Preliminary communication

DIARSEN, As₂, ALS SIDE ON GEBUNDENER SECHS-ELEKTRONEN-LIGAND

BEATE SIGWARTH, LASZLO ZSOLNAI, HEINZ BERKE und GOTTFRIED HUTTNER* Universität Konstanz, Fakultät für Chemie, Postfach 5560, D-7750 Konstanz (B.R.D.) (Eingegangen den 2. November 1981)

Summary

The compound $A_{s_2}[W(CO)_s]_3$ is obtained from $AsCl_3$ and $Na_2W_2(CO)_{10}$ or $(CO)_s$ WTHF respectively. Its wheel-type molecular framework as determined by X-ray analysis has D_{3h} symmetry with three $W(CO)_s$ groups surrounding the axial As_2 ligand (d(AsAs) = 227.9 pm) which thus acts as a six-electron donor. This unusual bonding situation is analysed by EHT methods.

Das zum N₂ homologe As₂-Molekül ist im freien Zustand nur bei hohen Temperaturen in der Gasphase existenzfähig. Wie einige andere reaktive Teilchen kann es jedoch in Übergangsmetallkomplexen als Ligand stabilisiert werden [1]. In den bislang bekannten Übergangsmetallkomplexen wirkt der As₂-Ligand über die |As≡As|-Bindung als 4-Elektronendonator und wird, wie etwa der Strukturvergleich von (As₂)Co₂(CO)₆- und (R₂C₂)Co₂(CO)₆-Derivaten zeigt [2], in der gleichen Weise gebunden wie Acetylene. Eine neue und ungewöhnliche Koordinationsform des As₂-Liganden wird für den Komplex (As₂)[W(CO)₅]₃ (I) beobachtet, in dem die |As≡As|-Bindung des As₂-Teilchens als 6-Elektronendonor drei 16-Elektronen-Komplexfragmente bindet.

Die Verbindung I entsteht bei der Umsetzung von $AsCl_3$ mit (CO)₅ WTHF oder mit $Na_2W_2(CO)_{10}$.



(I)

0022-328X/82/0000-0000/\$02.75

© 1982 Elsevier Sequoia S.A.

Im Massenspektrum von I beobachtet man neben einem intensiven Signal für das Molekülion (m/e = 1122 bez. ¹⁸⁴W; $I_{rel} = 50\%$) alle Signale der Fragmentserie As₂W₃(CO)_n ($n = 14, 13, \cdot \cdot 0$). Das Absorptionsmuster im ν (CO)-Bereich des IR-Spektrums deutet auf das Vorliegen mehrerer W(CO)₅ -Einheiten im Molekül hin. Die Röntgenstrukturanalyse von I belegt die sternförmige Koordination der |As=As|-Bindungsachse durch drei W(CO)₅ -Gruppen.

Das As₂W₃-Gerüst von I hat annähernd D_{3h} -Symmetrie. Die Arsenatome liegen auf der idealisiert dreizähligen Achse. Der Abstand d(AsAs) ist mit



227.9(4) pm deutlich kürzer als ein As—As-Einfachbindungsabstand (246 pm) und entspricht der As—As-Bindungslänge, die im Komplex As₂Co₂(CO)₅P(Ph)₃ [2] (227.3 pm) für das hier als 4-Elektronendonator gebundene As₂-Teilchen gefunden wird. In beiden Fällen ist die formale Dreifachbindung des freien As₂-Liganden durch die Wechselwirkung mit den Komplexfragmenten ähnlich aufgeweitet wie die C—C-Bindung komplexgebundener Acetylene oder side on gebundener N₂-Liganden. Da die Korrelation zwischen As—As-Bindungslängen und Bindungsordnung nicht bekannt ist, kann dem gefundenen Abstand keine verlässliche Bindungsordnung zugewiesen werden. Für entsprechende Bindungslängen wird jedoch eine Bindungsordnung von 2 diskutiert [3]. Die As—W-Abstände liegen bei einem Mittelwert von 283.1 pm in einem Bereich von 280.3(2) bis 285.5(2) pm. Im Vergleich zu As—W-Bindungslängen in Wolframcarbonylderivaten von Arsanen (260—270 pm) [4] sind sie aufgeweitet und spiegeln die ungewöhnliche Bindungssituation in I wieder, in dem die As₂ -Bindung, im Gegensatz zum bekannten Bindungsverhalten isoelektronischer Partikel wie Acetylene mit maximal zwei komplexchemisch aktiven Elektronenpaaren, als 6-Elektronendonator auftritt.

Zur Erklärung dieses abweichenden Bindungsverhaltens der As₂-Gruppierung wurden EHT-Rechnungen [5] an Modellverbindungen von I mit idealisierter D_{3h} -Struktur durchgeführt.

Die theoretische Analyse solcher $(WL_5)_3As_2$ -Systeme zeigt, dass eine starke π -Acceptorfähigkeit des As₂-Moleküls einen wesentlichen Teil des Zusammenhalts mit den Metalligandfragmenten bedingt. Eine schwache As-As- π -Bindung verursacht energetisch tiefliegende π^* -Funktionen, die günstig mit Wolfram-*d*-Orbitalen kombinieren können.

 σ -Bindungscharakter der WL₅/As₂ -Wechselwirkung findet man über mehrere Orbitalfunktionen delokalisiert, wobei die stärksten Wechselwirkungen erwartungsgemäss in folgenden Orbitalen (A, B) ausgedrückt sind:



Das Symmetrieverhalten der σ -Hybridlappen der pentakoordinierten WL₅ - d_6 -Fragmente [6] entspricht dabei dem energetisch tiefstliegenden E-Satz von Orbitalen eines dreizentrigen Systems, analog den Walsh-Orbitalen von Cyclopropan.

Die zu erwartende totalsymmetrische Kombination der $WL_5 \cdot \sigma$ -Hybridlappen trägt durch Überlappung mit As-As- σ -Bindungscharakter (C) zur Stabilisierung solcher (WL_5)₃ As₂ -Anordnungen bei.



Die Wechselwirkung ist verglichen mit den anderen σ -Orbitalen A und B kleiner. Sie ist dennoch sehr wesentlich, da sie für die ungewöhnliche dreifache Komplexbindungskapazität des As_2 -Moleküls in I verantwortlich ist. Die Einbeziehung der As-As- σ -Bindung zur Fixierung von Metalligandfragmenten wird durch die relative Schwäche dieser Bindung und der damit verbundenen energetisch hohen Lage ermöglicht. Ein Tatbestand, der für die Komplex bindung von Acetylenen, für die das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell [7] anwendbar ist, nicht zutrifft. Für die metallinduzierte Dichotomie von Acetylenen wurde eine solche Bindungsbeteiligung bereits vorgeschlagen [8].

Experimentelles

Alle Arbeiten werden unter N_2 -Schutzgas in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektrometer Zeiss IMR 40, CaF₂-Küvetten; Massenspektrometer Varian MAT 312, Einlass Ofenschiffchen.

Röntgenstrukturanalyse: Syntex R3-Diffraktometer, Graphitmonochromator λ (Mo- K_{α}) 71.069 pm, $T - 35^{\circ}$ C, $2 \le 2\theta \le 44^{\circ}$, Raumgruppe $P\overline{1}$, *a* 699.2(8), *b* 1064(1), *c* 1710(3) pm; α 91.4(1), β 96.4(1), γ 70.71(9)°; ω -scan, 2697 signifikante unabhängige Reflexe, experimentelle Absorptionskorrektur. Lösung SHELXTL, $R_1 = 0.031$.

Umsetzung von W(CO)₅THF mit AsCl₃: 3 g (8.5 mmol) W(CO)₆ werden 3 h in 400 ml THF bestrahlt. Die entstandene Lösung von W(CO)₅THF wird zusammen mit 0.7 ml (8.5 mmol) AsCl₃ 12 h bei 20°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bis zur Trockne wird nicht umgesetztes W(CO)₆ absublimiert, der verbliebene rote Rückstand auf 5 ml Kieselgel (Merck, Korngrösse 0.063–0.2 mm) aufgezogen und bei –25°C chromatographiert. Mit n-Pentan/Toluol 10/1 wird I als rote Zone eluiert, die nach Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/n-Pentan rote Kristalle ergibt. Schmp. 221°C (Zers.), Ausb. 50 mg (0.045 mmol, 1.5% bez. auf W(CO)₆). ν (CO)-Banden (n-Pentan) 2067 s, 1992 s, 1968 s cm⁻¹.

Umsetzung von Na₂W₂(CO)₁₀ mit AsCl₃: 1.5 g (2.2 mmol) Na₂W₂(CO)₁₀ werden in 20 ml THF gelöst und mit 0.18 g (2.2 mmol) AsCl₃ unter Rühren versetzt. Aufarbeitung erfolgt analog zu W(CO)₅ THF mit AsCl₃. Bessere Ausbeuten (10%) an I erhält man bei heterogener Durchführung der Reaktion in Toluol.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 A.S. Foust, C.F. Campana, D. Sinclair und L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 5633.
- 2 R.S. Dicson und P.J. Fraser, Advan. Organometal. Chem., 12 (1974) 323.
- 3 Siehe hierzu Lit. 1 sowie H.C. Nelson, J. Chem. Educ., 54 (1977) 718; A.S. Foust, C.F. Campana, D. Sinclair und L.F. Dahl, Inorg. Chem., 18 (1979) 3047.
- 4 M.G.B. Drew und A.P. Wolters, Acta Cryst. B, 33 (1977) 205.
- 5 R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39 (1963) 1397; R. Hoffmann und W.N. Libscomb, ibid., 36 (1962) 2179; 37 (1962) 177; 37 (1962) 2872.
- 6 M. Elian und R. Hoffmann, Inorg. Chem., 14 (1975) 1058; T.A. Albright, R. Hoffmann, J.C. Thibeault und D.L. Thom, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 3801; T.A. Albright, Tetrahedron, im Druck.
- 7 M.J.S. Dewar, Bull. Soc. Chim. France, 48 (1951) 112; J. Chatt und L.A. Duncanson, J. Chem. Soc., (1953) 2339.
- 8 R.B. King, Ann. N.Y. Acad. Sci., 295 (1977) 135.