's Modell [11], das auf der Möglichkeit aufbaut, die Metall-Ligand-Bindung durch spektroskopisch bestimmbare σ - und π -Parameter zu beschreiben. Nach Vanquickenborne beträgt in einem tetragonalen d^6 -System mit $Dt > 0$ die Bindungsenergie für die beiden axialen Liganden L und L' im untersten angeregten Zustand ohne Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung:

$$I^*(M-L) = \frac{5}{4}\sigma - 3\pi \text{ bzw. } I^*(M-L') = \frac{5}{4}\sigma' - 3\pi' \quad (4)$$

Mit steigendem σ -Donorverhalten des Liganden L bzw. L' werden die σ -Inkrementen positiver, die π -Inkrementen nehmen mit steigendem π -Akzeptorvermögen des Liganden negativere Werte an. Sowohl hohes σ -Donorvermögen als auch hohes π -Akzeptorvermögen stabilisieren axiale Liganden im angeregten Zustand. Damit wird die eingangs erwähnte Stabilität der axialen CO-Gruppe in Amin-

komplexen $LM(CO)_5$, die Adamson's Regel widerspricht, verständlich.

Die σ - und π -Parameter für Phosphinliganden in Metallcarbonyl-Phosphin-Komplexen sind bisher nicht zugänglich, da die Absorptionen der $d-d$ -Übergänge dieser Komplexe vielfach von CT-Banden überdeckt werden. Anhand der CO-Valenzschwingungsfrequenzen isostruktureller Verbindungen lassen sich Phosphine aber nach ihrer Fähigkeit einordnen, Ladung auf das Metall zu übertragen. Danach ergibt sich für die hier eingesetzten Liganden die Reihenfolge [1]: $i\text{-Pr}_3\text{P} > (\text{Me}_2\text{N})_3\text{P} > \text{Ph}_3\text{P} > (i\text{-PrO})_3\text{P} > (\text{PhO})_3\text{P}$, wobei offen bleibt, ob diese Reihe auf abnehmendes σ -Donorvermögen, zunehmendes π -Akzeptorverhalten oder eine Kombination beider Effekte zurückzuführen ist. Aus einem Vergleich mit der Reihe der Photolabilität ergeben sich jedoch folgende Schlussfolgerungen: Von der offensichtlichen Sonderstellung des Triphenylphosphins abgesehen werden schwache Donorphosphine ($\text{P}(\text{OR})_3$) gegenüber starken Donorphosphinen (PR_3 , $\text{P}(\text{NR}_2)_3$) bevorzugt abgespalten. Im Zusammenhang mit Gl. 4 bedeutet dies, dass der σ -Bindungsanteil die Natur der Metall-Phosphor-Bindung in Phosphinkomplexen dominierend bestimmt. Ein evtl. vorhandenes π -Akzeptorvermögen der Phosphinliganden trägt demgegenüber nur in untergeordnetem Masse zur Bindung bei, kann aber z.B. für die geringere Labilität des Tris(dimethylamino)phosphins verglichen mit Triisopropylphosphin verantwortlich sein.

Für die unerwartete Labilität des Triphenylphosphins lässt sich vorerst keine befriedigende Erklärung geben. Die Qualifizierung dieses Liganden als extrem schwachen Donor widerspricht der bisherigen Erfahrung. Nicht auszuschließen ist, dass die Photolyse der Triphenylphosphinkomplexe nach einem anderen, für Metallcarbonyle untypischen Mechanismus verläuft. Dieses Problem wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Experimentelles

Lösungsmittel, Ausgangssubstanzen

Acetonitril wurde durch Schütteln mit P_4O_{10} wasserfrei gemacht und unter Stickstoff über eine 30 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert. Die *trans*-Bis(phosphin)-Komplexe wurden nach früher beschriebenen Verfahren dargestellt [1,12] und vor den photochemischen Versuchen erneut umkristallisiert.

Bestrahlungsversuche

In einem mit zwei Hähnen ausgestatteten Duranglas-Kolben wurden jeweils 5×10^{-5} mol *trans*-Komplex in 5 ml Acetonitril unter Stickstoff bei 0°C gelöst. Evtl. eingeschleppte Spuren von Sauerstoff wurden durch zweimaliges Evakuieren und Füllen mit Stickstoff entfernt. Die Bestrahlung erfolgte von aussen mit einem 125 W Quecksilber-Hochdruckbrenner (Philips HPK 125). Mit einem Kühlmantel aus Duranglas wurde der kurzwellige UV-Anteil ($\lambda \leq 275$ nm) sowie der IR-Anteil der abgegebenen Strahlung ausgefiltert. Die spektrale Strahlungsverteilung dieser Lichtquelle beträgt nach Angaben des Herstellers im relevanten Bereich von 275 bis 450 nm für die intensiveren Hg-Linien 302 nm 1.4 W, 313 nm 3.1 W, 366 nm 5.1 W, 405/408 nm 1.8 W, 436 nm 3.5 W. Während der Bestrahlung wurde die Reaktionslösung mit einem Eisbad auf 0°C gehalten.

Anhand des IR-Spektrums der Lösung wurde der Umsatz nach 5, 15, 30, 60 und 120 min Bestrahlung verfolgt. Die Identität und Konzentration des gebildeten *cis*-(MeCN)(L)W(CO)₄-Komplexes wurde durch Spektrenvergleich mit einer authentischen Probe [13] festgestellt, die unmittelbar vor oder nach dem Bestrahlungsversuch im gleichen Lösungsmittel vermessen worden war. Die bei einigen Versuchen beobachtete CO-Abspaltung ging aus dem Auftreten einer schwachen Bande bei 1950 bis 1985 cm⁻¹ und einer oder zweier eng benachbarter Banden unterhalb 1880 cm⁻¹ hervor. Das Erscheinen dieser Banden schon zu Beginn der Bestrahlung und die Einhaltung isosbestischer Punkte zeigte eindeutig, dass es sich dabei um primäre Photoprodukte handelte. In Parallelversuchen wurde zudem festgestellt, dass die photochemische Weiterreaktion der *cis*-Acetonitril-Phosphin-Komplexe in Acetonitril unter den gleichen Bedingungen um wenigstens eine Grössenordnung langsamer verläuft.

Bei der Bestrahlung von IX entsteht *mer*-[(i-PrO)₃P](MeCN)[(PhO)₃P]W(CO)₃ ($\nu(\text{CO})$: 1985 vw, 1880 vs, 1845 sh cm⁻¹) als Primärprodukt. Weitere Photolyse liefert *fac*-[(i-PrO)₃P](MeCN)₂W(CO)₃ ($\nu(\text{CO})$: 1923 s, 1817 s, 1797 s cm⁻¹), jedoch keine nachweisbare Menge an [(PhO)₃P](MeCN)₂W(CO)₃ ($\nu(\text{CO})$: 1942 s, 1844 s, 1815 s, cm⁻¹).

Dank

Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. M. Schmidt und Herrn Prof. Dr. H. Werner danke ich für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W.A. Schenk, J. Organometal. Chem., 184 (1980) 195.
- 2 R.M. Dahlgren und J.I. Zink, Inorg. Chem., 16 (1977) 3154.
- 3 M.S. Wrighton, Chem. Rev., 74 (1974) 401, Inorg. Chem., 13 (1974) 905; M.S. Wrighton, H.B. Abrahamson und D.L. Morse, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 4105; G. Boxhoorn und A. Oskam, Inorg. Chim. Acta, 29 (1978) L 207, Inorg. Chim. Acta, 29 (1978) 243; D.J. Darensbourg und M.A. Murphey, Inorg. Chem., 17 (1978) 884, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 463.
- 4 A.W. Adamson, J. Phys. Chem., 71 (1967) 798.
- 5 R. Mason und D.W. Meek, Angew. Chem., 90 (1978) 195, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17 (1978) 183.
- 6 W.A. Schenk, J. Organometal. Chem., 139 (1977) C63.
- 7 M.S. Wrighton, G.S. Hammond und H.B. Gray, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 4336; M.S. Wrighton D.L. Morse, H.B. Gray und D.K. Ottesen, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 1111; H. Daamen, A. Oskam und D.J. Stufkens, Inorg. Chim. Acta, 32 (1979) 249.
- 8 P.S. Eraterman, D.W. Milne und E.P. Walker, J. Chem. Res. M, (1977) 3301.
- 9 J.I. Zink, Inorg. Chem., 12 (1973) 1018; M.J. Incorvia und J.I. Zink, Inorg. Chem., 13 (1974) 2489.
- 10 N.A. Beach und H.B. Gray, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 5713.
- 11 L.G. Vanquickborne und A. Ceulemans, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 2208;
- 12 W.A. Schenk, J. Organometal. Chem., 117 (1976) C97.
- 13 W.A. Schenk, J. Organometal. Chem., 179 (1979) 253.