

KINETISCHE UND MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN VON ÜBERGANGSMETALLKOMPLEX-REAKTIONEN

XXI *. EINFLUSS VON ZENTRALMETALL, *trans*-X-LIGAND UND CARBINSUBSTITUENT AUF DIE M–CO-DISSOZIATION IN CARBIN-KOMPLEXEN DES TYPES *trans*-X(CO)₄M≡CR

HELMUT FISCHER* und BARBARA BÜHLMAYER

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
 Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 26. Juni 1986)

Summary

The influence of the central metal atom, the *trans*-X ligand, and the carbyne substituent R on the M–CO dissociation step of seventeen different carbyne complexes, *trans*-X(CO)₄M≡CR (X = Cl, Br, I, SePh; M = Cr, W; R = Me, aryl, NEt₂), in 1,1,2-trichloroethane was studied by means of the substitution of one CO ligand by PPh₃. All complexes react with PPh₃ according to the first-order rate equation: $-d[\text{complex}]/dt = k[\text{complex}]$. The activation enthalpies ΔH^\ddagger are in the range 97–116 kJ mol⁻¹, the activation entropies ΔS^\ddagger are 34 to 72 J mol⁻¹ K⁻¹. The reaction rate, (i) is virtually independent of the electronic properties of R, (ii) decreases slightly with increasing steric requirements of R, (iii) increases strongly in the series *trans*-X = I, Br, Cl, SePh, and (iv) is faster for chromium complexes than for analogous tungsten compounds by a factor of ca. 30 to 50. There is no general correlation between the rate constants *k* and the CO force constants *k*(CO). The variation in the reaction rate is essentially determined by the different levels of stabilization of energy in the transition state. The thermolysis of carbyne complexes is also initiated by CO dissociation. The rate of thermolysis when [CO] = 0 is equal to the rate of CO/PPh₃ substitution; it decreases rapidly with increasing CO concentration in the solution; and when [CO] = constant it increases significantly with increasing concentration of the complex. A mechanistic scheme is proposed for the thermolysis which involves three different reaction pathways for the coordinatively unsaturated fragment X(CO)₃M≡CR formed by CO dissociation from *trans*-X(CO)₄M≡CR: readdition of CO, monomolecular decomposition, and reaction with *trans*-X(CO)₄M≡CR.

* XX. Mitteilung siehe Ref. 1.

Zusammenfassung

Der Einfluss von Zentralmetall, *trans*-X-Ligand und Carbinsubstituent R auf den M-CO-Dissoziationsschritt bei 17 verschiedenen Carbin-Komplexen, $\text{trans-X}(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{CR}$ (X = Cl, Br, I, SePh; M = Cr, W; R = Me, Aryl, NEt₂) wurde in 1,1,2-Trichlorethan anhand der Substitution eines CO-Liganden durch PPh₃ studiert. Alle Komplexe reagieren mit PPh₃ nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung: $-d[\text{Komplex}]/dt = k[\text{Komplex}]$. Die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger liegen zwischen 97 und 116 kJ/mol, die Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger zwischen 34 und 72 J mol⁻¹ K⁻¹. Die Reaktionsgeschwindigkeit (i) ist praktisch unabhängig von den elektronischen Eigenschaften von R, (ii) verringert sich geringfügig mit steigendem Raumbedarf von R, (iii) nimmt in der Reihe *trans*-X = I, Br, Cl, SePh stark zu und (iv) ist bei den Chrom-Komplexen ca. 30 bis 50 mal grösser als bei den analogen Wolfram-Verbindungen. Zwischen den Geschwindigkeitskonstanten *k* und den CO-Kraftkonstanten *k*(CO) besteht keine allgemeine Korrelation. Die Variation der Reaktionsgeschwindigkeit wird im wesentlichen durch die unterschiedliche energetische Stabilisierung des Übergangszustands bestimmt. Die Thermolyse von Carbin-Komplexen wird ebenfalls durch CO-Abspaltung eingeleitet. Die Thermolysegeschwindigkeit (a) ist für den Fall [CO] = 0 gleich der CO/PPh₃-Substitutionsgeschwindigkeit, (b) nimmt mit steigender CO-Konzentration in der Lösung stark ab und (c) nimmt für [CO] = konstant mit steigender Komplexkonzentration deutlich zu. Für die Thermolyse wird daher ein Mechanismusschema vorgeschlagen, das drei Reaktionswege für das durch CO-Abspaltung aus *trans*-X(CO)₄M≡CR gebildete, koordinativ ungesättigte Fragment X(CO)₃M≡CR beinhaltet: Wiederanlagerung von CO, monomolekulare Zersetzung und Reaktion mit *trans*-X(CO)₄M≡CR.

Neutrale *trans*-Halogeno(carbin)(tetracarbonyl)wolfram-Komplexe, *trans*-X(CO)₄W≡CR (X = Cl, R = Ph; X = Br, R = Me, Ph), sind in der Lage, sowohl in Kombination mit TiCl₄, VCl₄, WCl₆, SiCl₄ oder SnCl₂ als auch in deren Abwesenheit die ringöffnende Metathese von Cycloolefinen (Cyclopenten, -octen oder -dodecen) zu katalysieren [2,3]. In Abwesenheit der Metallhalogenid-Cokatalysatoren ist die katalytische Aktivität jedoch wesentlich geringer. Auch die Polymerisation von un-, mono- oder disubstituiertem Acetylen lässt sich durch Carbin-Komplexe katalysieren [3]. Aufgrund der verwendeten Reaktionsbedingungen kann angenommen werden, dass die Bildung der katalytisch aktiven Spezies bei beiden Reaktionen (Olefinmetathese und Alkinpolymerisation) durch CO-Dissoziation eingeleitet wird.

Mit Nukleophilen wie z.B. Triphenylphosphan, -phosphit, -arsan oder -stiban, Butylisocyanid, Pyridin, 2,2'-Bipyridin oder ortho-Phenanthrolin reagieren *trans*-Halogeno(carbin)(tetracarbonyl)metall-Komplexe (M = Cr, Mo, W) unter Substitution eines bzw. zweier CO-Liganden [4]. Die Umsetzung von *trans*-Br(CO)₄W≡CR mit Ph₂AsCH₂AsPh₂ ergibt für R = Ph, abhängig von den Reaktionsbedingungen, ein- oder zweikernige CO-Substitutionsprodukte mit terminal gebundenen CR-Liganden [5]. Für den Fall R = Me erfolgt hingegen unter Carbin/Carbin-Kuppelung die Bildung eines dimethylacetylen-verbrückten Zweikernkomplexes [6]. Diese stöchiometrischen Reaktionen werden sehr wahrscheinlich ebenfalls durch die Ab-

TABELLE 1

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_{obs} FÜR DIE THERMOLYSE VON II-6 IN 1,1,2-TRICHLORETHAN BEI 35°C

[II-6] ₀ (mmol l ⁻¹)	10 ³ · k_{obs} (s ⁻¹)
(a) Lösung N ₂ -durchgast	
2	1.75
4	1.71
10	1.78
20	1.66
(b) Unter CO	
2	0.0057
20	0.029

spaltung einer CO-Gruppe vom Komplex eingeleitet. Für die Reaktion von *trans*-Br(CO)₄W≡CPh mit tertiären Arylphosphanen, -arsanen und -stibanen sowie diejenige von *trans*-X(CO)₄Cr≡CN₂ mit PPh₃ konnte dies durch kinetische Untersuchungen belegt werden [7,8].

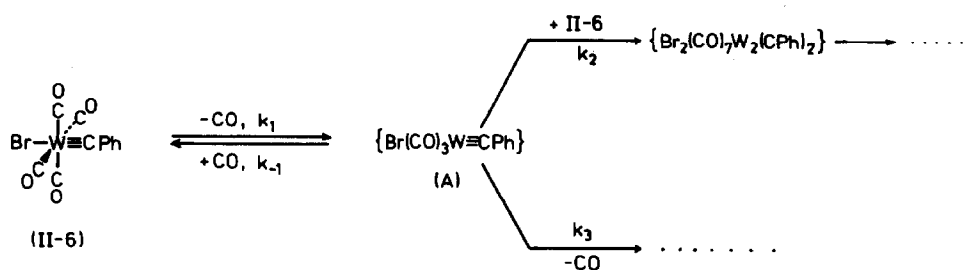
Auch die Thermolyse (die bei Aryl- und Alkylcarbin-Komplexen des Chroms Alkine als Verknüpfungsprodukte der jeweiligen Carbinliganden [9], bei einigen Aminocarbin-Komplexen, *trans*-X(CO)₄M≡CNR₂, hingegen X-verbrückte Zweikern-Komplexe mit terminalen CNR₂-Liganden liefert [10]) dürfte durch eine CO-Dissoziation initiiert werden.

Wegen der grossen Bedeutung, die der CO-Abspaltung somit zukommt, untersuchten wir nun den Einfluss des Zentralmetalls, des *trans*-ständigen Liganden sowie der Substituenten im Carbinliganden auf diesen Reaktionsschritt bei einer Reihe von Carbin-Komplexen anhand der mit PPh₃ im Überschuss quantitativ verlaufenden CO/PPh₃-Substitution.

Thermolyse von *trans*-Br(CO)₄W≡CPh

Die Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung von *trans*-Br(CO)₄W≡CPh (II-6) hängt stark von den Reaktionsbedingungen ab. Sorgt man dafür, dass abgespaltenes Kohlenmonoxid unmittelbar aus der Reaktionslösung entfernt wird (z.B. durch Durchströmen der Reaktionslösung mit Stickstoff), dann ist die Thermolysegeschwindigkeit von II-6 bei 35°C in 1,1,2-Trichlorethan unabhängig von der Anfangskonzentration an II-6 (Tabelle 1). Die Geschwindigkeitskonstante entspricht derjenigen für die CO/PPh₃-Substitution von II-6 in 1,1,2-Trichlorethan (k 1.82 × 10⁻³ s⁻¹ [7]). In CO-gesättigtem 1,1,2-Trichlorethan (CO als Schutzgas) ist die Thermolysegeschwindigkeit hingegen (a) beträchtlich langsamer und (b) nimmt mit steigender Anfangskonzentration an II-6 deutlich zu, wie die aus der Anfangsphase der Reaktion errechneten Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 1 zeigen.

Aus diesem Grund verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit in einer verschlossenen IR-Küvette mit der im Verlauf der Thermolyse in der Lösung ansteigenden CO-Konzentration. Bei Verwendung von polaren oder polarisierbaren Solventien wie z.B. halogenierten Alkanen oder Toluol stellt sich ein vom Lösungsmittel und der Anfangskonzentration an II-6 abhängiges Pseudogleiche-



SCHEMA 1

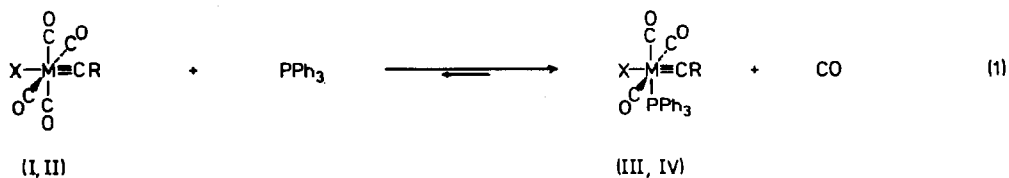
wicht ein. In unpolaren Solventien wie Alkanen verläuft die Thermolyse unter gleichen Bedingungen praktisch quantitativ.

Diese Befunde sprechen für den in Schema 1 skizzierten Reaktionsablauf.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Thermolyse deutet darauf hin, dass das Fragment A durch das Solvens stabilisiert wird. Der langsamste Reaktionsschritt in Schema 1 ist die Abspaltung von CO (k_1). Mit steigender CO-Konzentration gewinnt die Wiederanlagerung von CO an A (k_{-1}) relativ zu den Abreaktionsschritten k_2 und k_3 zunehmend an Bedeutung und führt somit zu einer effektiven Verringerung der Thermolysegeschwindigkeit. Bei konstanter CO-Konzentration wiederum nimmt der Anteil des bimolekularen k_2 -Zerfallswegs mit steigender Komplexkonzentration stark zu.

Reaktion von *trans*-X(CO)₄M≡CR-Komplexen mit PPh₃

Die Carbin-Komplexe *trans*-X(CO)₄M≡CR (I bzw. II) reagieren in Lösung mit PPh₃ unter Substitution und Bildung der *mer*-Komplexe III bzw. IV (Gl. 1). Mit



I, III: M = Cr

II, IV: M = W

	X=	Cl	Br	I	SePh
R= 2,4,6-C ₆ H ₂ Me ₃			1		
C ₆ H ₄ NMe ₂ -p			2		
C ₆ H ₄ Me-p			3	4	
Ph		5	6	7	
C ₆ H ₄ CF ₃ -p		8	9	10	
2,6-C ₆ H ₃ Cl ₂			11		
C ₆ Cl ₅			12		
Me			13	14	
NEt ₂			15	16	17

PPh_3 im Überschuss verläuft die Umsetzung quantitativ. Der Austausch einer zweiten CO-Gruppe ist unter den für die kinetischen Untersuchungen gewählten Reaktionsbedingungen deutlich langsamer und beeinträchtigt die Genauigkeit der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten nicht. Die Messungen wurden in 1,1,2-Trichlorethan unter Bedingungen pseudoerster Ordnung durchgeführt.

In Tabelle 2 sind die Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} zusammengestellt. Sie sind sowohl von der Anfangskonzentration des Carbin-Komplexes als auch von der PPh_3 -Konzentration unabhängig. Die Reaktion lässt sich somit in allen Fällen durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschreiben:

$$-d[\text{Komplex}]/dt = k[\text{Komplex}]$$

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der CO/ PPh_3 -Substitution ist also die CO-Dissoziation, die k_{obs} -Werte spiegeln somit die Geschwindigkeit dieses Reaktionsschritts wider.

Tabelle 3 enthält die Aktivierungsparameter sowie die aus der Temperaturabhängigkeit der k_{obs} -Werte errechneten Geschwindigkeitskonstanten bei 30°C. Wie für einen dissoziativ geschwindigkeitsbestimmten Prozess zu erwarten sind die Aktivierungsentropien positiv. Sie liegen zwischen 33 und 72 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. Ein Vergleich der Aktivierungsentropie bei analog gebauten Carbin-Komplexen zeigt, dass ΔS^\ddagger (a) bei den Wolfram-Verbindungen deutlich geringert ist als bei den Chrom-Komplexen und (b) im allgemeinen in der Reihe X = Cl, Br, I, SePh abnimmt.

Mit Ausnahme des *trans*-PhSe-substituierten Komplexes I-17 (ΔH^\ddagger 97 kJ mol^{-1}) liegen die Aktivierungsenthalpien zwischen 104 und 116 kJ mol^{-1} und somit in dem für dissoziativ bestimmte Substitutionsreaktionen von Carbonyl-Komplexen typischen Bereich. Im allgemeinen nimmt ΔH^\ddagger in der Reihe X = PhSe, Cl, Br, I geringfügig zu. Bei analog gebauten Chrom- und Wolfram-Komplexen ist die Aktivierungsenthalpie bei den Chromverbindungen um 3–4 kJ mol^{-1} niedriger. Dies stimmt mit bereits früher gemachten Beobachtungen überein, dass die M–CO-Bindung bei Carbonyl-Chrom-Komplexen schwächer ist als bei den entsprechenden Wolfram-Verbindungen.

$\nu(\text{CO})$ -Spektren der Verbindungen I und II

Um genauere Hinweise über den Grundzustand der Ausgangscarbin-Komplexe I und II zu erhalten, wurden deren IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich noch einmal detailliert vermessen. Die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen und die Kraftkonstanten $k(\text{CO})$ sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Kraftkonstante $k(\text{CO})$ ist bei den Wolfram-Komplexen kleiner als bei den analogen Chrom-Verbindungen. Dies deutet darauf hin, dass die M–CO-Rückbindung für M = W grösser ist als für M = Cr. In der Reihe I, Br, Cl (d.h. mit zunehmender Elektronegativität bzw. abnehmender π -Donorfähigkeit) sowie mit abnehmendem Donorvermögen von R im Carbinliganden steigt $k(\text{CO})$ an. Zwischen $k(\text{CO})$ und der Hammett-Konstante für die *para*-ständigen Ringsubstituenten σ_p besteht in guter Näherung ein linearer Zusammenhang (Fig. 1). Bezüglich ihrer elektronischen Auswirkungen auf das W–C–O-Bindungssystem sind die Ligandenkombinationen I/ $\text{CC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ -*p* und Cl/CPh sowie I/CPh und Br/ $\text{CC}_6\text{H}_4\text{Me}$ -*p* miteinander vergleichbar. Nimmt man an, dass das Metallcarbonyl-Gerüst C_{4v} -Symmetrie besitzt, dann lässt sich mit Hilfe der

(Fortsetzung s. S. 196)

TABELLE 2

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_{obs} DER UMSETZUNG VON $\text{trans-X}(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{CR}$ (I bzw. II) MIT PPh_3 IN 1,1,2-TRICHLORETHAN

Komplex	X	M	R	[Komplex] ₀ (mmol l ⁻¹)	[PPh ₃] (mol l ⁻¹)	Temp. (°C)	10 ³ · k_{obs} (s ⁻¹)
I-1	Br	Cr	2,4,6-C ₆ H ₂ Me ₃	10	0.1	10.5	0.781
				10	0.1	14.9	1.54
				10	0.2	14.9	1.59
				10	0.3	14.9	1.53
				10	0.1	16.5	2.06
				10	0.2	22.2	4.92
				10	0.3	22.2	5.02
				10	0.1	30.8	16.5
				10	0.2	30.8	16.9
I-2	Br	Cr	C ₆ H ₄ NMe _{2-p}	10	0.1	6.0	0.667
				10	0.3	6.0	0.690
				10	0.1	10.4	1.42
				10	0.1	14.9	2.84
				10	0.2	14.9	2.92
				10	0.3	14.9	2.85
				10	0.1	22.4	9.08
				10	0.1	26.1	15.1
I-9	Br	Cr	C ₆ H ₄ CF _{3-p}	10	0.1	3.2	0.717
				10	0.1	5.8	1.06
				10	0.3	6.1	1.22
				10	0.2	10.4	2.36
				10	0.1	16.1	5.76
				10	0.1	22.2	13.7
				10	0.2	22.2	13.5
				10	0.3	22.2	14.2
I-12	Br	Cr	C ₆ Cl ₅	10	0.1	16.2	2.37
				10	0.1	22.1	5.97
				10	0.1	30.9	20.3
I-17	SePh	Cr	NEt ₂	10	0.1	-9.7	0.493
				10	0.1	-5.0	1.10
				10	0.1	-4.5	1.19
				10	0.1	0.4	2.66
				10	0.1	1.7	3.22
				10	0.1	7.0	7.20
				10	0.2	7.0	7.41
				10	0.3	7.0	7.30
				10	0.1	11.1	13.3
				II-5	Cl	W	Ph
5	0.1	20.9	1.56				
5	0.1	26.1	3.32				
5	0.2	26.1	3.34				
5	0.3	26.1	3.52				
5	0.1	30.6	6.40				
5	0.1	35.6	12.5				
10	0.1	37.4	16.1				

II-8	Cl	W	$C_6H_4CF_3-p$	5	0.1	15.8	0.708				
				5	0.1	21.1	1.50				
				5	0.1	25.9	3.05				
				5	0.2	25.9	3.08				
				5	0.3	25.9	3.08				
				5	0.1	30.1	5.52				
				5	0.1	35.6	12.2				
II-2	Br	W	$C_6H_4NMe_2-p$	5	0.1	27.3	0.625				
				5	0.1	32.0	1.27				
				5	0.1	37.3	2.46				
				5	0.1	43.2	5.83				
				5	0.2	43.2	5.67				
				5	0.3	43.2	5.75				
				5	0.1	49.0	13.1				
II-3	Br	W	$C_6H_4CH_3-p$	5	0.1	27.6	0.733				
				5	0.1	32.8	1.49				
				5	0.1	37.6	2.76				
				5	0.2	37.6	2.77				
				5	0.1	42.9	5.79				
				5	0.2	42.9	5.75				
				5	0.3	42.9	5.80				
				5	0.1	46.9	9.86				
II-9	Br	W	$C_6H_4CF_3-p$	5	0.1	28.4	0.761				
				5	0.1	33.7	1.62				
				5	0.1	37.8	2.85				
				5	0.2	37.8	2.86				
				5	0.3	37.8	2.86				
				5	0.1	42.8	5.54				
				5	0.1	47.2	10.0				
II-11	Br	W	$2,6-C_6H_3Cl_2$	10	0.1	37.5	1.00				
				10	0.1	48.5	4.46				
II-12	Br	W	C_6Cl_5	5	0.1	32.1	0.506				
				10	0.1	37.3	0.951				
				5	0.1	43.5	2.40				
				5	0.2	43.5	2.24				
				5	0.3	43.5	2.38				
				10	0.1	48.5	4.48				
II-13	Br	W	CH_3	5	0.1	27.3	0.796				
				5	0.1	30.8	1.42				
				10	0.1	30.8	1.42				
				5	0.1	37.8	3.83				
				5	0.2	37.8	3.83				
				5	0.3	37.8	3.84				
				5	0.1	43.6	8.28				
				5	0.1	48.8	16.7				
				II-4	I	W	$C_6H_4CH_3-p$	5	0.1	40.5	0.512
								5	0.1	46.7	1.22
5	0.1	52.3	2.60								
5	0.2	52.3	2.48								
5	0.3	52.3	2.48								
5	0.1	57.2	4.31								
5	0.1	61.6	7.59								

fortgesetzt

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Komplex	X	M	R	[Komplex] ₀ (mmol l ⁻¹)	[PPh ₃] (mol l ⁻¹)	Temp. (°C)	10 ³ · k _{obs} (s ⁻¹)
II-7	I	W	Ph	5	0.1	38.9	0.449
				5	0.1	42.9	0.752
				5	0.1	48.6	1.53
				5	0.1	52.0	2.63
				5	0.2	52.0	2.48
				5	0.3	52.0	2.62
				5	0.1	55.5	3.85
				5	0.1	58.2	5.07
II-10	I	W	C ₆ H ₄ CF ₃ - <i>p</i>	5	0.1	38.6	0.371
				5	0.1	42.8	0.659
				5	0.2	42.8	0.684
				5	0.3	42.8	0.671
				5	0.1	48.5	1.55
				5	0.1	54.1	3.31
				5	0.1	58.0	5.29
II-14	I	W	Me	5	0.1	37.7	0.609
				5	0.1	43.1	0.964
				5	0.1	49.1	1.79
				5	0.2	49.1	1.84
				5	0.3	49.1	1.83
				5	0.1	55.0	4.21

TABELLE 3

AKTIVIERUNGSPARAMETER FÜR DIE REAKTION VON *trans*-X(CO)₄M=CR MIT PPh₃ SOWIE GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE *k* BEI 30°C IN 1,1,2-TRICHLORETHAN (Standardabweichungen in Klammern)

Komplex	X	M	R	ΔH [‡] (kJ mol ⁻¹)	ΔS [‡] (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	10 ³ · <i>k</i> (s ⁻¹)
I-1	Br	Cr	2,4,6-C ₆ H ₂ Me ₃	107(1)	72(3)	15.3
I-2	Br	Cr	C ₆ H ₄ NMe ₂ - <i>p</i>	105(1)	71(2)	26.7
I-9	Br	Cr	C ₆ H ₄ CF ₃ - <i>p</i>	104(2)	70(5)	42.7
I-12	Br	Cr	C ₆ Cl ₅	104(2)	65(7)	18.1
I-15 ^a	Br	Cr	NEt ₂	107(1)	72(2)	11.1
I-16 ^a	I	Cr	NEt ₂	113(5)	67(2)	0.766
I-17	SePh	Cr	NEt ₂	97(1)	59(1)	183
II-5	Cl	W	Ph	105(1)	59(1)	5.82
II-8	Cl	W	C ₆ H ₄ CF ₃ - <i>p</i>	104(1)	55(4)	5.54
II-2	Br	W	C ₆ H ₄ NMe ₂ - <i>p</i>	109(2)	58(8)	0.918
II-3	Br	W	C ₆ H ₄ Me- <i>p</i>	105(1)	44(5)	1.01
II-6 ^b	Br	W	Ph	108(4)	53(8)	0.889
II-9	Br	W	C ₆ H ₄ CF ₃ - <i>p</i>	107(1)	51(2)	0.959
II-11	Br	W	2,6-C ₆ H ₃ Cl ₂			0.337
II-12	Br	W	C ₆ Cl ₅	108(2)	46(6)	0.358
II-13	Br	W	CH ₃	111(1)	64(4)	1.22
II-4	I	W	C ₆ H ₄ Me- <i>p</i>	108(2)	36(6)	0.121
II-7	I	W	Ph	107(2)	34(6)	0.129
II-10	I	W	C ₆ H ₄ CF ₃ - <i>p</i>	116(1)	61(4)	0.102
II-14	I	W	CH ₃			0.221

^a Ref. 8. ^b Ref. 7.

TABELLE 4

$\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN IN METHYLCYCLOHEXAN UND KRAFTKONSTANTEN DER KOMPLEXE I UND II SOWIE WINKEL φ ZWISCHEN DEN CO-LIGANDEN UND DER AUF DER ACHSE $\text{X-M}=\text{CR}$ SENKRECHT STEHENDEN EBENE (Siehe Text)

Komplex	X	M	R	$\nu(\text{CO})$	$k(\text{CO})$	k_i	φ (°)
I-1	Br	Cr	2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$	2107.6, 2046.8	1727	17	9.1
I-2 ^a	Br	Cr	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ - <i>p</i>	2104.8, (2065), 2034.8	1712	20	11.7 ^a
I-9	Br	Cr	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ - <i>p</i>	2118.0, (2071), 2057.5	1745	17	7.4
I-12 ^a	Br	Cr	C_6Cl_5	2123, 2061	1751	18	9.9 ^a
I-15	Br	Cr	NEt_2	2096, 2031, 2001			
I-16	I	Cr	NEt_2	2089, 2026, 1998			
I-17	SePh	Cr	NEt_2	2074, 2013, (1986), 1980			
II-5	Cl	W	Ph	2125.2, 2041.3	1731	24	8.1
II-8	Cl	W	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ - <i>p</i>	2129.0, 2047.5	1740	23	8.5
II-2	Br	W	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ - <i>p</i>	2115.0, 2029.3	1712	24	11.2
II-3	Br	W	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ - <i>p</i>	2122.2, 2038.8	1726	23	8.3
II-6	Br	W	Ph	2123.2, 2040.3	1729	23	8.3
II-9	Br	W	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ - <i>p</i>	2127.8, 2046.3	1738	23	7.8
II-11	Br	W	2,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	2128.6, 2048.7	1741	23	7.8
II-12	Br	W	C_6Cl_5	2130.8, 2053.5	1748	22	10.4
II-13	Br	W	CH_3	2127.0, 2040.5	1731	24	4.3
II-4	I	W	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ - <i>p</i>	2117.0, 2036.8	1721	22	6.3
II-7	I	W	Ph	2118.5, 2039.0	1724	22	5.8
II-10	I	W	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ - <i>p</i>	2122.6, 2044.7	1733	22	5.3
II-14	I	W	CH_3	2124.0, 2037.0	1725	24	2.9 ^a

^a In 1,1,2-Trichlorethan.

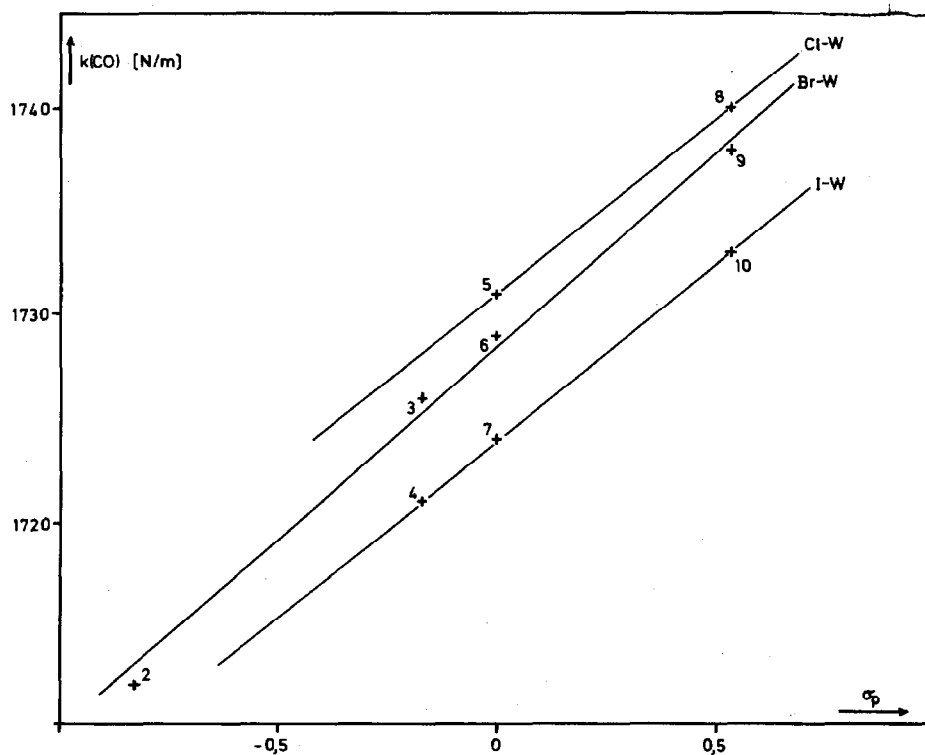


Fig. 1. Abhängigkeit der CO-Kraftkonstanten $k(\text{CO})$ der Komplexe $\text{trans-X}(\text{CO})_4\text{W}=\text{CR}$ (zur Bezeichnung siehe Gl. 1) von den Hammett-Konstanten σ_p .

integrierten Intensitäten von A_1 - und E-Bande nach

$$I(A_1)/I(E) = 2 \tan^2 \varphi$$

der Winkel φ zwischen den CO-Liganden und der auf der X-M-CR-Achse senkrecht stehenden Ebene berechnen [11]. Die ermittelten Winkel φ sind ebenfalls in Tabelle 4 enthalten. Die Absolutwerte von φ sind angesichts der vielen Näherungen sicherlich zu hoch, doch dürften die Relativwerte den Einfluss der unterschiedlichen Faktoren annähernd widerspiegeln. Der Winkel ist nahezu unabhängig vom Zentralmetall und wird durch den Austausch von Cl durch Br kaum beeinflusst. Lediglich die Werte für die *trans*-Iodo-Komplexe sind deutlich niedriger. Dies lässt darauf schliessen, dass die CO-Gruppen vom Carbinliganden weg zum *trans*-Halogenoligand hin gebogen sind. Bezüglich der Substituenten im Arylcarbinligand lässt sich kein eindeutiger Trend feststellen. Erwartungsgemäss ist hingegen der Winkel φ bei den Methylcarbin-Komplexen beträchtlich geringer als bei den Arylcarbin-Komplexen.

Diskussion und Schlussfolgerung

Wie die Ergebnisse der kinetischen Messungen zeigen verläuft die CO/PPh₃-Substitution bei allen untersuchten Carbin-Komplexen I und II nach einem dissoziativ geschwindigkeitsbestimmten Mechanismus. Die Geschwindigkeitskonstanten stellen daher aufschlussreiche Sonden für die kinetische Stabilität der M-CO-Bindung dar und liefern somit wertvolle Hinweise für die Vorhersage der thermischen Stabilität von Carbin-Komplexen, für deren Handhabung bei präparativen Untersuchungen und für deren Auswahl als Katalysator-Vorstufen.

Aus dem Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten bei 30°C (Tabelle 3) lassen sich eine Reihe von Folgerungen ableiten.

- (a) Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die elektronischen Eigenschaften des Carbinliganden nur wenig beeinflusst (Fig. 2).
- (b) Eine Variation der zum Carbinliganden *trans*-ständigen Gruppe (Cl, Br, I, SePh) wirkt sich hingegen sehr stark auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus (Fig. 2). Ein Austausch von Chlorid durch Bromid bzw. von Bromid durch Iodid führt bei den Arylcarbin- bzw. Methylcarbin-Wolfram-Komplexen zu einer Beschleunigung der Reaktion um das Sechs- bis Achtfache. Der Effekt ist beim Aminocarbin-System I-15/I-16 noch stärker ausgeprägt.
- (c) Die Chrom-Komplexe reagieren ca. 30–50-mal schneller als die analogen Wolfram-Verbindungen.
- (d) Zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der CO-Kraftkonstanten $k(\text{CO})$ als Sonde für die Stärke der M-C-O-Bindung im Grundzustand besteht kein allgemeiner linearer Zusammenhang (Fig. 3). Die Geschwindigkeitskonstante k ist einerseits bei Komplexen mit gleichem Zentralmetall und gleicher *trans*-ständiger Gruppe nahezu unabhängig von der Kraftkonstante, obwohl diese in einem weiten Bereich variiert. Lediglich die *ortho*-substituierten Arylcarbin-Komplexe reagieren etwas langsamer. Eine Änderung des Metalls oder der *trans*-Gruppe beeinflusst andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit auch dann stark, wenn die Kraftkonstante unverändert bleibt (vgl. z.B. I-2 → II-2).
- (e) Ein Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten k und dem Winkel zwischen den CO-Liganden und der auf der Achse XM≡CR senkrecht

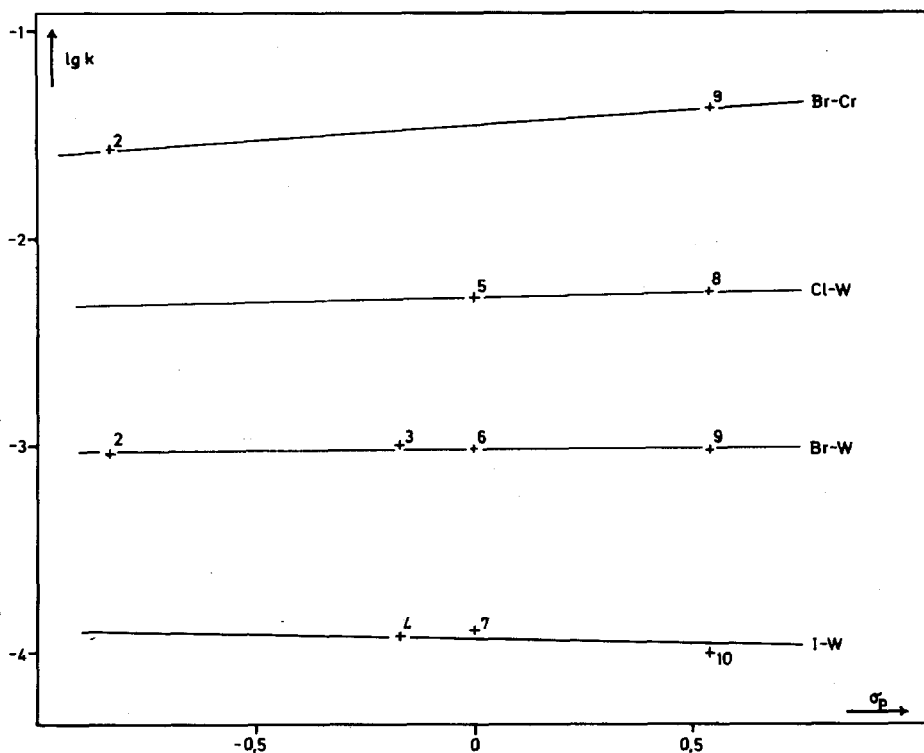


Fig. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ($\log k$ bei 30°C) für die Umsetzung der Komplexe I bzw. II mit PPh_3 von den Hammett-Konstanten σ_p .

stehenden Ebene besteht ebenfalls nicht (Tabellen 3 und 4).

(f) Eine Erhöhung der Raumbeanspruchung des Carbinliganden (in der Reihe CMe , CPh , CNEt_2) verringert die Reaktionsgeschwindigkeit geringfügig (Tabelle 3 und Fig. 3). Entsprechend reagieren *ortho*-substituierte Arylcarbin-Komplexe langsamer als unsubstituierte, unabhängig von den elektronischen Eigenschaften des *ortho*-Substituenten (Me oder Cl).

Diese Befunde deuten darauf hin, dass sich die elektronische Variation des Carbinliganden auf den Grund- und den Übergangszustand gleichermassen auswirkt, die CO-Dissoziation und somit die thermische Stabilität also kaum beeinflusst. Eine Änderung der *trans*-Gruppe senkt hingegen die Energie des Übergangszustands relativ zu der des Grundzustands in der Reihe I, Br, Cl, SePh zunehmend stärker ab und führt somit zu einer effektiven Beschleunigung der Reaktion.

Bereits früher war bei der Untersuchung des CO/YR_3^- ($\text{YR}_3 = \text{ArSan}$ oder Phosphan) bzw. CO/CO -Austausches in Halogeno(carbonyl)-Komplexen wie z.B. $(\text{CO})_5\text{MnX}$ [12], $(\text{CO})_5\text{ReX}$ [13], $[(\text{CO})_5\text{CrX}]^+$ und $[(\text{CO})_5\text{MoX}]^+$ [14] beobachtet worden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit (a) in der Reihe $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ansteigt und (b) bei den Halogeno(carbonyl)-Komplexen trotz des in Vergleich zu CO wesentlich grösseren σ -Donor/ π -Akzeptor-Vermögens, der Halogenidliganden beträchtlich grösser ist als bei den entsprechenden Hexacarbonyl-Komplexen. Diese Labilisierung von *cis*-CO-Gruppen durch Halogenoliganden ("*cis*-Labilisierung") wurde auf eine im Vergleich zu CO stärkere Stabilisierung des Übergangszustands

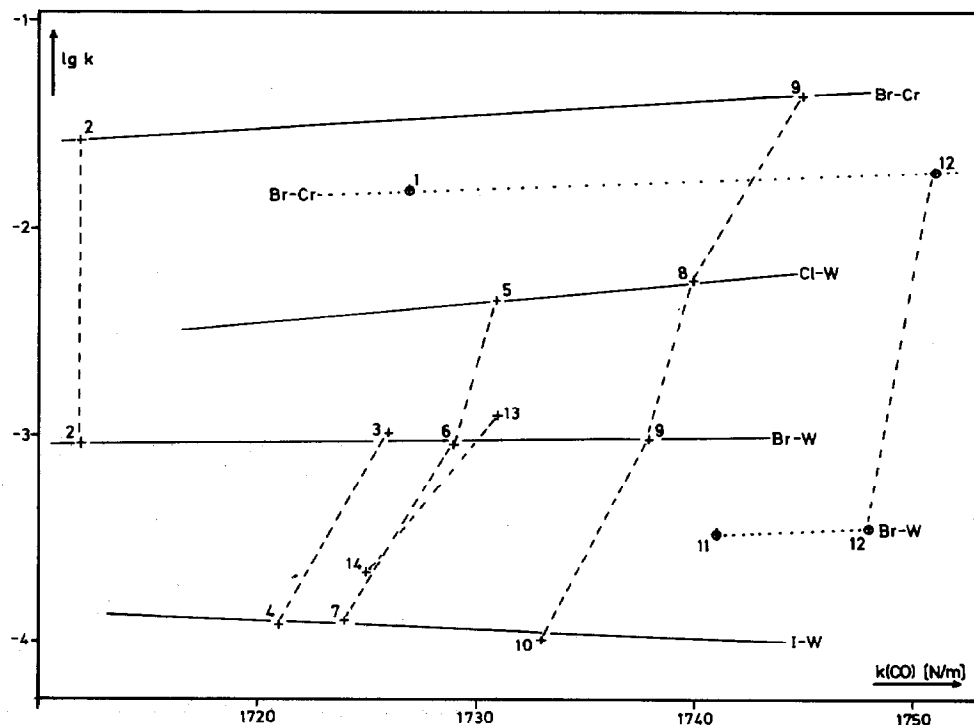


Fig. 3. Graphische Gegenüberstellung von Geschwindigkeitskonstanten k (bei 30°C) für die Reaktion der Komplexe I bzw. II mit PPh_3 in 1,1,2-Trichlorethan und CO-Kraftkonstanten $k(\text{CO})$ der Komplexe I bzw. II. Arylcarbin-Komplexe mit gleichem Zentralmetall und gleichen *trans*-X-Liganden sind durch ausgezogene Linien (—), Carbin-Komplexe mit gleichen Carbinsubstituenten durch gestrichelte Linien (---) und *ortho*-substituierte Arylcarbin-Chrom- bzw. -Wolfram-Komplexe durch gepunktete Linien (.....) miteinander verbunden.

durch das Halogenid zurückgeführt [15,16]. Die relative Stabilisierungsenergie resultiert aus einer Geometrierelaxation des durch CO-Abspaltung erhaltenen Metall-Carbonyl-Fragments, wobei π -Donorliganden X das Fragment besonders gut zu stabilisieren vermögen [16].

Da der Effekt der Variation des Halogenids in I und II analog ist, dürfte die Reaktionsgeschwindigkeit bei diesen Verbindungen somit im wesentlichen durch die gleichen Faktoren bestimmt werden. Damit stimmt auch der bei der Umsetzung von II-6 mit PPh_3 beobachtete Solvenseffekt überein: mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit [7]. Nimmt man an, dass sich das durch CO-Abspaltung gebildete Fragment $\text{X}(\text{CO})_3\text{M}\equiv\text{CR}$ entsprechend verzerrt, dann wäre zu erwarten, dass dieses Fragment ein geringeres Dipolmoment als die Ausgangsverbindung aufweist und die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Polarität des Solvens somit abnimmt.

Die entsprechende Geometrierelaxation bei I und II dürfte durch steigende Raumbeanspruchung des Carbinliganden (also in der Reihe $\text{CR}=\text{CMe}$, CPh , *ortho*-substituiertes C-Aryl bzw. CNET_2) zunehmend behindert werden. Eine von den elektronischen Eigenschaften der *ortho*-Substituenten unabhängige Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit wäre die Folge – in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Der erste Reaktionsschritt der Thermolyse von Carbin-Komplexen und der beim CO/ PPh_3 -Austausch sind gleich, die Substitutionsgeschwindigkeit spiegelt somit die maximale Thermolysegeschwindigkeit wider (für den Fall, dass abgespaltenes CO unmittelbar dem Reaktionsmedium entzogen wird). Da die CO-Abspaltung reversibel ist führt steigende CO-Konzentration im Solvens zu einer Verringerung der effektiven Thermolysegeschwindigkeit. Das bedeutet, dass zum einen die "Lebensdauer" von Carbin-Komplexen durch Lagerung unter CO beträchtlich verlängert werden kann und dass zum anderen die Reaktionsgeschwindigkeit (und wahrscheinlich auch die Ausbeute) bei Umsetzungen mit schwachen Nukleophilen deutlich erhöht werden kann, wenn man dafür sorgt, dass abgespaltenes CO sofort aus der Lösung entfernt wird.

Experimentelles

Sämtliche Umsetzungen wurden in Stickstoff- bzw. Kohlenmonoxidatmosphäre unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Das verwendete 1,1,2-Trichlorethan war getrocknet (Molekularsieb 4 Å, Fa. Merck) und N_2 - bzw. CO-gesättigt.

Ausgangsverbindungen. PPh_3 war ein Produkt der Fa. Merck. Die Komplexe I-1 [17], I-2 [17], I-9 [17], I-12 [17], I-17 [18], II-2 [17], II-3 [17], II-4 [19], II-5 [20], II-7 [20], II-8 [21], II-9 [17], II-10 [21], II-11 [17], II-12 [17], II-13 [20], II-14 [20] wurden nach Literaturangaben dargestellt.

Reaktionsprodukte. Die Komplexe III-15 [8], III-16 [8], III-17 [18] und IV-6 [7] wurden bereits früher beschrieben, die restlichen Produktkomplexe wurden anhand der analogen Reaktionsbedingungen und der ähnlichen $\nu(\text{CO})$ -Spektren identifiziert.

Durchführung der kinetischen Messungen

(a) *Allgemeines.* Alle kinetischen Untersuchungen wurden mit IR-spektrometrischen Methoden (Perkin-Elmer 580) durchgeführt. Abgewogene Proben der Komplexe I bzw. II wurden in den berechneten Volumina an temperierter Reaktionslösung (PPh_3 in 1,1,2-Trichlorethan bzw. reines Lösungsmittel) schnell gelöst, die Lösung dann unmittelbar in das thermostatisierte Reaktionsgefäß übergeführt und die Konzentrationsabnahme der Ausgangskomplexe I bzw. II mit Hilfe der langwelligen E- $\nu(\text{CO})$ -Absorption von I bzw. II ermittelt.

(b) *CO/ PPh_3 -Austausch.* Die kinetischen Untersuchungen der CO-Substitution wurden in einer verschlossenen, thermostatisierten IR-Küvette (RIIC FH-01) durchgeführt. Die Reaktion wurde kontinuierlich über einen Zeitraum von 8–10 Halbwertszeiten verfolgt. Die Temperatur wurde in der IR-Küvette während der Umsetzungen mit vorher geeichten Thermistoren (Genauigkeit $\pm 0.1^\circ\text{C}$) bestimmt. Der Zusammenhang zwischen $\log(E_t - E_\infty)$ (E_t = Extinktion zum Zeitpunkt t , E_∞ = Extinktion nach Ende der Umsetzung) und der Zeit t war mindestens im Bereich der ersten drei Halbwertszeiten linear (Korrelationskoeffizient besser als -0.9995). Der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten (mindestens innerhalb von 5% reproduzierbar) wurden generell die ersten drei Halbwertszeiten zugrundegelegt. Die in der Tabelle enthaltenen Konstanten stellen Mittelwerte aus mindestens zwei Messungen unter gleichen Bedingungen dar.

(c) *Thermolyseexperimente.* Die Thermolyseexperimente im N_2 -Strom wurden in einem thermostatisierten Reaktionskolben durchgeführt. Der die Lösung

durchströmende Stickstoff wurde vor dem Passieren der Lösung durch zwei mit 1,1,2-Trichlorethan gefüllte, thermostatisierte Waschflaschen geleitet und auf diese Weise temperiert und solvensgesättigt. Durch den Gasstrom wurde die Lösung ständig durchmischt und frei werdendes CO sofort aus dem Reaktionsmedium entfernt. In definierten Zeitabständen wurden dann Proben entnommen, schnell abgekühlt und IR-spektroskopisch im Bereich von 2150 bis 2000 cm^{-1} vermessen. Die Reaktionen wurden über vier bis fünf Halbwertszeiten verfolgt, die Temperatur wurde zu Beginn und nach Ende der Umsetzungen mit Thermistoren bestimmt. Die Auswertung der Messungen erfolgte analog (b).

Die Experimente unter CO erfolgten in einem thermostatisierten Gefäß mit grossem Gasvolumen unter Verwendung von CO als Schutzgas. Das Solvens wurde vor der Reaktion mit CO gesättigt. Die Lösung wurde nicht CO-durchströmt. Wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Reaktion nur ca. eine Halbwertszeit verfolgt. Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten wurden die Messwerte von ca. 15% Umsatz verwendet.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen sowie Herrn Dr. A. Schwanzer für Substanzproben einiger Ausgangskomplexe I und II.

Literatur

- 1 H. Fischer, B. Bühlmeier, K. Weiss und K. Hoffmann, *Organometallics*, eingereicht.
- 2 E.O. Fischer und W.R. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, 116 (1976) C21.
- 3 (a) T.J. Katz, T.H. Ho, N.-Y. Shih, Y.-Ch. Ying und V.I.W. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2659; (b) T.H. Ho und T.J. Katz, *J. Mol. Catal.*, 28 (1985) 359.
- 4 (a) E.O. Fischer, A. Ruhs und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 805; (b) A. Filippou und E.O. Fischer, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 587; (c) F.A. Cotton und W. Schwotzer, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 387; (d) A. Mayr, G.A. McDermott und A.M. Dorries, *Organometallics*, 4 (1985) 608.
- 5 E.O. Fischer und A. Ruhs, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2774.
- 6 E.O. Fischer, A. Ruhs, P. Friedrich und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 465.
- 7 H. Fischer und A. Ruhs, *J. Organomet. Chem.*, 170 (1979) 181.
- 8 H. Fischer und A. Motsch, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) 301.
- 9 E.O. Fischer, A. Ruhs und D. Plabst, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 802.
- 10 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, R. Cai, K. Ackermann und D. Neugebauer, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3152.
- 11 P.S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London, 1975, S. 64.
- 12 R.J. Angelici und F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2495.
- 13 G. Cetini, O. Gambino, G.A. Vaglio und R.P. Ferrari, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1371.
- 14 A.D. Allen und P.F. Barrett, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 1655.
- 15 (a) J.D. Atwood und T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3160; (b) G.R. Dobson, *Acc. Chem. Res.*, 9 (1976) 300.
- 16 D.L. Lichtenberger und T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 366.
- 17 E.O. Fischer, A. Schwanzer, H. Fischer, D. Neugebauer und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 53.
- 18 H. Fischer, E.O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, U. Schubert und K. Ackermann, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3220.
- 19 E.O. Fischer, T.L. Lindner, F.R. Kreissl und P. Braunstein, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3139.
- 20 E.O. Fischer und G. Kreis, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1673.
- 21 H. Fischer und F. Seitz, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 247.