

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen. 158¹. Photochemische und photophysikalische Eigenschaften des Epoxidierungskatalysators $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ioannis Hatzopoulos^a, Hans-Dieter Brauer^{a,*}, Martin R. Geisberger^b,
Wolfgang A. Herrmann^{b,*}

^a Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Frankfurt, Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt am Main, Germany

^b Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching, Germany

Eingegangen 21 Februar 1996; angenommen 2 März 1996

Abstract

The photolysis of $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in methylene chloride yields, like the thermolysis, molecular oxygen in the triplet spin state. The quantum yield Q_{ph} of photolysis shows a remarkable dependence on the wavelength, increasing from 0.12 at 365 nm to 1.0 at 248 nm. One single excited state is responsible for this behaviour. The wavelength-dependent quantum yield profile corresponds in a first approximation to the ratio between the LMCT-band and the total absorption spectrum. The analysis of the latter spectrum was made on a mathematical basis using symmetrical Gauss curves. This is the first time that a fluorescence and phosphorescence emission of an alkyl transition-metal complex of d^0 -configuration has been detected, thus allowing for the determination of both the S_1 - and the T_1 -energy levels. The quantum yield of the fluorescence (Q_{f}) is below 10^{-3} ; that of the phosphorescence is below 0.04.

Zusammenfassung

Die Photolyse von $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Methylenchlorid führt ebenso wie die Thermolyse dieses Komplexes zur Abspaltung von molekularem Sauerstoff im Triplettgrundzustand. Die Photolyse-Quantenausbeute Q_{ph} zeigt eine bemerkenswerte Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge und steigt von 0,12 bei 365 nm bis zu 1,0 bei 248 nm an. Hierfür kann hauptsächlich ein einziger angeregter Zustand verantwortlich gemacht werden. Der Kurvenverlauf der wellenlängenabhängigen Quantenausbeute entspricht in guter Näherung dem Verhältnis der LMCT-Bande zum Gesamtabsorptionsspektrum. Die Zerlegung des Absorptionsspektrums in die einzelnen Banden erfolgte durch rechnerische Kurvenanalyse in symmetrische Gauss-Kurven. Erstmals konnte die Fluoreszenz- und die Phosphoreszenz-emission eines alkyhaltigen d^0 -Übergangsmetall-Komplexes detektiert werden und somit sowohl die S_1 - als auch die T_1 -Energielage bestimmt werden. Die Quantenausbeute der Fluoreszenz Q_{f} ist kleiner als 10^{-3} ; die Phosphoreszenzquantenausbeute beträgt weniger als 0,04.

Keywords: Rhenium; Photolysis; Triplet oxygen

1. Einleitung

Die Organometallicchemie hat sich bei der Etablierung praktikabler Prozesse zur Herstellung vieler organischer Grundchemikalien bestens bewährt [1–5]. Herausragende Beispiele sind die Synthesen von linearen α -Olefinen, linearen Aldehyden, Herstellung von Acetaldehyd, Essigsäure und Adiponitril [1].

Besonderes Augenmerk wird in letzter Zeit auf Organometalloxide gerichtet, beispielsweise auf den Einsatz von Organorhenium-Verbindungen als Katalysatoren in der Olefin-Epoxidierung [6,7]. Während im Vordergrund der Organometall-Chemie jahrzehntelang Komplexe von Metallen in niedrigen Oxidationsstufen standen, hat sich gezeigt, daß Metalloxide oder Oxometallate mit d^0 -Konuration in hohen Oxidationsstufen wie z.B. V_2O_5 oder $[\text{MoO}_4]^{2-}$ potentielle Kandidaten für die organische Synthese sind [8]. Die Chemie von organischen Rhenium-Verbindungen hat jüngst auch deshalb an Bedeutung gewonnen, weil das Interesse mit der Idee verknüpft ist, daß solche Verbindungen als

* Korrespondenz-Autoren.

¹ Dem Andenken an Professor Hidemasa Takaya gewidmet. — 157. Mitteilung: W.A. Herrmann, W. Baratta, E. Herdtweck, *Organometallics*, in press.

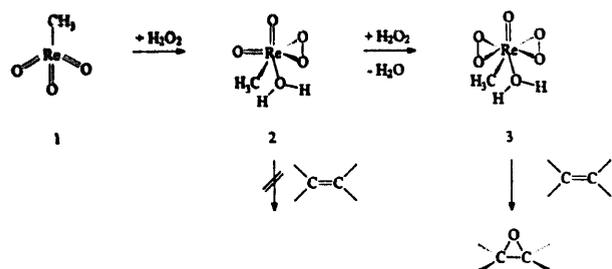


Abb. 1. Durch Zugabe von 2 Äquivalenten H_2O_2 zu 1 wird der aktive Olefin-Epoxidations-Katalysator 3 gebildet.

molekulare Modelle für die heterogene Katalyse an Metalloberflächen dienen können [9].

Die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Methyltrioxorhenium (MTO) 1 führt zu einem neuen Peroxo-Komplex des Rheniums, dem $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3, der als aktiver Katalysator in der Olefin-Epoxidierung erkannt wurde [6] (Abb. 1). Die Photochemie von MTO 1 wurde bereits von Kunkely et al. untersucht [10]. Über die photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften des Komplexes 3 soll hier erstmals berichtet werden.

2. Experimenteller Teil

2.1. Chemikalien

Der Komplex $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde nach der in der Literatur beschriebenen Vorschrift hergestellt [6]. Methylenechlorid und Tetrahydrofuran waren von der Qualität spectroscopic grade (Merck, Aldrich). Methylenechlorid wurde über basischem Aluminiumoxid (Woelm), Aktivitätsstufe I, gesüht. Ethanol und Toluol (Merck) wurden in der erhaltenen p.a. Qualität ohne weitere Reinigung verwendet.

2.2. Bestimmung der Photolyse-Quantenausbeute Q_{ph}

Als Bestrahlungs-Lichtquelle diente eine Hochdruck-Quecksilber-Lampe vom Typ Osram HBO 100/2, deren Lichtleistung durch ein optisches Feedbacksystem (PRA, Modell TX-5) stabilisiert wurde. Die Variation der Wellenlänge erfolgte innerhalb des Bereichs 248–365 nm mit einem Monochromator Schoeffel GM 252. Bestrahlt wurde in Küvetten von 1 cm Durchmesser (Helma) bei Raumtemperatur. Eine Silizium-Photodiode des Typs SCD SD 444 erfaßte den Photostrom. Die Bestrahlungsapparatur ist in [11] beschrieben.

Bei der Bestimmung von Q_{ph} wurden folgende Aktinometer verwendet: Heterocoerdianthron-endoperoxid (HCDPO) im Bereich von 248–334 nm [12] und das 9,10-Dimethylantracen (DMA) für 365 nm [13]. Die Extinktionsänderungen wurden mit einem Spektralphoto-

meter des Typs Lambda 5 (Perkin-Elmer) erfaßt. Der Umsatz betrug maximal 10%, die zunehmende Absorption durch das entstehende Photoprodukt wurde bei der Berechnung der Quantenausbeute berücksichtigt. Die Aufnahme des Reaktionsspektrums und die Bestimmung des Extinktions-Differenz-Diagramms erfolgte am Spektralphotometer PE 555 (Perkin-Elmer), das mit einer Datenstation PE 3600 (Perkin-Elmer) gekoppelt ist.

2.3. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_L der Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$)-Löschung

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_L der $^1\text{O}_2$ -Löschung durch 1 und 3 erfolgte durch Messung der $^1\text{O}_2$ -Lebensdauer in Abhängigkeit von der Konzentration von 1 im Bereich von 9×10^{-3} – $6,1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ und von 3 im Bereich von $1,4 \times 10^{-4}$ – $5,2 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. Gemäß der Gleichung

$$\frac{1}{\tau_{\Delta}} = k_{\Delta}^{\text{Solv}} + k_L^{\text{Sens}} [\text{Sens}] + k_L [\text{L}]$$

erhält man durch Auftragung der reziproken $^1\text{O}_2$ -Lebensdauer $1/\tau_{\Delta}$ gegen die Löscherkonzentration [L] aus der Steigung die Löscherkonstante k_L . Als Sensibilisator für die $^1\text{O}_2$ -Bildung wurde Methylenblau eingesetzt, in dessen Absorptionsmaximum bei 663 nm angeregt wurde.

2.4. Ermittlung der $^1\text{O}_2$ -Quantenausbeute Q_{Δ}

Die Bestimmung von Q_{Δ} erfolgte durch Vergleich der $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität der Probe mit der eines Standards mit bekannter $^1\text{O}_2$ -Quantenausbeute [14,15]. Als Standard diente Perinaphthenon (Aldrich) in luftgesättigtem Methylenechlorid ($Q_{\Delta} = 0,95 \pm 5$) [16]. Sowohl für den Standard als auch für den Peroxo-Komplex 3 betrug die Extinktion bei 308 nm 0,85, um die vollständige Ausleuchtung der Probe zu gewährleisten. Die Probe des Komplexes 3 in CH_2Cl_2 wurde in fünf freeze-pump-thaw-Zyklen bei 10^{-3} mbar entgast.

2.5. Apparatur zur Aufnahme der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren

Sowohl die Fluoreszenz- als auch die Phosphoreszenzspektren von 3 sind mit einer Lumineszenzapparatur aufgenommen worden, die in [17] beschrieben ist. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei 77 K in einem zu Glas erstarrten Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Ethanol im Verhältnis 2:1 mit der phasenverschobenen Lock-In-Technik. Zur Unterdrückung der Fluoreszenz wurde bei der Aufnahme der Phosphoreszenz vor dem Detektor ein Kantenfilter RG 660 vorgestellt. Anhand der Empfindlichkeitskurve der Germanium-Diode konn-

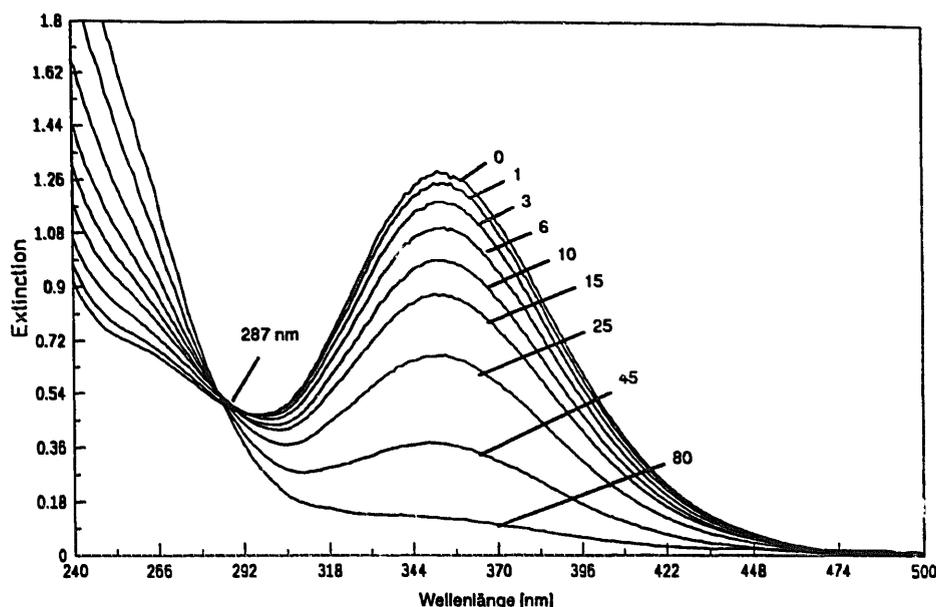


Abb. 2. Reaktionsspektrum der Photolyse von $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Methylenchlorid. $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$. Die Bestrahlungsdauer für die einzelnen Spektren ist in Minuten angegeben.

ten die Spektren rechnerisch korrigiert werden [18]. Die Fluoreszenzspektren wurden ohne Kantenfilter aufgenommen.

Die zur Aufnahme der Lumineszenzspektren verwendeten Lösungen wurden in ca. 1,5 ml Duran-Rundkuvetten mittels fünf freeze-pump-thaw-Zyklen entgast und durch Abschmelzen unter Vakuum versiegelt. Diese Rundkuvetten von 1 cm Durchmesser wurden in einem Kryostaten versenkt (Oxford Instruments DN-1704), der mit flüssigem Stickstoff gefüllt war. Die Auswertung der Lumineszenzspektren erfolgte durch Mittelung von fünf Spektren für die Phosphoreszenz und von zwei Spektren für die Fluoreszenz. Die Spektrenmittelung erlaubt ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Photolyse und Thermolyse von $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Das bei der Bestrahlung von $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Methylenchlorid bei 312 nm erhaltene Reaktionsspektrum ist in Abb. 2 wiedergegeben. Ein deutlicher isosbestischer Punkt ist bei 287 nm zu erkennen. Das Absorptionsmaximum von $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Methylenchlorid liegt bei 357 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 1020 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und ist um 7 nm blauverschoben gegenüber Wasser ($\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$, $\epsilon = 610 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [6]. Das Reaktionsspektrum zeigt eine deutliche Absorptionsabnahme im Maximum, das auf den vollständigen Abbau der Peroxo-Funktion hindeutet. Peroxo-Liganden, die side-on (η^2 -koordiniert) [4] am Rhenium gebunden sind, absorbieren in der

Regel im Bereich um 350 nm [19]. Nach 80 min Bestrahlungsdauer war die Reaktion beendet. Dabei bleichte die gelbe Eduktlösung zu einer farblosen Lösung aus.

Der isosbestische Punkt bei 287 nm deutet auf eine einheitlich verlaufende Photoreaktion hin. Zur näheren Klärung der formalen Kinetik wurde ein Extinktionsdifferenz-Diagramm erstellt [20]. In Abb. 3 ist solch ein Diagramm für die Photolyse von 3 wiedergegeben.

Für die in Abb. 3 aufgetragenen Wellenlängen bei 250 nm, 320 nm, 350 nm und 405 nm gegen die Extinktionsdifferenzen bei 370 nm, die sich aus dem Reaktionsspektrum in Abb. 2 ergeben, wird ein linearer Verlauf beobachtet. Somit geht aus dem Diagramm hervor, daß bei der Photolyse von $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

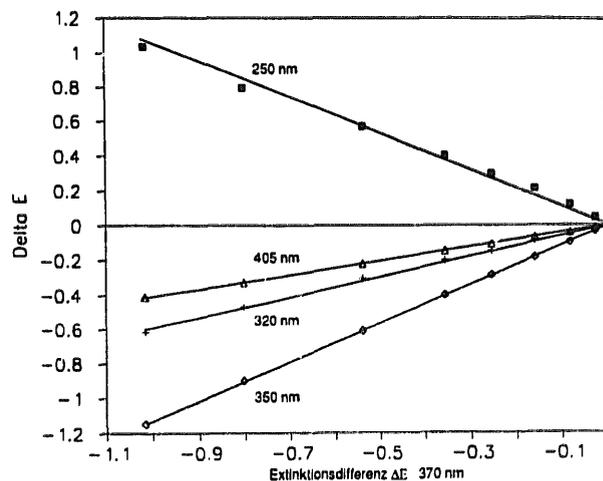


Abb. 3. Extinktionsdifferenz-Diagramm der Photolyse von $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Methylenchlorid. $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$.

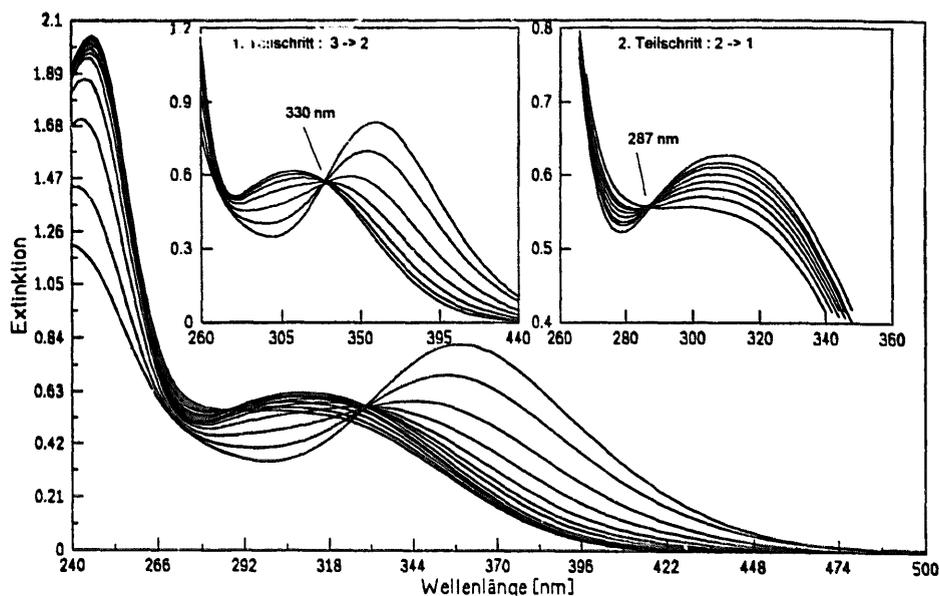


Abb. 4. Thermolyse von $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in THF bei 50°C . Der erste Teilschritt $3 \rightarrow 2$ mit dem isosbestischen Punkt bei 330 nm ist nach 7 min beendet, die zweite Teilreaktion $2 \rightarrow 1$ mit dem isosbestischen Punkt bei 287 nm ist nach 60 min beendet. Beide Reaktionen verlaufen einheitlich.

nur ein Photoprodukt, das bei 287 nm absorbiert ($\epsilon = 410\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), entsteht.

Im Zusammenhang mit der Frage nach dem Reaktionsmechanismus und dem photolytisch entstehenden Produkt, ist der Reaktionsverlauf der Thermolyse des Komplexes **3** von Interesse [6]. Aufgrund des niedrigen Siedepunktes von Methylchlorid (40°C) ist die Thermolyse in THF bei 50°C durchgeführt worden.

Bei der Thermolyse, deren Reaktionsspektrum in Abb. 4 wiedergegeben ist, erkennt man zwei isosbestische Punkte bei 330 nm und bei 287 nm , die zeitlich nacheinander auftreten.

Jeder Teilschritt verläuft uniform. Die beiden Inlets in Abb. 4 verdeutlichen dies: Jeder Teilschritt beinhaltet je einen isosbestischen Punkt. Herrmann et al. [6] konnten zeigen, daß bei der Thermolyse zunächst ein Sauerstoffatom abgespalten wird und sich das stabile Zwischenprodukt **2** bildet (siehe Abb. 5). Letzteres kann mit einem Äquivalent H_2O_2 wieder zum Diperoxo-Komplex **3** überführt werden (siehe Abb. 1). In einem zweiten Schritt wird thermisch noch ein Sauerstoffatom und das komplex gebundene Wasser abgegeben. Der isosbestische Punkt bei 330 nm ist der Teilreaktion $3 \rightarrow 2$, der isosbestische Punkt bei 287 nm der Teilreaktion $2 \rightarrow 1$ zuzuordnen. Die Thermolyse von **3** führt zum thermisch stabilen Methyltrioxorhenium MTO **1**.

Die Aktivierungsenergie für die Reaktion $3 \rightarrow 2$ liegt in der Größenordnung von $E_a = 14,7\text{ kcal mol}^{-1}$ und der präexponentielle Faktor der Arrhenius-Gleichung beträgt $A = 6,3 \times 10^7\text{ s}^{-1}$. Der niedrige Wert von A deutet auf eine spinverbotene Reaktion hin. Somit kann man davon ausgehen, daß aus dem diamagnetischen

Komplex **3** bei der Bildung von **2** das Sauerstoffatom im Triplettgrundzustand abgespalten wird und die spinerlaubte Kombination von zwei ^3O -Atomen ausschließlich zur Bildung von $^3\text{O}_2$ führt (Gleichung (1)).



Die ebenfalls spinerlaubte Reaktion (Gleichung (2)) wird aus energetischen Gründen nicht eintreten. In Übereinstimmung hiermit haben Versuche, thermisch erzeugten Singulett-Sauerstoff mittels seiner Phosphoreszenz bei 1274 nm nachzuweisen, gezeigt, daß kein Singulett-Sauerstoff entsteht. Dieses Ergebnis steht im Ein-

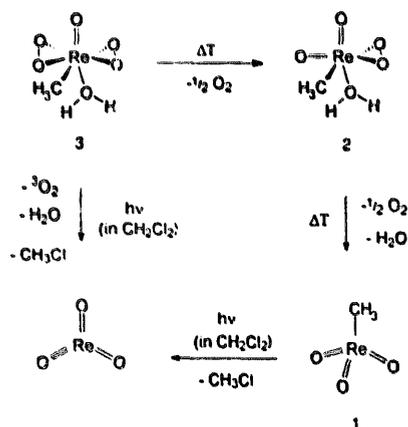


Abb. 5. Reaktionsmechanismus der Photolyse und Thermolyse von $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

klang mit der von Aubry [21] gemachten Beobachtung, wonach die katalytische Spaltung von H_2O_2 durch ReO_4^- -Ionen nicht zur Bildung von $^1\text{O}_2$ führt.

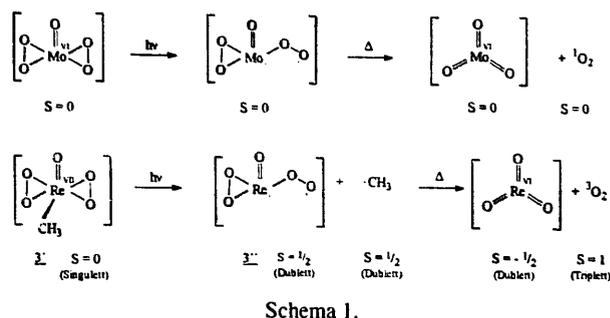
Aus den Reaktionsspektren der Thermolyse (Abb. 4) und der Photolyse (Abb. 2) geht hervor, daß die jeweils gebildeten Endprodukte nicht die gleichen spektralen Eigenschaften besitzen. Die Photolyse führt zu einem von der Thermolyse unterschiedlichen Produkt. Während die Thermolyse über zwei Schritte zum MTO **1** führt und bei jedem Teilschritt jeweils ein Sauerstoffatom abgespalten wird, ist für die Photolyse weder **2** als Zwischenprodukt noch **1** als Endprodukt gefunden worden.

Wie in Abb. 5 gezeigt, entsteht als Endprodukt der Photolyse von **3** nicht wie bei der Thermolyse **1**, sondern das Rheniumoxid ReO_3 . Dies wird durch die Tatsache gestützt, daß das Absorptionsspektrum des Endprodukts der Photolyse identisch ist mit dem Absorptionsspektrum von ReO_3 in Methylchlorid.

Kunkely et al. beschreiben für die Photolyse von **1**, daß der energetisch niedrigste LMCT-Übergang für **1** nicht nur die Anregung eines $\text{CH}_3\text{-Re}$ σ -bindenden Elektrons (HOMO) in ein Re-O antibindendes π -Orbital (LUMO) beinhaltet und die damit verbundene Homolyse der $\text{CH}_3\text{-Re}$ -Bindung, sondern auch die Schwächung der Rhenium-Sauerstoff-Bindungen [10]. Da die Photolyse von **1** zu demselben Produkt wie die Photolyse von **3** führt (mit dem Unterschied, daß bei **3** noch zusätzlich molekularer Sauerstoff gebildet wird), ist ein analoger oder zumindest ähnlicher Mechanismus anzunehmen. Bei der Photolyse von MTO **1** in chlorhaltigen organischen Lösungsmitteln entsteht ebenfalls CH_3Cl und ReO_3 [10]. Bemerkenswerterweise liegt der isobestische Punkt der Photolyse von **3** wie beim zweiten Teilschritt der Thermolyse von **2** \rightarrow **1** ebenfalls bei 287 nm.

Zur Klärung der Frage, ob der bei der Photolyse gebildete Sauerstoff als Singulett-Sauerstoff entsteht, wurde versucht, diesen anhand seiner Phosphoreszenz bei 1274 nm nachzuweisen. Da die $^1\text{O}_2$ -Quantenausbeute Q_Δ weniger als 1×10^{-3} betrug, ist davon ausgehen, daß der photolytisch gebildete Sauerstoff als $^3\text{O}_2$ entsteht. Dieses Ergebnis überrascht insofern, als der strukturell ähnliche Komplex $\text{MoO}(\text{O}_2)_2[\text{HMPT}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ unter identischen Bedingungen Singulett-Sauerstoff bildet [22]. An diesem Komplex konnte gezeigt werden, daß die Photolyse nur aus einem höher angeregten Zustand erfolgt und ausschließlich zur Bildung von $^1\text{O}_2$ führt.

Dieses unterschiedliche Verhalten läßt sich durch folgende Reaktionsschemata erklären. Für die nachfolgenden Überlegungen genügt es, im Falle des Mo-Komplexes nur das Oxidiperoxo-Fragment zu betrachten und im Falle des Rhenium-Komplexes das Fragment **3'** zu betrachten. Peroxokomplexe des Molybdäns spalten photochemisch ein Sauerstoffmolekül vermutlich in folgender Weise ab (Schema 1).



Die Photolyse des Mo-Komplexes erfolgt nachweislich aus einem höher angeregten Singulettzustand. Daher muß der photochemische Primärschritt spinerlaubt sein. Wie aus dem Schema hervorgeht, haben alle beteiligten Spezies einen Singulettzustand (Gesamtspin $S=0$). Dieser Eliminierungsmechanismus von molekularem Sauerstoff wurde auch von Ledon et al. [23] für Diperoxo-Komplexe von Molybdänporphyrinen vorgeschlagen.

Unter der Annahme, daß der photochemische Primärschritt im Falle von **3'** ebenfalls spinerlaubt verläuft und daß in diesem Fall konzertiert die Methylgruppe abgespalten und eine Rhenium-Sauerstoff-Bindung gespalten wird, muß das Intermediat **3''** einen Dublettzustand besitzen. Wenn dieses wiederum spinerlaubt unter Sauerstoffabspaltung zerfällt, kann dann das freigesetzte Sauerstoffmolekül im Triplettzustand gebildet werden. In Übereinstimmung hiermit steht die Beobachtung, daß kein $^1\text{O}_2$ nachzuweisen ist.

3.2. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_L der $^1\text{O}_2$ -Löschung

Foote et al. [24,25] konnten kürzlich zeigen, daß Organometall-Komplexe mit Singulett-Sauerstoff stabile Peroxo-Komplexe bilden. Im Falle des Vaska-Komplexes [26,27] $\text{trans-Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ kann die Bildung des Disauerstoffaddukts sowohl mit Triplett- als auch mit Singulett-Sauerstoff erreicht werden. Die Untersuchungen von MTO **1** haben gezeigt, daß dieser nicht mit Singulett-Sauerstoff reagiert, sondern diesen nur physikalisch löscht. Die Geschwindigkeitskonstante k_L liegt in der Größenordnung von etwa $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Diese physikalische Löschung läßt sich durch die Theorie der $^1\text{O}_2$ -Löschung durch endständige Oszillatoren [28] erklären. Allein durch die Löschwirkung durch die drei Alkyl-C-H Oszillatoren ($309 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pro C-H-Oszillator) summiert sich ein Wert von etwa $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und erklärt den Wert für die physikalische Löschung von Singulett-Sauerstoff.

Der Peroxo-Komplex **3** weist hingegen eine vergleichsweise hohe Geschwindigkeitskonstante k_L auf von $1,4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert weicht von den bisher untersuchten Peroxo-Übergangsmetall-Komple-

Tabelle 1

Die Quantenausbeuten der Photolyse von **3** in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge

| Wellenlänge (nm) | Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (kK) | Konzentration (mol l ⁻¹) | Quantenausbeute Q_{Ph} |
|------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 248 | 40,32 | $1,27 \times 10^{-3}$ | $1,00 \pm 0,10$ |
| 280 | 35,71 | $1,29 \times 10^{-3}$ | $0,94 \pm 0,08$ |
| 302 | 33,11 | $1,40 \times 10^{-3}$ | $0,55 \pm 0,07$ |
| 312 | 31,95 | $9,00 \times 10^{-4}$ | $0,41 \pm 0,06$ |
| 334 | 29,94 | $1,36 \times 10^{-3}$ | $0,32 \pm 0,04$ |
| 365 | 27,40 | $1,34 \times 10^{-3}$ | $0,12 \pm 0,03$ |

zen ab, wie beispielsweise das Disauerstoffaddukt des Vaska-Komplexes $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2)$, für das eine Geschwindigkeitskonstante k_L der $^1\text{O}_2$ -Löschung in der Größenordnung von $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gefunden wurde [29]. Werte von der für **3** gefundenen Größenordnung sind bisher nur für Peroxo-Komplexe von Übergangsmetallporphyrinen gefunden worden [30].

3.3. Wellenlängenabhängigkeit der Photolyse-Quantenausbeute Q_{Ph}

Am Mimounschen Komplex $\text{MoO}(\text{O}_2)_2[\text{HMPT}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ konnte gezeigt werden, daß die Photolyse und die damit verbundene Eliminierung von Singulett-Sauerstoff erst aus einem höher angeregten Zustand erfolgt [22,29] und die Quantenausbeuten der Photolyse von der eingestrahlten Wellenlänge abhängen. Solch eine Abhängigkeit ist auch für Endoperoxide aromatischer

Kohlenwasserstoffe gefunden worden, die ebenfalls erst aus höher angeregten Zuständen Singulett-Sauerstoff eliminieren [31].

Zur Klärung der Frage, ob dies auch für **3** der Fall ist, wurden die Photolyse-Quantenausbeuten Q_{Ph} in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge bestimmt. Die Bestimmung von Q_{Ph} erfolgte durch spektralphotometrische Verfolgung der Extinktionsänderung bei $\lambda = 350 \text{ nm}$. Unter diesen Bedingungen ist Q_{Ph} unabhängig von der Konzentration und der Bestrahlungsdauer. Wie aus Abbildung 6 deutlich hervorgeht, zeigen die Quantenausbeuten eine bemerkenswerte Abhängigkeit von der Bestrahlungswellenlänge. In Tabelle 1 sind die Quantenausbeuten für die jeweiligen Wellenlängen wiedergegeben.

Aus Abb. 6 ist zu ersehen, daß Q_{Ph} von 0,12 bei 365 nm stetig ansteigt und bei 248 nm den Wert von 1,0 erreicht.

Einen Ansatz, die Wellenlängenabhängigkeit der Photolyse-Quantenausbeuten zu interpretieren, wird durch die Möglichkeit gegeben, Absorptionsspektren von Komplex-Verbindungen rechnerisch in seine Komponenten, den einzelnen elektronischen Übergängen, zu zerlegen. Näherungsweise lassen sich diese Übergänge als symmetrische Gauss-Funktionen darstellen [32,33]. Für ein aus N Gauss-Kurven zusammengesetztes Spektrum in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ gilt:

$$f_{\text{ges}}(\tilde{\nu}) = \sum_{n=1}^N \epsilon_{0n} \cdot e^{-[(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{0n})/h_{1/2n}]^2} \quad (3)$$

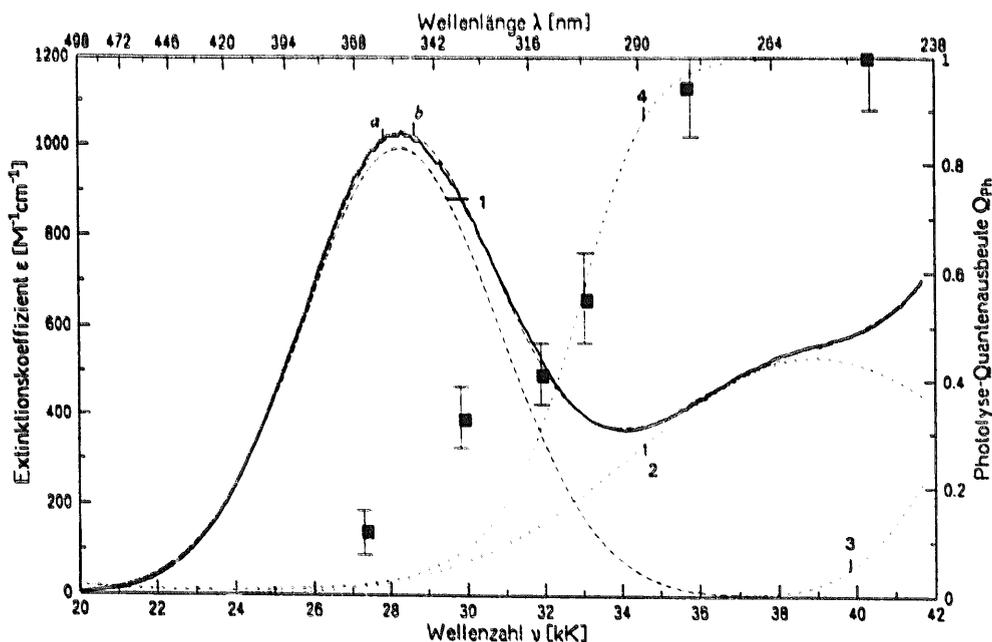


Abb. 6. Kurvenanalyse für das Absorptionsspektrum von $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in CH_2Cl_2 . Die Berechnung der symmetrischen Gauss-Kurven erfolgte mit dem Marquardt-Algorithmus: (a) Exp. Absorptionsspektrum; (b) Ber. Absorptionsspektrum. 1, 2, 3: Berechnete Gauss-Kurven; 4: $f_4(\tilde{\nu}_i) = f_2(\tilde{\nu}_i) + f_3(\tilde{\nu}_i)/f_{\text{ges}}(\tilde{\nu}_i)$; ■: Photolyse-Quantenausbeuten Q_{Ph} .

Tabelle 2

Die Parameter: Extinktionskoeffizient im Maximum ε_{0n} , Halbwertsbreite $h_{1/2n}$ und Kurvenmittelpunkt $\tilde{\nu}_{0n}$ der Gauss-Kurven, die für die näherungsweise Beschreibung des Absorptionsspektrums von $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ berechnet worden sind

| n | $\varepsilon_{0n} (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ | $h_{1/2n} (\text{kK})$ | $\tilde{\nu}_{0n} (\text{kK})$ |
|-----|---|------------------------|--------------------------------|
| 1 | 994 | 5,08 | 28,26 |
| 2 | 532 | 9,12 | 38,96 |
| 3 | 495 | 4,12 | 44,07 |

mit ε_{0n} = Amplitude (entspricht dem Extinktionskoeffizient im Maximum ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)), $\tilde{\nu}_{0n}$ = Kurvenmittelpunkt und der Halbwertsbreite $h_{1/2n}$.

Die Gauss-Kurven des Absorptionsspektrums von $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ konnten mit Hilfe eines FORTRAN 77 Programmes [34] berechnet werden, das die Zerlegung des Spektrums in seine Komponenten nach dem Marquardt-Algorithmus [35] vornimmt. Das Absorptionsspektrum konnte somit am besten aus drei Gauss-Kurven beschrieben werden ($N = 3$). Die hierbei berechneten Parameter sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Das Ergebnis der rechnerischen Zerlegung des Absorptionsspektrums von **3** ist ebenfalls in Abb. 6 wiedergegeben. Das aus den drei berechneten Gauss-Kurven 1, 2 und 3 durch Superposition zusammengesetzte Spektrum (b) entspricht fast exakt dem experimentell erhaltenen Spektrum (a). Jedoch stellt die Beschreibung von elektronischen Übergängen durch berechnete symmetrische Gauss-Kurven nur eine Näherung dar. Eine direkte Zuordnung der berechneten Banden zu definierten elektronischen Übergängen ist mit dieser Methode nur bis zu einem gewissen Grad möglich.

Trägt man allerdings das Verhältnis einer Gauss-Kurve $f_n(\tilde{\nu}_i)$ zur Gesamtfunktion $f_{\text{ges}}(\tilde{\nu}_i)$ gegen die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ auf und erhält eine Kurve, die mit den experimentell bestimmten Quantenausbeuten korreliert, dann deutet dies darauf hin, daß nur ein einzelner elektronischer Übergang für die Photoreaktion verantwortlich ist. Das Verhältnis der Absorptionsbanden entspricht dem Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten für den elektronischen Übergang in die einzelnen angeregten Zustände [29,32,33]. In Abb. 6 beschreibt Kurve 4 diese Korrelation. Im vorliegenden Fall sind für die Beschreibung der Wellenlängenabhängigkeit zwei Gauss-Funktionen, $f_2(\tilde{\nu}_i)$ und $f_3(\tilde{\nu}_i)$, zu berücksichtigen. Kurve 4 wird durch die folgende Gleichung (4) beschrieben:

$$f_4(\tilde{\nu}_i) = \frac{f_2(\tilde{\nu}_i) + f_3(\tilde{\nu}_i)}{f_{\text{ges}}(\tilde{\nu}_i)} \quad (4)$$

Zwar setzt sich die Funktion $f_4(\tilde{\nu}_i)$ aus zwei Funktionen zusammen, doch ist hauptsächlich nur ein elektronischer Übergang, der mit der Kurve 2 beschrieben wird, für die Photodissoziation verantwortlich. Der Anteil der Kurve 3 spielt nur für die kürzestwellige Quantenausbeute bei 248 nm eine Rolle. Dies wird an der Tatsache deutlich, daß bei dieser Wellenlänge Q_{ph} den Wert von 1,0 erreicht und nicht gemäß dem Kurvenverlauf von 2 durch ein Maximum geht oder im Rahmen der Fehlergrenze konstant bleibt. Aus der Korrelation zwischen $f_3(\tilde{\nu}_i)$ und den Quantenausbeuten ergibt sich, daß der angeregte reaktive Zustand $f_2(\tilde{\nu}_i)$ mit einer Effizienz von 1 die Photoreaktion eingeht und alle anderen angeregten Zustände (mit Ausnahme von $f_3(\tilde{\nu}_i)$ bei 248 nm) nicht reaktiv sind.

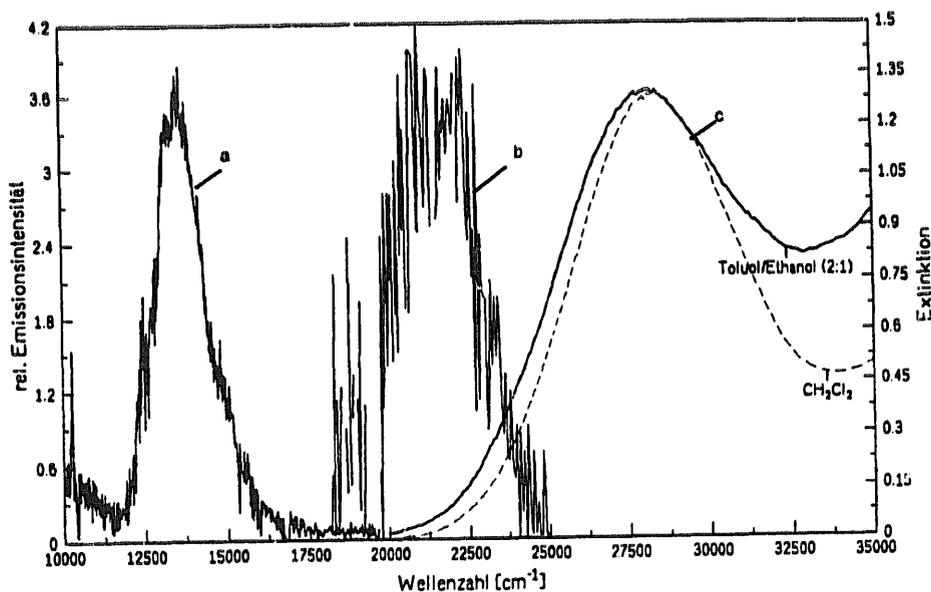


Abb. 7. (a) Korrigiertes Phosphoreszenzspektrum und (b) korrigiertes Fluoreszenzspektrum von $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Toluol-Ethanol (2:1) bei 77 K. $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$, Halbwertsbreite des Emissionsmonochromators $\lambda_{1/2} = 40 \text{ nm}$. (c) Absorptionsspektren in Methylenchlorid und in Toluol-Ethanol (2:1) bei Raumtemperatur.

In Übereinstimmung mit dem Befund beim Mo-Komplex $\text{MoO}(\text{O}_2)_2[\text{HMPT}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ erfolgt auch die Photolyse von **3** in erster Linie aus einem höher angeregten Singulettzustand. Aus dieser Tatsache folgt, daß wie früher angenommen, der photochemische Primärschritt bei der Photolyse von **3** ein spinerlaubter Prozess sein muß, da er erfolgreich mit dem internal conversion in den ersten angeregten Zustand konkurrieren kann.

3.4. Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren

Bisher ist Lumineszenzemission bei Organometallkomplexen nur selten beobachtet worden. Anpo et al. beschreiben, daß insbesondere d^0 -Oxometallate lediglich in fester Phase lumineszieren [8]. Eine bisher einzige Ausnahme für die kondensierte Phase bildet das Methyltrioxorhenium **1**, für das Kunkely et al. eine Phosphoreszenzemission in einer H_2O -Ethanol-Matrix bei 77 K gefunden haben [10].

Die Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften von **3** in Toluol-Ethanol-Gläsern bei 77 K haben gezeigt, daß diese Verbindung sowohl fluoresziert als auch phosphoresziert. Dies ist nach unserem Wissen das erste Beispiel, daß bei einem alkyhaltigen d^0 -Übergangsmetall-Komplex beide Emissionen zu beobachten sind. In Abb. 7 sind diese Spektren zusammen mit dem Absorptionsspektrum wiedergegeben. Bei den Lumineszenzspektren handelt es sich um korrigierte Spektren [18].

Diejenigen organometallischen Verbindungen, bei denen man bisher eine Lumineszenz beobachtet hat, haben wie auch **3** einen diamagnetischen Grundzustand [36,37].

Im allgemeinen erfolgt eine Emission bei Organometallkomplexen aus dem energetisch niedrigsten Triplettzustand. Obwohl diese Phosphoreszenzemission einen spinverbotenen Übergang darstellt, wird dieser speziell bei Übergangsmetallen der fünften und sechsten Periode aufgrund einer zunehmenden Spin-Bahn-Kopplung (innerer Schweratomeffekt) teilweise gelockert [38,39]. Dieses erhöhte intersystem crossing bewirkt nach Elektronenanregung eine rasche Population der Triplettzustände. Deshalb ist bei Organometallkomplexen nur in den seltensten Fällen eine Fluoreszenzemission, die aus dem energetisch niedrigsten Singulettzustand entsteht, beobachtet worden. Dies wiederum erklärt, daß auch bei **3** die Phosphoreszenzemission deutlich intensiver ist als die Fluoreszenz.

Durch Integration der Lumineszenzspektren ergibt sich ein Intensitätsverhältnis von Phosphoreszenz- zur Fluoreszenzemission von etwa 40:1. Versuche, die Fluoreszenzquantenausbeute Q_F bei Raumtemperatur in entgaster Lösung in Toluol/Ethanol (2:1) zu bestimmen, ergaben eine Quantenausbeute von $Q_F < 1 \times 10^{-3}$. Für eine genauere Bestimmung war das Emissionssignal zu schwach. Demnach kann für die Phosphoreszenz-

Tabelle 3

Termlagen der niedrigsten angeregten Zustände von **3** in Toluol-Ethanol (2:1)

| | λ (nm) | $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) | E (kJ mol^{-1}) |
|-------|----------------|------------------------------------|------------------------------|
| S_1 | 422 ± 5 | 23700 ± 300 | 284 |
| T_1 | 733 ± 3 | 13643 ± 40 | 163 |

quantenausbeute Q_P lediglich ein Wert in der Größenordnung von $Q_P < 4 \times 10^{-2}$ angegeben werden.

Aus der Lage des Phosphoreszenzspektrums kann die Energie des T_1 -Zustands von **3** ermittelt werden. In Tabelle 3 sind die aus Abb. 7 erhaltenen Termlagen für **3** wiedergegeben.

Für das d^0 -Oxid **1** ist ein Emissionsmaximum von $\lambda_{\text{max}} = 640$ nm für den niedrigsten LMCT-Übergang bei 77 K in wässriger Ethanolösung angegeben. Im Vergleich hierzu liegt der T_1 -Zustand von **3** in Toluol-Ethanol (2:1) bei 77 K mit einem Emissionsmaximum von 733 nm um etwa $23,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ energetisch niedriger. Trotz niedriger liegenden Triplettzustandes ist jedoch die Rotverschiebung von Absorptionsmaximum zum Emissionsmaximum der Phosphoreszenz bei **3** mit $\Delta\tilde{\nu} = 14930 \text{ cm}^{-1}$ um 6470 cm^{-1} kleiner als die beim Methyltrioxorhenium ($\Delta\tilde{\nu} = 21400 \text{ cm}^{-1}$).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm Peroxidchemie) und dem Fonds der Chemischen Industrie wird für finanzielle Unterstützung gedankt. Der Alexander S. Onassis Public Benefit Foundation, Athen, gilt der Dank für die finanzielle Unterstützung von I. Hatzopoulos.

Literaturverzeichnis

- [1] B. Cornils und W.A. Herrmann (Hrsgb.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, in press.
- [2] W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1269.
- [3] C. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallics*, Teubner-Verlag, Stuttgart, 2. Aufl., 1988.
- [4] G.W. Parshall, *Organometallics*, 6 (1987) 687.
- [5] W. Kaim und B. Schwederski, *Bioorganische Chemie*, Teubner-Verlag, Stuttgart, 1991.
- [6] W.A. Herrmann, R.W. Fischer, W. Scherer und M.U. Rauch, *Angew. Chem.*, 105 (8) (1993) 1209.
- [7] W.A. Herrmann, R.W. Fischer, M.U. Rauch und W. Scherer, *J. Mol. Catal.*, 86 (1994) 243.
- [8] M. Anpo, M. Kondo, S. Collucia, C. Louis und M. Che, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 8791.
- [9] F. Bottomley und L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.*, 28 (1988) 339.
- [10] H. Kunkely, Th. Türk, C. Teixeira, C. de Meric de Bellefon,

- W.A. Herrmann und A. Vogler, *Organometallics*, 10 (1991) 2090.
- [11] W. Drews, R. Schmidt und H.-D. Brauer, *J. Photochem.*, 6 (1976) 391.
- [12] R. Schmidt und H.-D. Brauer, *J. Photochem.*, 25 (1984) 498.
- [13] H.J. Adick, R. Schmidt und H.-D. Brauer, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 45 (1988) 89.
- [14] A.A. Gorman, J. Hamblett und M.A.J. Rodgers, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4679.
- [15] R. Schmidt und H.-D. Brauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6976.
- [16] R. Schmidt, C. Taniellian, R. Dunsbach und C. Wolff, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 79 (1994) 11.
- [17] A. Völcker, H.-J. Adick, R. Schmidt und H.-D. Brauer, *Chem. Phys. Lett.*, 159 (1) (1989) 103.
- [18] R. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.*, 151 (1988) 369.
- [19] A.P. Filippov, G.A. Konishevskaya, V.M. Belousov und S.B. Krisenko, *Zh. Neorg. Khim.*, 22 (1977) 331.
- [20] H. Mauser, *Formale Kinetik*, Bertelsmann Universitätsverlag, 1974.
- [21] J.M. Aubry, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 5844.
- [22] M. Seip und H.-D. Brauer, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 76 (1993) 1.
- [23] H.J. Ledon, M. Bonnet und D. Galland, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6209.
- [24] M. Selke und C.S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 1166.
- [25] M. Selke, C.S. Foote und W.L. Karney, *Inorg. Chem.*, 32 (24) (1993) 5425.
- [26] L. Vaska, *Science*, 140 (1963) 840.
- [27] L. Vaska und S.S. Bath, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1333.
- [28] R. Schmidt und E. Afshari, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96 (6) (1992) 788.
- [29] M. Seip, *Dissertation*, Universität Frankfurt, 1993.
- [30] I. Hatzopoulos, *Dissertation*, Universität Frankfurt, 1995.
- [31] R. Schmidt, W. Drews und H.-D. Brauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2791.
- [32] C.K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.*, 8 (1954) 1495.
- [33] H. Siebert und M. Linhard, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 11 (1957) 318.
- [34] P.R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Scientist*, McGraw-Hill, New York, 1969, Section 13.
- [35] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky und W.T. Vetterling, *Numerical Recipes – The Art of Scientific Computing (Fortran 77 Version)*, Cambridge University Press, 1989.
- [36] V. Balzani und V. Carassiti, *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic Press, New York, 1970.
- [37] J. Sykora und J. Simon, *Coord. Chem. Rev.*, 107 (1990) 1.
- [38] K.A. Jørgensen und R. Hoffmann, *Acta Chem. Scand. B.*, 40 (1986) 411.
- [39] A. Vogler und H. Kunkely, in K. Kalyanasundaram und M. Grätzel (Hrsgb.), *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds*, Kluwer, 1993, p. 71