

Journal of Organometallic Chemistry, 72 (1974) 197–109
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN AN CARBONYL(DIORGANYLDITHIOPHOSPHINATO)-KOMPLEXEN DES MANGANS UND RHENIUMS

EKKEHARD LINDNER und HEINZ BERKE

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 14. Dezember 1973)

Summary

The substitution reactions of monomeric dithiophosphinato complexes $R_2PS_2M(CO)_4$ ($R = C_2H_5, C_6H_5$; $M = Mn, Re$) with monodentate ligands $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$ and pyridine are examined kinetically. The reactions with $P(C_6H_5)_3$ and pyridine follow first-order and those with $As(C_6H_5)_3$ second-order kinetics. The rate constants as well as activation parameters are calculated and discussed in detail together with the reaction mechanism.

Zusammenfassung

Die Substitutionsreaktionen der monomeren Dithiophosphinatokomplexe $R_2PS_2M(CO)_4$ ($R = C_2H_5, C_6H_5$; $M = Mn, Re$) mit einzähligen Liganden wie $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$ und Pyridin werden kinetisch untersucht. Die Reaktionen mit $P(C_6H_5)_3$ und Pyridin verlaufen erster, diejenigen mit $As(C_6H_5)_3$ zweiter Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten sowie die Aktivierungsparameter werden berechnet und zusammen mit dem Mechanismus der Reaktionen eingehend diskutiert.

Einleitung

In den vergangenen Jahren erschienen zahlreiche Veröffentlichungen über Dithiophosphinato-Komplexe von Metallen in niedrigen Oxydationsstufen, die sich mit der Reaktivität dieser Verbindungen und ihren strukturellen Merkmalen befassten [1–12]. Speziell bei Mangan und Rhenium wurden dabei sowohl monomere als auch dimere Tetra- bzw. Tricarbonyl(diorganyldithiophosphinato)-Komplexe des Typs $R_2PS_2M(CO)_4$ bzw. $[R_2PS_2M(CO)_3]_2$ ($R = \text{Alkyl-, Aryl-Rest}$; $M = Mn, Re$) und ihr Verhalten gegenüber ein- und zweizähligen Liganden beschrieben [11–13]. Die Kristall- und Molekülstruktur der dimeren Komplexe wurde zuletzt am Beispiel von $[(C_2H_5)_2PS_2Re(CO)_3]_2$ ermittelt [14]. Um weitere Kenntnisse über die Natur der Reaktivität der monomeren Tetra- bzw. Tri-

carbonyl(diorganylthiophosphinato)-Komplexe zu gewinnen, erschien es wünschenswert, vor allem kinetische Untersuchungen durchzuführen. Durch die Übergangszustände der Reaktionen sollten sich neue Informationen ergeben, die einen besseren Einblick in die Eigenschaften der Ausgangs- und Endprodukte gestatten. Unter den bislang bekanntgewordenen Veröffentlichungen über Ligandenauschreaktionen an Carbonylkomplexen [15] wurden zur vergleichenden Diskussion solche herangezogen, die mit den hier untersuchten Systemen der Tetracarbonyl- bzw. Tricarbonyl(diorganylthiophosphinato)-Komplexe von Mangan und Rhenium strukturelle Ähnlichkeit besitzen und sich daher nach folgenden Gesichtspunkten gliedern lassen:

(a) Pseudooktaedrisch konfigurierte Tetra- bzw. Tricarbonyl-Systeme der allgemeinen Zusammensetzung $M(\text{CO})_4\text{LL}'$ [16–18] bzw. $[M(\text{CO})_3\text{L}_2]_2$ [19–21] mit Zentralmetallen der formalen Oxydationsstufe +I.

(b) Bei dem in den Komplexen vorliegenden Dithiophosphinat-Rest handelt es sich um einen Chelatliganden [22–28].

Resultate und Diskussion

Untersucht wurde die Kinetik der Reaktionen gemäss den Gleichungen 1a–1l und 2a–2l, wobei sich die Substitutionsprodukte aus den einander entsprechenden monomeren und dimeren Ausgangsverbindungen darstellen lassen:



| R | L | | | M |
|------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----|----|
| | $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | Pyr | |
| C_2H_5 | 1a | 1b | 1c | Mn |
| C_6H_5 | 1d | 1e | 1f | Mn |
| C_2H_5 | 1g | 1h | 1i | Re |
| C_6H_5 | 1j | 1k | 1l | Re |



| R | L | | | M |
|------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----|----|
| | $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | Pyr | |
| C_2H_5 | 2a | 2b | 2c | Mn |
| C_6H_5 | 2d | 2e | 2f | Mn |
| C_2H_5 | 2g | 2h | 2i | Re |
| C_6H_5 | 2j | 2k | 2l | Re |

Mit Ausnahme der Komplexe $\text{R}_2\text{PS}_2\text{M}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{M} = \text{Mn}$, $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{M} = \text{Mn}$, Re , $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Pyr) sind alle Verbindungen in der Literatur bereits beschrieben [7, 8, 10, 11, 13]. Die Reaktionen gemäss Gl. 1b und 1e bzw. 2b und 2e konnten nicht untersucht werden, da die resultierenden Substitutionsprodukte $\text{R}_2\text{PS}_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_6H_5) nicht nur in Lösung, sondern auch in kristallinem Zustand zu instabil sind.

TABELLE 1

FARBEN, SCHMELZPUNKTE UND $\nu(\text{C—O})$ IR-FREQUENZEN (IN cm^{-1}) DER NEUDARGESTELLTEN KOMPLEXE DES TYPES $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{M}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ UND $\text{R}_2\text{PS}_2\text{M}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

| Verbindung | Farbe | $\text{Fp} (^\circ\text{C})$ | $\nu(\text{C—O})(\text{Lsg. CCl}_4)$ | $\nu(\text{C—O})(\text{KBr/fest})$ |
|--|------------|------------------------------|--|---|
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ | gelborange | 120-122 | 2022st (A') 1945.5st (A') 1918.5st (A'') | 2014sst (A') 1938sst (A') 1911sst (A'') |
| $\text{R}_2\text{PS}_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ | orange | 140-142 (Zers.) | 2024sst (A') 1950st (A') 1918.5st (A'') | |
| $\text{R}_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{AsR}_3$ | hellgelb | 164-165 | 2030sst (A') 1938st (A') 1915st (A'') | 2031st (A') 1930st (A') 1902st (A'') |
| $\text{R}_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{Pyr}$ | farblos | 190-191 | 2027st (A') 1925.5st (A') 1908st (A'') | |

Die hier ergänzend dargestellten Dithiophosphinatoderivate, deren charakteristische Eigenschaften in Tabelle 1 zusammengestellt sind, wurden elementaranalytisch und IR-spektroskopisch identifiziert. Entgegen früheren Angaben [29] sind die phosphinsubstituierten Derivate des Mangans $\text{R}_2\text{PS}_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) unter milden Bedingungen zugänglich.

Die Konzentrationsänderungen der Ausgangs- und Endprodukte entsprechend den Gl. 1a–1l wurden durch Intensitätsmessung der charakteristischen CO-Absorptionsbanden im 5μ -Bereich (Lösung CCl_4) verfolgt. Die Gesamtreaktionen bezüglich der Gl. 1a, 1c, 1d, 1f, 1g, 1i, 1j und 1l sind erwartungsgemäss, auch innerhalb grösserer Temperaturbereiche, erster Ordnung. Die Kinetik wird damit durch Gl. 3 festgelegt.

$$\frac{dc(\text{R}_2\text{PS}_2\text{M}(\text{CO})_4)}{dt} = -k_1 \cdot c(\text{R}_2\text{PS}_2\text{M}(\text{CO})_4) \quad (3)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 mit berechneten Maximalabweichungen und den expliziten Ordnungen der Reaktionen sind in Tabelle 2 einander gegenübergestellt. Zur besseren Anschaulichkeit ist in Fig. 1 die logarithmische Konzentrationsabnahme beispielsweise von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$ (Gl. 1g) in Abhängigkeit von der Temperatur gegen die Zeit aufgetragen.

Aus den Temperaturabhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten wurden die Aktivierungsparameter der Reaktionen gemäss Gl. 1d, 1f, 1g, 1i, 1j und 1l bestimmt (vgl. Tabelle 3), welche sich aus der Theorie der Übergangszustände ergeben:

$$k_1 = \frac{kT}{h} \cdot \frac{\Delta S^\ddagger}{e^R} \cdot e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (4)$$

TABELLE 2

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN UND REAKTIONSORDNUNGEN DER Gl. 1a, 1c, 1d, 1f, 1e, 1i, 1j UND 1l

| Gleichung | Temperatur (°C) | Geschw.-Konst. $k_1 \cdot 10^4 (\text{sec}^{-1})$ | Explizite Ordnung der Reaktion |
|-----------|-----------------|--|--------------------------------|
| 1a | 2.5 | 13.07 ± 0.19 | 0.88 |
| 1c | 2.7 | 14.43 ± 0.32 | 0.94 |
| 1d | 2.1 | 4.358 ± 0.016 | 1.02 |
| | 4.9 | 7.941 ± 0.028 | 0.97 |
| | 5.3 | 8.714 ± 0.072 | 0.92 |
| | 6.5 | 9.074 ± 0.044 | 0.97 |
| | 6.9 | 9.625 ± 0.085 | 1.05 |
| 1f | 0.7 | 3.144 ± 0.011 | 0.90 |
| | 1.5 | 3.776 ± 0.010 | 1.06 |
| | 3.8 | 6.241 ± 0.027 | 0.99 |
| | 5.5 | 8.981 ± 0.060 | 0.99 |
| 1g | 6.6 | 9.411 ± 0.087 | 0.92 |
| | 21.0 | 3.200 ± 0.015 | 0.96 |
| | 22.0 | 3.805 ± 0.018 | 1.03 |
| | 23.0 | 4.374 ± 0.018 | 0.93 |
| | 24.0 | 5.180 ± 0.024 | 1.00 |
| | 25.0 | 6.085 ± 0.037 | 1.03 |
| | 26.1 | 7.150 ± 0.047 | 0.93 |
| | 27.0 | 8.186 ± 0.053 | 0.90 |
| 28.0 | 9.041 ± 0.069 | 1.00 | |
| 1i | 21.1 | 3.326 ± 0.016 | 0.90 |
| | 22.0 | 3.845 ± 0.013 | 0.98 |
| | 23.1 | 4.412 ± 0.020 | 1.00 |
| | 24.35 | 5.407 ± 0.026 | 0.95 |
| | 25.0 | 6.061 ± 0.040 | 0.95 |
| | 26.0 | 7.021 ± 0.065 | 1.13 |
| | 26.85 | 7.778 ± 0.026 | 0.99 |
| | 28.0 | 9.098 ± 0.044 | 0.96 |
| 1j | 25.65 | 1.696 ± 0.007 | 1.20 |
| | 26.50 | 2.001 ± 0.009 | 1.05 |
| | 27.70 | 2.416 ± 0.005 | 1.05 |
| | 28.60 | 2.609 ± 0.008 | 1.07 |
| | 29.60 | 2.994 ± 0.007 | 0.99 |
| | 30.70 | 3.581 ± 0.016 | 1.04 |
| | 31.60 | 4.143 ± 0.022 | 0.95 |
| | 32.70 | 5.344 ± 0.018 | 0.98 |
| 1l | 25.70 | 1.674 ± 0.007 | 1.01 |
| | 26.55 | 1.924 ± 0.014 | 0.87 |
| | 27.60 | 2.346 ± 0.018 | 0.91 |
| | 28.80 | 2.596 ± 0.019 | 1.00 |
| | 29.70 | 3.096 ± 0.013 | 0.91 |
| | 30.85 | 3.816 ± 0.017 | 0.93 |
| | 31.85 | 4.483 ± 0.016 | 0.93 |
| | 32.70 | 5.379 ± 0.036 | 1.04 |

Die Aktivierungsenthalpien und -entropien für die Übergangszustände aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Mn}(\text{CO})_4$ (entspr. Gl. 1d) und $\text{R}_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) (entspr. Gl. 1g und 1j) ergeben sich aus den Fig. 2a und 2b. Die Aktivierungsparameter für Gl. 1a und 1f konnten nicht ermittelt werden, da die Reaktionen oberhalb 3°C bereits so schnell verliefen, dass mit den hier angewandten Methoden keine exakten Ergebnisse erhalten werden konnten. Im Gegensatz hierzu stehen die Ergebnisse bei den Reaktionen entspr. Gl. 1h und 1k bei Verwendung von $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ als Liganden. In diesen beiden Fällen findet man eine

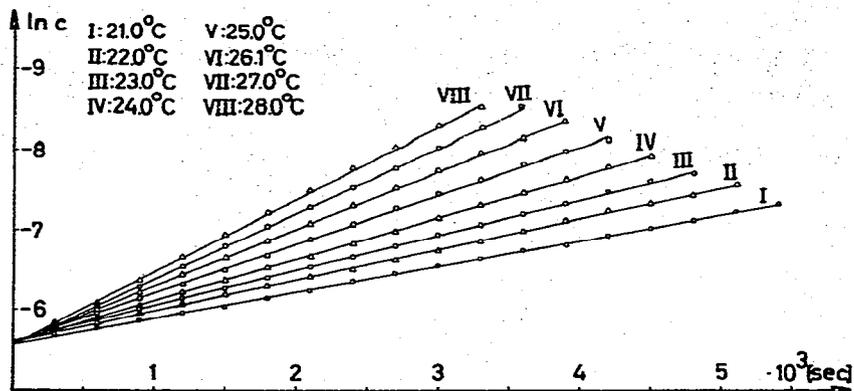


Fig. 1. Logarithmische Konzentrationsabnahme von $(C_2H_5)_2PS_2Re(CO)_4$ (Gl. 1g) in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit.

TABELLE 3

ΔH^* (kcal·mol⁻¹) UND ΔS^* (cal·grad⁻¹·mol⁻¹) DER REAKTIONEN ENTSPR. GL. 1d, 1f, 1g, 1i, 1j UND 1l

| Gleichung | ΔH^* (kcal·mol ⁻¹) | ΔS^* (cal·grad ⁻¹ ·mol ⁻¹) |
|-----------|--|---|
| 1d | + 24.77 ± 3.38 | + 16.39 ± 12.16 |
| 1f | + 25.40 ± 2.50 | + 18.80 ± 8.52 |
| 1g | + 26.00 ± 0.61 | + 13.94 ± 2.05 |
| 1i | + 25.34 ± 0.67 | + 11.73 ± 2.25 |
| 1j | + 27.19 ± 0.96 | + 15.22 ± 3.19 |
| 1l | + 28.90 ± 1.17 | + 20.91 ± 3.88 |

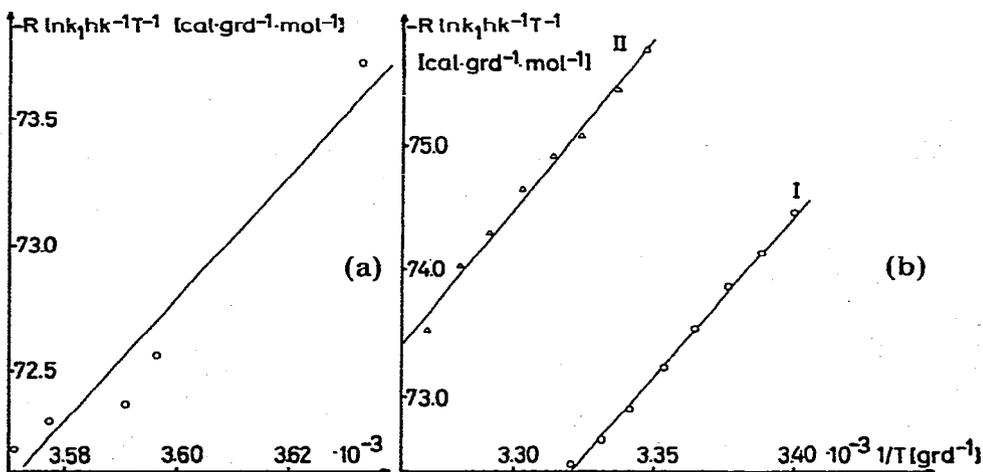


Fig. 2. Diagramme für die Aktivierungsparameter von $(C_6H_5)_2PS_2Mn(CO)_4$ (a) und $R_2PS_2Re(CO)_4$ ($R = C_2H_5$ (I), C_6H_5 (II)) (b).

TABELLE 4

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN UND REAKTIONSORDNUNGEN DER GL. 1h UND 1k

| Gleichungen | Temperatur (°C) | Geschw.-Konst. $k_2 \cdot 10^2 (\text{sec}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1})$ | Explizite Ordnung der Reaktion |
|-------------|-----------------|---|-----------------------------------|
| 1h | 22.00 | 2.811 ± 0.010 | 2.07 |
| | 23.00 | 3.114 ± 0.020 | 2.08 |
| | 24.60 | 3.220 ± 0.009 | 1.94 |
| | 25.00 | 3.227 ± 0.008 | 2.06 |
| | 26.55 | 3.454 ± 0.010 | 2.00 |
| 1k | 25.00 | 2.610 ± 0.004 | 2.01 |
| | 26.40 | 2.937 ± 0.012 | 2.06 |
| | 27.85 | 3.280 ± 0.016 | 2.08 |
| | 29.00 | 3.671 ± 0.005 | 1.90 |
| | 30.00 | 3.923 ± 0.014 | 1.99 |

Gesamtreaktionsordnung von etwa 2. Die Kinetik ist deshalb durch Gl. 5 festgelegt (äquimolares Reaktandenverhältnis).

$$\frac{dc(R_2PS_2M(CO)_4)}{dt} = -k'_2 \cdot c^2(R_2PS_2M(CO)_4) \quad (5)$$

Die Reaktionsordnungen sind zusammen mit den Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung in Tabelle 4 aufgeführt. Zur Veranschaulichung ist die reziproke Konzentrationsabnahme von $(C_6H_5)_2PS_2Re(CO)_4$ (Gl. 1k) in Fig. 3 gegen die Zeit aufgetragen.

Die Abweichung im Reaktionsmechanismus (Gl. 1h und 1k) führt naturgemäß auch zu stark veränderten Aktivierungsparametern (vgl. Tabelle 5). Die Aktivierungsenthalpien und -entropien bei der Umsetzung von $(C_6H_5)_2PS_2Re(CO)_4$ mit $As(C_6H_5)_3$ (Gl. 1k) lassen sich aus Figur 4 bestimmen.

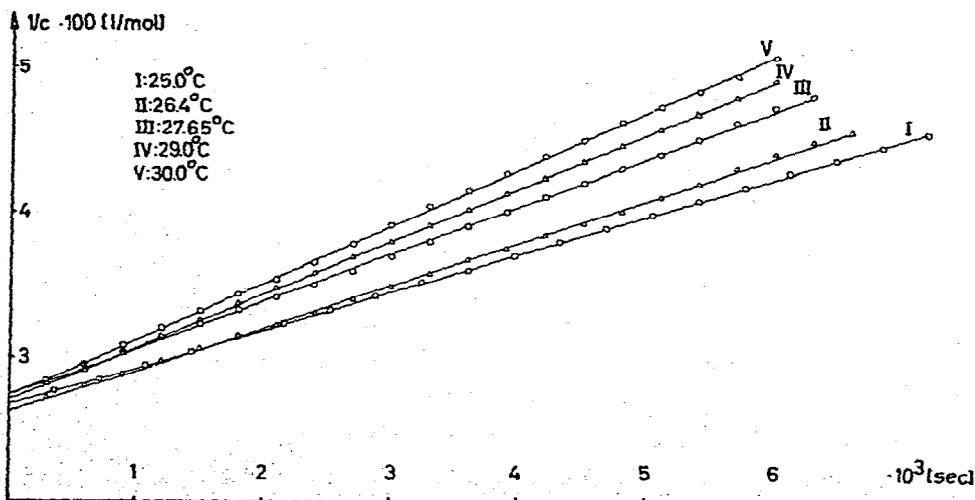


Fig. 3. Reziproke Konzentrationsabnahme von $(C_6H_5)_2PS_2Re(CO)_4$ (Gl. 1k) in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit.

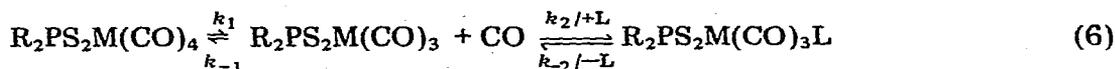
TABELLE 5

 ΔH^* (kcal·mol⁻¹) UND ΔS^* (cal·grad⁻¹·mol⁻¹) DER REAKTIONEN ENTSPR. GL. 1h UND 1k

| Gleichung | ΔH^* (kcal·mol ⁻¹) | ΔS^* (cal·grad ⁻¹ ·mol ⁻¹) |
|-----------|--|---|
| 1h | 0.94 ± 1.50 | -44.10 ± 11.0 |
| 1k | 1.43 ± 1.0 | -42.7 ± 3.3 |

Die Reaktionen der dimeren Verbindungen $[R_2PS_2M(CO)_3]_2$ ($R = C_2H_5$, C_6H_5 ; $M = Mn, Re$) mit einzähnigen Liganden entspr. Gl. 2a–2l führen zu den gleichen Endprodukten wie diejenigen nach Gl. 1a–1l. Deshalb sollten sich aus kinetischen Untersuchungen interessante Aspekte für die Übergangszustände und Reaktionsabläufe ergeben. Indessen sind die Reaktionsgeschwindigkeiten mit den hier angewandten Mitteln nicht mehr messbar. Die Ausgangsverbindungen waren bei 1°C nach einer Minute bereits vollständig umgesetzt.

Die Reaktionsordnung von 1 und die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Ligandentyp legen den Schluss nahe, dass Substitutionsreaktionen gemäss den Gleichungen 1a, 1c, 1d, 1f, 1g, 1i, 1j und 1l nach dem bei Metallcarbonylsystemen häufig beobachteten Dissoziationsmechanismus mit anschliessender nucleophiler Substitution (S_N^1) ablaufen, wobei k_1 die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion charakterisiert.



Auch die stark positiven Werte von ΔS^* (vgl. Tabelle 3) bestätigen eine Erhöhung der Freiheitsgrade im Übergangszustand, was für Reaktionen mit dissoziativen Mechanismen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zutrifft. Die Geschwindigkeiten und die ΔH^* -Werte der Reaktionen der Mangan- und Rheniumkomplexe $R_2PS_2M(CO)_4$ ($M = Mn, Re$) mit einzähnigen Liganden unterscheiden sich zum Teil erheblich (vgl. Tabelle 2 und 3), da die Re–CO-Bindung bekanntlich wesentlich stärker ist, als diejenige von Mangan. Speziell bei den Umsetzungen von $(C_2H_5)_2PS_2Mn(CO)_4$ mit $P(C_6H_5)_3$ und Pyridin (Gl. 1a und 1c)

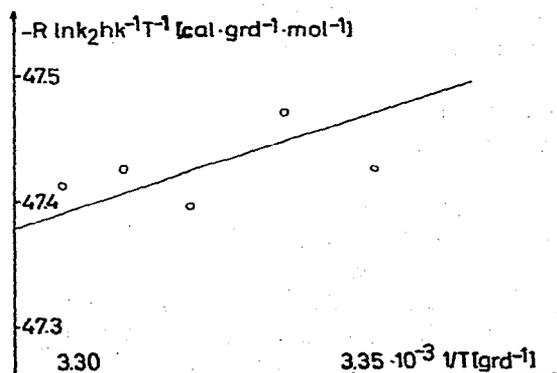
Fig. 4. Diagramm für die Aktivierungsparameter der Umsetzung von $(C_2H_5)_2PS_2Re(CO)_4$ mit $As(C_6H_5)_3$.

TABELLE 6

ISOKINETISCHE TEMPERATUREN DER REAKTIONEN GEMÄSS DEN GL. 1a, 1d, 1g, 1j (DIE WERTE FÜR 1d UND 1f SIND INTERPOLIERT, DER WERT FÜR 1a IST ABGESCHÄTZT)

| Gl. | Temperatur (°C) |
|-----|-----------------|
| 1a | -6 |
| 1d | 2.1 |
| 1g | 23.0 |
| 1j | 31.75 |

waren die Reaktionsgeschwindigkeiten so gross, dass Messungen in einem grösseren Temperaturintervall über 0°C mit den hier angewandten Messmethoden versagten. Aufgrund von Berechnungen der CO-Kraftkonstanten [8] von Tetracarbonyl(diorganyldithiophosphinato)-Komplexen des Mangans und Rheniums ist die Bindung der *cis*-ständigen CO-Gruppen gegenüber derjenigen der *trans*-ständigen gelockert, sodass stets eine axiale CO-Gruppe substituiert wird. Die untereinander sehr ähnlichen Werte der Kraftkonstanten für die *cis*-CO-Gruppen legen nahe, dass zwischen diesen und den kinetischen Daten der Dithiophosphinato-Komplexe kein innerer Zusammenhang besteht, da die isokinetischen Temperaturen z.T. grosse Differenzen aufweisen (Tabelle 6).

Diese Tatsache wurde im übrigen auch von Dobson und Houk bei Untersuchungen an $M(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Systemen ($M = \text{Cr}, \text{Mo}$) bestätigt [27].

Offensichtlich dominiert bei Carbonylsubstitutionsreaktionen mit Dissoziationsmechanismus der Einfluss der Kohlenstoff- σ -Bindung über den der π -Bindung. Die σ -Bindung schlägt sich aber nur unwesentlich in den CO-Kraftkonstanten nieder. Der Übergangszustand der Reaktionen gemäss den Gl. 1a, 1c, 1d, 1f, 1g, 1i, 1j, 1l, welcher bezüglich der Elektronenverteilung und der Geometrie bereits weitgehende Ähnlichkeit mit einem pentakoordinierten $\text{R}_2\text{PS}_2\text{M}(\text{CO})_3$ -Teilchen besitzt, sollte um so mehr stabilisiert sein, d.h. die Reaktion beschleunigen, je härter die R_2PS_2^- -Base ist [24]. Dem kommt entgegen, dass der Übergangszustand durch die partielle Lösung einer Metall-CO-Bindung ebenfalls härter geworden ist. Die isokinetischen Temperaturen der Substitutionsreaktionen bei den Tetracarbonyl(diäthylthiophosphinato)rhenium-Komplexen gemäss Gl. 1g und 1i liegen um ca. 9°C, die ΔH^\ddagger -Werte um etwa 3 kcal/Mol niedriger als diejenigen der entsprechenden Phenylderivate. Dies resultiert aus der Tatsache, dass der Diäthylthiophosphinat-Ligand stärker basisch fungiert, als der entsprechende Phenylrest.

Vergleicht man nun die Geschwindigkeitskonstanten der Substitutionsreaktionen von geeigneten $\text{Re}(\text{CO})_4\text{LBr}$ -Systemen [16] mit den hier untersuchten Reaktionen gemäss den Gl. 1g, 1i, 1j und 1l, so stellt man ganz allgemein eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei Dithiophosphinato-Komplexen fest. Die unterschiedliche Kinetik lässt sich nicht auf die gegenüber R_2PS_2^- verschiedenen Basizitäten der Liganden Br und L zurückführen (Br und L bewirken einen entgegengesetzten Effekt), sondern ist nach unserer Auffassung auf die Chelateigenschaften des R_2PS_2^- -Restes zurückzuführen. Es ist jedoch noch unklar, durch welchen Einfluss Chelatliganden Übergangszustände bei CO-Substitutionsreaktionen stabilisieren. Vermutlich erfolgt durch

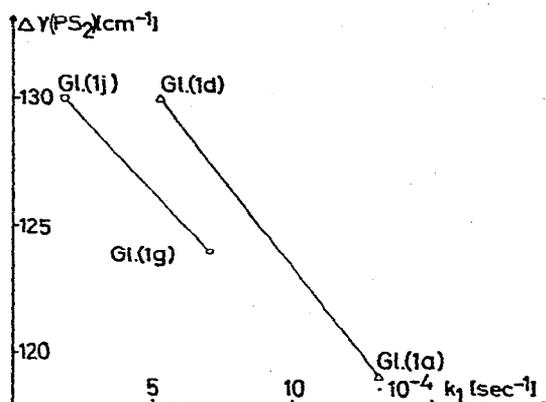


Fig. 5. Abhängigkeit der Frequenzdifferenzen $\nu_{\text{as}}(\text{PS}_2) - \nu_{\text{s}}(\text{PS}_2)$ von den Reaktionsgeschwindigkeiten entspr. den Gl. 1a und 1d (2.5°C) und den Gl. 1g und 1j (26°C).

den im PS_2M -Chelatvierring vorgegebenen Winkel keine optimale Überlappung der Schwefelorbitale mit denjenigen des Metalls. Somit bleibt das Metall elektropositiver d.h. härter und der Übergangszustand wird stabilisiert.

Der SPS-Winkel ist proportional der Frequenzdifferenz von $\nu_{\text{as}}(\text{PS}_2)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{PS}_2)$ (im Chelatvierring). Aus den Daten von Tabelle 2 und den Frequenzdifferenzen der in den Gl. 1a, 1d, 1g und 1j angegebenen Ausgangsverbindungen [8], wird ein Zusammenhang insofern ersichtlich, als der SPS-Winkel umso grösser wird, je kleiner die Reaktionsgeschwindigkeit für eine homologe Reihe (innerhalb der einzelnen Mangan- und Rheniumverbindungen) ist (vgl. Fig. 5). Jedoch muss eine genaue Prüfung dieses Effektes weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Die den Gl. 1h und 1k entsprechenden Substitutionsreaktionen mit $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ gehorchen im Gegensatz zu denjenigen mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und Pyridin einer Reaktion 2. Ordnung (vgl. Tabelle 4), wofür auch die stark negativen ΔS^* -Werte sprechen (vgl. Tabelle 5). Wir nehmen jedoch trotz dieser unerwartet abweichenden Ergebnisse einen Reaktionsmechanismus entsprechend Gl. 6 an, wobei im Gegensatz zu den Substitutionen mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und Pyridin k_2 kleiner als k_1 und damit geschwindigkeitsbestimmend wird. Die Kinetik kann unter dieser Annahme und mit $k_2 \gg k_{-2}$ durch eine Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht beschrieben werden:

$$K = \frac{c(\text{CO}) \cdot c(\text{R}_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_3)}{c(\text{R}_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_4)} \quad (7a)$$

$$c(\text{R}_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_3) = \frac{K}{c(\text{CO})} \cdot c(\text{R}_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_4) \quad (7b)$$

$$\frac{dc(\text{R}_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_4)}{dt} = -k_2 \cdot c(\text{R}_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_3) \cdot c(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3) \quad (7c)$$

(7b) in (7c) eingesetzt, ergibt (7d):

$$\frac{dc(R_2PS_2Re(CO)_4)}{dt} = -k_2 \cdot \frac{K}{c(CO)} \cdot c(R_2PS_2Re(CO)_4) \cdot c(As(C_6H_5)_3) \quad (7d)$$

In einem offenen System, welchem die experimentelle Durchführung der Reaktion entsprach, kann nach der Erreichung eines stationären Zustandes $c(CO) = \text{konst.}$ gesetzt werden, so dass $k_2 \cdot K/c(CO)$ zu einer neuen Konstanten k'_2 zusammengefasst werden kann, woraus Gl. 5 resultiert. Es gibt nun zusätzliche experimentelle Befunde, die belegen, dass k'_2 die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion darstellt:

(a) Wird $c(CO)$ dadurch erhöht, dass man das Reaktionsgemisch nicht rührt, so wird k'_2 wesentlich kleiner. (b) Die zu k'_2 gehörenden Aktivierungsparameter werden durch k_2 bestimmt (vgl. Gl. 6), d.h. für den Rekombinationsschritt eines $R_2PS_2Re(CO)_3$ -Teilchens mit $As(C_6H_5)_3$ muss ΔH^* (vgl. Tabelle 5) sehr klein und ΔS^* stark negativ sein. $As(C_6H_5)_3$ zeigt als weicher Substitutionspartner auch bei in der Literatur beschriebenen Reaktionen 2. Ordnung stets eine Ausnahmestellung [30], da die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten sehr klein und daher teilweise nicht mehr bestimmt worden sind. Bei den von uns untersuchten Reaktionen gemäss Gl. 1h und 1k muss bei Annahme eines Reaktionsmechanismus gemäss Gl. 6 der weiche Charakter von $As(C_6H_5)_3$ zu einem ungünstigen Rekombinationsverhalten mit dem harten $R_2PS_2Re(CO)_3$ -Rest führen. ΔG^* wird deshalb überwiegend durch den Term $T\Delta S^*$ wiedergegeben. Die hier kinetisch untersuchten Reaktionen weisen auf die Bildung relativ stabiler $R_2PS_2M(CO)_3$ -Komplexe als Zwischenstufen hin, was auf die besonderen Eigenschaften des R_2PS_2 -Restes und der Koordinationszentren (Metalle der VII. Nebengruppe) zurückgeführt werden kann.

In den IR-Spektren (Lsg. CH_2Cl_2) von $[(C_2H_5)_2PS_2Re(CO)_3]_2$ treten zusätzlich zu den zu erwartenden CO-Absorptionsbanden (2025sst, 1917sst) auch solche auf (2039.5m-st, 1937m-st cm^{-1}), die wegen ihrer kurzwelligen Lage auf monomere $(C_2H_5)_2PS_2Re(CO)_3$ -Einheiten hinweisen. Hierfür sprechen auch Molekulargewichtsbestimmungen von $[(C_2H_5)_2PS_2Re(CO)_3]_2$ in $CHCl_3$, die nahezu nur die Hälfte des zu erwartenden Molekulargewichtes ergeben.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Umsetzungen wurden in trockener N_2 -Atmosphäre und N_2 -gesättigten, getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die kinetischen Messungen erfolgten unter gereinigtem Argon.

(I) Darstellung der Verbindung des Typs $R_2PS_2Mn(CO)_3P(C_6H_5)_3$ ($R = C_2H_5, C_6H_5$)

(1) Aus $[R_2PS_2Mn(CO)_3]_2$ ($R = C_2H_5, C_6H_5$) mit $P(C_6H_5)_3$

2 mmol $[R_2PS_2Mn(CO)_3]_2$ werden bei Raumtemperatur mit 1048 mg (4 mmol) $P(C_6H_5)_3$ 1/2 Stunde in 30 ml Benzol gerührt. Man engt die erhaltene Lösung auf etwa 10 ml ein und chromatographiert in Benzol unter N_2 an einer Al_2O_3 -Säule (Akt. III). Das Lösungsmittel des Eluats wird bis auf wenige ml entfernt und mit Petroläther im Überschuss versetzt. Bei $-30^\circ C$ lässt man die jeweilige Substitutionsverbindung kristallisieren.

(a) *Tricarbonyl(triphenylphosphin)(diäthylthiophosphinato)mangan*. Ausbeute 70 %. Gef.: C, 53.85; H, 4.61; S, 11.40. $C_{25}H_{25}MnO_3P_2S_2$ ber.: C 54.15; H, 4.54; S, 11.56 %. Mol.-Gew. 554.48.

(b) *Tricarbonyl(triphenylphosphin)(diphenylthiophosphinato)mangan*. Ausbeute 73%. Gef.: C, 60.79; H, 4.17; S, 9.52. $C_{33}H_{25}MnO_3P_2S_2$ ber.: C, 60.92; H, 3.87; S, 9.86 %. Mol.-Gew. 650.57.

(2) Aus $R_2PS_2Mn(CO)_4$ ($R = C_2H_5, C_6H_5$) mit $P(C_6H_5)_3$

2 mmol $R_2PS_2Mn(CO)_4$ wurden mit 1048 mg (4 mmol) $P(C_6H_5)_3$ 15 Min. bei Raumtemperatur in 25 ml Benzol gerührt. Zur weiteren Reinigung verfährt man wie bei (1). Die so erhaltenen Produkte wurden IR-spektroskopisch identifiziert.

(a) *Tricarbonyl(triphenylphosphin)(diäthylthiophosphinato)mangan*. Ausbeute 80 %. $\nu(C-O)$: 2022 st (A'), 1945.5 st (A'), 1918.5 st (A'') cm^{-1} , Lsg. CCl_4 .

(b) *Tricarbonyl(triphenylphosphin)(diphenylthiophosphinato)mangan*. Ausbeute 75 %. $\nu(C-O)$: 2024 sst (A'), 1950 st (A'), 1918.5 st (A'') cm^{-1} , Lsg. CCl_4 .

(II) *Umsetzung von $[(C_6H_5)_2PS_2Re(CO)_3]_2$ oder $(C_6H_5)_2PS_2Re(CO)_4$ mit $As(C_6H_5)_3$ bzw. Pyridin*

1 mmol $[(C_6H_5)_2PS_2Re(CO)_3]_2$ bzw. 2 mmol $(C_6H_5)_2PS_2Re(CO)_4$ bringt man in 30 ml Benzol mit 2 mmol $As(C_6H_5)_3$ bzw. Pyridin bei $30^\circ C$ 3 Stunden unter Rühren zur Reaktion. Diese Lösung chromatographiert man und isoliert die Verbindungen wie bei (I, 1).

(a) *Tricarbonyl(pyridin)(diphenylthiophosphinato)rhenium*. Ausbeute 80 %. Gef.: C, 40.04; H, 2.49; S, 10.26. $C_{20}H_{15}NO_3PreS_2$ ber.: C, 40.13; H, 2.52; S, 10.71 %. Mol.-Gew. 598.64.

(b) *Tricarbonyl(triphenylarsin)(diphenylthiophosphinato)rhenium*. Ausbeute 87 %. Gef.: C, 48.13; H, 3.28; S, 7.53. $AsC_{33}H_{25}O_3PreS_2$ ber.: C, 48.00; H, 3.05; S, 7.76 %. Mol.-Gew. 825.78.

(III) *Bestimmung der kinetischen Daten*

Die Konzentrationsänderungen wurden anhand der CO-Absorptionsbanden der Komplexe im 5μ -Bereich IR-spektroskopisch verfolgt. Hierzu diente ein Gitterspektralphotometer der Firma Beckman, Modell IR 12. Die Konzentrationen der Ausgangs- und Reaktionsprodukte ergaben sich aus den Extinktionswerten der B_1 -Bande ($R_2PS_2Re(CO)_4$) bzw. der kurzwelligsten A' -Bande ($R_2PS_2Re(CO)_3L$) mittels Eichkurven. Die einzelnen Konzentrationswerte (Bereich $4 \cdot 10^{-3}$ bis $1.8 \cdot 10^{-4}$) waren den Extinktionen für nicht zu kleine Werte ($1.5 \cdot 10^{-4}$ M/l) direkt proportional. Bei den Reaktionen der Manganverbindungen (Ausgangskonzentrationen $2 \cdot 10^{-2}$ M/l) wurde die A'' -Bande ($R_2PS_2Mn(CO)_3L$) vermessen, die dem Lambert-Beerschen-Gesetz entsprach. Die in allen Fällen äquimolaren Umsetzungen wurden in einem thermostatisierbaren Reaktionsgefäß durchgeführt (Temperaturgenauigkeit $\pm 0.1^\circ C$). Kleine Proben (ca. 0.2 ml) der Reaktionslösung wurden in ebenfalls thermostatisierte Küvetten (0.5 mm KBr-Küvette für Reaktionen mit Rhenium-Komplexen, 0.1 mm AgCl-Küvette für Mangan-Komplexe) gebracht und vermessen. Die Auswertung der kinetischen

Messungen erfolgte mit Computerprogrammen auf einer CD 3300 der Firma Control Data. Die expliziten Reaktionsordnungen wurden über eine Regressionsgerade (Methode der kleinsten Quadrate) nach der Gl. 8 bestimmt. Hierzu war es

$$\ln \frac{dc}{dt} = n \ln c + \ln k_n \quad (8)$$

notwendig die jeweiligen Konzentrationsreihen numerisch zu differenzieren [31]. Da jedoch beim Differenzieren eine Aufrauung der Kurve stattfindet, wurde vor und nach dem Differenzieren numerisch geglättet [31]. Anschließend wurde je nach n (mit gewissen Toleranzbereichen) in die jeweilige integrierte Form der Geschwindigkeitsgleichungen eingesetzt:

$$n = 1: \quad \frac{dc}{dt} = -k_1 c$$

$$\ln c = \ln c_0 - k_1 t$$

$$1 < n < 2: \quad \frac{dc}{dt} = -k_1 c - k_2 c^2$$

$$\frac{1}{c} = e^{-t} \left(\frac{k_2}{k_1} + \frac{1}{c_0} \right) - \frac{k_2}{k_1} + e^{-k_1 t} \left(\frac{k_2}{k_1} + \frac{1}{c_0} \right)$$

$$n = 2: \quad \frac{dc}{dt} = -k_2 c^2$$

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_2 t$$

Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt geeigneter Regressionsgeraden (Methoden kleinster Quadrate) wurden die Geschwindigkeitskonstanten mit ihren Fehlern errechnet. Die Aktivierungsenthalpien und -entropien wurden ebenfalls über Gl. 4 in der Form $R \ln k_n h / kT = \Delta S^* - \Delta H^* \cdot 1/T$ durch die Regressionsgerade ermittelt. Bei der Umsetzung von $(C_2H_5)_2PS_2Re(CO)_4$ mit $As(C_6H_5)_3$ waren die Fehler so gross, dass nach einer anderen Bestimmungsmethode [32] verfahren wurde.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 R.L. Lambert und T.A. Manuel, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1287.
- 2 F.A. Hartman und A. Wojcicki, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2 (1966) 303.
- 3 J.K. Ruff und M. Lustig, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2171.
- 4 F.A. Hartman und M. Lustig, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2669.
- 5 M. Lustig und L.W. Houk, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 851.
- 6 L.W. Houk und M. Lustig, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2462.
- 7 E. Lindner und K.-M. Matejcek, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C57.
- 8 E. Lindner und K.-M. Matejcek, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 283.
- 9 E. Lindner und K.-M. Matejcek, *Z. Naturforsch. B.* 26 (1971) 854.
- 10 E. Lindner und K.-M. Matejcek, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 195.

- 11 E. Lindner und H. Berke, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 145.
- 12 E. Lindner und H. Berke, *Z. Naturforsch. B.* 27 (1972) 767.
- 13 H. Berke, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg, 1971.
- 14 G. Thiele, G. Liehr und E. Lindner, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 442.
- 15 H. Werner, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 1017.
- 16 F. Zingales, U. Sartorelli und A. Trovati, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1246.
- 17 R.J. Angelici und F. Basolo, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 728.
- 18 R.J. Angelici, F. Basolo und A.J. Poe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2215.
- 19 F. Zingales und U. Sartorelli, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1243.
- 20 F. Zingales, U. Sartorelli, F. Canziani und M. Raveglia, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 154.
- 21 C.H. Bamford, J.W. Burley und M. Coldbeck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 1846.
- 22 R.J. Angelici und J.R. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5586;
R.J. Angelici und J.R. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5590.
- 23 R.J. Angelici und J.R. Graham, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 988.
- 24 R.J. Angelici und J.R. Graham, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 992.
- 25 G.C. Faber und G.R. Dobson, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 584.
- 26 G.C. Faber und G.R. Dobson, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 479.
- 27 G.R. Dobson und L.W. Houk, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 287.
- 28 G.R. Dobson und A.J. Rettenmeier, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 507.
- 29 K.-M. Matejcek, Dissertation Erlangen-Nürnberg, 1971.
- 30 E.M. Thorstein und F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3929.
- 31 R. Ludwig, *Methoden der Fehler- und Ausgleichsrechnung*, Verlag Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1969.
- 32 R.C. Petersen, J.H. Markgraf und S.D. Ross, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1963) 3819.