

## Kinetische Untersuchungen über Substitutionsreaktionen an Metall-komplexen

### II\*. Zum Mechanismus der Umsetzungen von Molybdänhexacarbonyl mit Aminen und Phosphinen

Molybdänhexacarbonyl reagiert mit  $\pi$ -Donatoren  $L_x$  wie z.B. Sechsringaromaten oder Oligoolefinen nach einem Mehrstufenmechanismus, wobei als Primärschritt eine Dissoziation von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  in  $\text{Mo}(\text{CO})_5$  und CO erfolgt<sup>1</sup>. Die Geschwindigkeit der Weiterreaktion des  $\text{Mo}(\text{CO})_5$ -Moleküls mit dem Liganden  $L_x$  erwies sich als eine Funktion der Donatorstärke von  $L_x$ , so dass die stärker nucleophilen Oligoolefine schneller als die schwächer nucleophilen Sechsringaromaten mit dem Carbonyl reagieren. Wie durch eine grosse Zahl präparativer Ergebnisse belegt ist<sup>2</sup>, sind die CO-Gruppen des Molybdänhexacarbonyls jedoch nicht nur durch  $\pi$ -Donatoren sondern auch durch  $\sigma$ -Donatoren wie z.B. Amine oder Phosphine substituierbar. Von uns durchgeführte orientierende Untersuchungen<sup>1</sup> hatten erkennen lassen, dass für diese Umsetzungen ebenfalls ein  $S_N1$ -Dissoziationsmechanismus anzunehmen ist, was nun durch breiter angelegte kinetische Messungen bestätigt werden sollte.

Die Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktionen von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit ein- und mehrzähligen Aminen und Phosphinen erfolgte – wie auch z.T. bei dem Studium der Umsetzungen von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit  $\pi$ -Donatoren – auf IR-spektroskopischem Wege. In den im Abstand von 20 bis 40 Minuten aus der Reaktionslösung entnommenen Proben wurde an Hand der sehr intensiven  $\nu_{\text{CO}}$ -Bande des Molybdänhexacarbonyls bei 1980  $\text{cm}^{-1}$  die jeweilige Konzentration an  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  ermittelt. Die sowohl graphisch durch Auftragen von  $\lg(a-x)$  gegen  $t$  als auch rechnerisch nach der Gleichung  $k_1 = (2.303/t) \lg[a/(a-x)]$  erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erster Ord-

TABELLE 1

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN ERSTER ORDNUNG DER UMSETZUNGEN VON  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  MIT AMINEN UND PHOSPHINEN IN *n*-DECAN;CYCLOHEXAN BEI  $97.8 \pm 0.2^\circ$

Versuch	$\text{Mo}(\text{CO})_6$ (m.Mol/l)	Donator $L_x$	$L_x$ (m.Mol/l)	Molverh. $\text{Mo}(\text{CO})_6/L_x$	$10^5 \cdot k_1$ ( $\text{sec}^{-1}$ )
1	1.96	$\text{PPh}_3$	0.96	1:0.49	5.95
2	1.98	$\text{PPh}_3$	1.84	1:0.93	6.02
3	2.02	$\text{PPh}_3$	1.88	1:0.93	5.89 <sup>a</sup>
4	2.01	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	1.89	1:0.94	5.85
5	1.96	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$	0.95	1:0.48	5.78
6	1.88	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$	1.89	1:1	5.85
7	2.06	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$	10.24	1:5	5.88
8	2.02	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$	20.08	1:10	6.01
9	2.03	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$	20.22	1:10	5.82 <sup>a</sup>
10	2.10	$\text{CH}_2(\text{NEt}_2)_2$	4.24	1:2	5.87
11	2.04	$\text{CH}_2(\text{NEt}_2)_2$	20.52	1:10	5.73
12	2.07	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2$	20.58	1:10	5.82
13	1.96	$[-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-]_3$	2.00	1:1	5.93
14	2.00	$[-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-]_3$	4.06	1:2	5.94
15	2.04	$[-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-]_3$	20.02	1:10	5.99

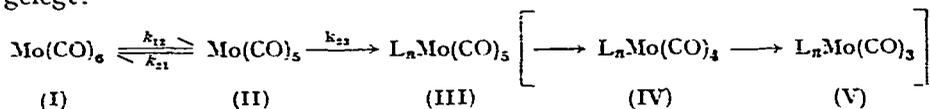
<sup>a</sup> Umsetzung unter völligem Ausschluss von Licht.

\* I. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\* Für ausführliche Literaturangaben siehe Ref. 2.

nung ( $k_1$ ) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es bedeutet hier  $a$  die Anfangskonzentration an  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und  $x$  den davon nach der Reaktionszeit  $t$  umgesetzten Anteil. Im Fall der gut bis mässig gut löslichen phosphin-substituierten Molybdäncarbonyle konnte die Reaktionsgeschwindigkeit ebenso an Hand der Zunahme der  $\nu_{\text{CO}}$ -Banden der entstehenden Komplexe bestimmt werden. Die nach beiden Methoden ermittelten  $k_1$ -Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze ( $\pm 3\%$ ) gut überein. Alle durchgeführten Umsetzungen wurden mindestens über 3 Halbwertszeiten, z.T. jedoch auch bis zum vollständigen Umsatz, verfolgt.

Wie die Übereinstimmung der in Tabelle 1 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung zeigt, hängt die Geschwindigkeit der Umsetzungen von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit den verwendeten  $n$ -Donatoren weder von der Art des Donators  $L_n$  noch von der Konzentration eines bestimmten Donators  $L_n$  ab. Die letzte Aussage wird durch einen Vergleich der Ergebnisse der Versuche 5, 6, 7 und 8, oder 13, 14 und 15 nachdrücklich gestützt. Damit wird für diese Substitutionsreaktionen – ebenso wie für die Umsetzungen von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit  $\pi$ -Donatoren – ein  $S_{\text{N}1}$ -Dissoziationsmechanismus nahe gelegt:



Gemäss diesem Schema entsteht im Primärschritt der Reaktion, der zugleich geschwindigkeitsbestimmend ist, aus  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  durch Abspaltung einer CO-Gruppe ein unter den angewendeten Bedingungen sicher instabiles  $\text{Mo}(\text{CO})_5$ -Molekül, das in einem zweiten Reaktionsschritt mit dem Donator  $L_n$  reagiert. Die Anwendung des Bodenstein-Theorems auf die Reaktionsfolge (I)–(II)–(III) ergibt für die Bildungsgeschwindigkeit der Verbindungen  $\text{L}_n\text{Mo}(\text{CO})_5$  den Ausdruck (1).

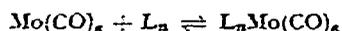
$$\frac{d[\text{L}_n\text{Mo}(\text{CO})_5]}{dt} = \frac{k_{12}k_{23}[\text{Mo}(\text{CO})_6][L_n]}{k_{21}[\text{CO}] + k_{23}[L_n]} \quad (1)$$

Für  $k_{23}[L_n] \gg k_{21}[\text{CO}]$  [was bedeutet, dass die Weiterreaktion von  $\text{Mo}(\text{CO})_5$  mit  $L_n$  zu  $\text{L}_n\text{Mo}(\text{CO})_5$  sehr viel schneller erfolgt als die Rekombination von  $\text{Mo}(\text{CO})_5$  mit CO zu  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ] geht (1) über in

$$\frac{d[\text{L}_n\text{Mo}(\text{CO})_5]}{dt} = k_{12}[\text{Mo}(\text{CO})_6] \quad (2)$$

was den von uns erhaltenen Ergebnissen entspricht. Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten können daher in sehr guter Näherung als ein Mass für die Geschwindigkeit der Dissoziation des Molybdänhexacarbonyls angesehen werden. Die bei Verwendung zwei- und dreizähliger Donatoren erfolgende Weitersubstitution ("substitution-nucleophilic-internal") von (III) nach (IV) und (V) verläuft sicher ebenfalls schnell, da die für diese Reaktionen gefundenen Geschwindigkeitskonstanten mit denen der Umsetzungen von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit einzähligen Donatoren gut übereinstimmen. Eine Rückreaktion von (III) nach (II) [und damit auch von (V) nach (IV) und von (IV) nach (III)] dürfte auszuschliessen sein, da alle untersuchten Reaktionen vollständig ablaufen und z.B.  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$  bei Normaldruck in Lösung nicht mit CO zu  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  reagiert.

Die Alternativmöglichkeit für den Reaktionsmechanismus, dass der 1. Schritt die Dissoziation ein Gleichgewicht der Art



vorgelagert und die Abspaltung einer CO-Gruppe aus dem Übergangskomplex  $\text{L}_n\text{Mo}(\text{CO})_6$  geschwindigkeitsbestimmend ist, halten wir insofern für wenig wahrscheinlich, als auch bei Verwendung eines Unterschusses an  $\text{PPh}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$  (s. Tabelle 1, Versuche 1 und 5) keine abweichenden Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gefunden wurden.

TABELLE 2

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN ERSTER ORDNUNG DER UMSETZUNGEN VON  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  MIT  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$  IN *n*-DECAN/CYCLOHEXAN BEI UNTERSCHIEDLICHEN TEMPERATUREN

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ (m.Mol/l)	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$ (m.Mol/l)	Molverh. $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$	Temperatur (°C)	$10^3 \cdot k_1$ (sec <sup>-1</sup> )
2.02	20.08	1:10	97.8	6.01
2.01	20.15	1:10	102.1	10.35
2.02	20.23	1:10	111.3	27.3
2.00	20.06	1:10	115.4	42.0

Aus den in Tabelle 2 angegebenen Daten erhält man als Aktivierungsenergie die Umsetzung von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$  (und damit für die Dissoziation von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  in  $\text{Mo}(\text{CO})_5$  und CO) einen Wert von  $30.1 \pm 0.4$  Kcal/Mol. Für die Abspaltung einer CO-Gruppe aus Nickel-tetracarbonyl und Dicobaltoctacarbonyl wurden von Basolo und Wojcicki<sup>3</sup> wesentlich kleinere Aktivierungsenergien gefunden [ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ : 13 Kcal/Mol;  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ : 16 Kcal/Mol], was in Einklang mit der Erfahrung steht, dass Substitutionen an  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  oder  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  sehr viel leichter als an  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  erreicht werden können.

Erste Ergebnisse von noch im Gang befindlichen Untersuchungen weisen darauf hin, dass Chromhexacarbonyl und Wolframhexacarbonyl sowohl mit  $\sigma$ - als auch mit  $\pi$ -Donatoren\* gleichfalls nach einem  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Dissoziationsmechanismus reagieren.

#### Dank

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. E. O. FISCHER, bin ich für grosszügige Unterstützung dieser Arbeit, vor allem durch Überlassung der Spektrophotometer, zu grossem Dank verpflichtet. Frl. R. KEPLER danke ich sehr herzlich für ihre Mitarbeit bei der Aufnahme der IR-Spektren.

Anorganisch-Chemisches Laboratorium  
der Technischen Hochschule München (Deutschland)

HELMUT WERNER

- 1 H. WERNER UND R. PRINZ, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 79.
- 2 N. HARDER, Dissertation, Technische Hochschule München, 1963.
- 3 F. BASOLO UND A. WOJCICKI, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 520.

Eingegangen den 1. Oktober 1965

\* Untersuchungen gemeinsam mit R. PRINZ.