

Journal of Organometallic Chemistry, 222 (1981) 97–103
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PENTACARBONYL-(TRIS(TRIMETHYLSILYL)STIBIN)CHROM-, -MOLYBDÄN- UND -WOLFRAM-KOMPLEXE. DARSTELLUNG UND VERHALTEN ALS INITIATOR BEI DER POLYMERISATION VON TETRAHYDROFURAN

HANS JOACHIM BREUNIG * und WOLFGANG FICHTNER

*Fachbereich 3 (Chemie) der Universität Bremen, Postfach 330 440, D 2800 Bremen 33
(B.R.D.)*

(Eingegangen den 16. Juni 1981)

Summary

Hexacarbonyl-chromium, -molybdenum and -tungsten react with tris(trimethylsilyl)stibine (I) with substitution of one CO ligand, yielding the corresponding pentacarbonyltris(trimethylsilyl)stibine-chromium, -molybdenum and -tungsten compounds. These complexes act as initiators for the polymerization of tetrahydrofuran. The IR, ¹H NMR and mass spectra of these and some related compounds are discussed.

Zusammenfassung

Hexacarbonyl-chrom, -molybdän und -wolfram reagieren mit Tris(trimethylsilyl)stibin unter Substitution eines CO-Liganden zu Pentacarbonyl(tris(trimethylsilyl)stibin)chrom, -molybdän, bzw. -wolfram. Diese Komplexe wirken als Initiatoren bei der Polymerisation von Tetrahydrofuran. Die IR-, ¹H-NMR- und Massen-Spektren dieser und verwandter Verbindungen werden diskutiert.

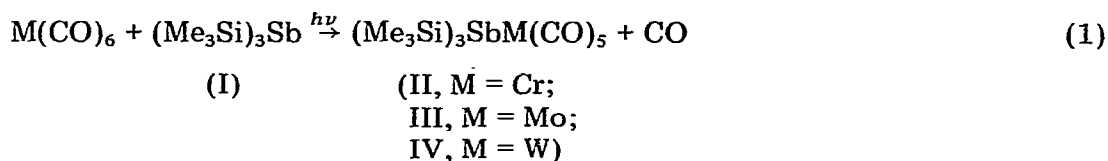
Einleitung

Bestrahlt man Lösungen von Tris(trimethylgermyl- und stannyl)-stibin in Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart der Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram, so entstehen glatt die recht stabilen Pentacarbonyl(organo-metallstibin)übergangsmetalle [1,2]. Auf gleichem Wege können entsprechende Komplexe mit dem Liganden Tris(trimethylsilyl)stibin (I) nicht hergestellt werden, da dabei das Lösungsmittel THF polymerisiert [3]. Um zu prüfen, ob für die Polymerisation die Pentacarbonyl(tris(trimethylsilyl)stibin)übergangsmetall-Komplexe verantwortlich sind, war die Synthese dieser Verbindungen erforderlich.

Darstellung und Eigenschaften der Komplexe

Die erste erfolgreiche Synthese eines Metallcarbonylkomplexes mit dem Liganden I war die Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SbNi}(\text{CO})_3$ [4], die durch thermische Substitution von CO an Tetracarbonylnickel gelang. Ein Versuch durch thermische Substitution an Hexacarbonylwolfram bei 100°C in Ethylcyclohexan den Liganden I in einen Wolframcarbonyl-Komplex einzuführen, ergab wegen der Thermolabilität von I keine präparativ brauchbaren Ergebnisse.

Die Komplexe Pentacarbonyl(tris(trimethylsilyl)stibin)chrom (II), -molybdän (III) und -wolfram (IV) sind jedoch gut in Rohausbeuten um 80% zugänglich, wenn man Lösungen von Hexacarbonylchrom, -molybdän bzw. -wolfram in Pentan oder Cyclohexan in Gegenwart des Stibins I bei Raumtemperatur mit UV-Licht bestrahlt (Gl. 1).



Während der Reaktion fallen die Komplexe II–IV als äusserlich braungefärbte Feststoffe aus der Pentanlösung aus. Sie können durch mehrmaliges Umfällen aus Pentan und durch Vakuumsublimation gereinigt werden und liegen dann in Form gelber Nadeln (II), farbloser Pulver (III) und Nadeln (IV) vor. Die Komplexe sind recht stabil gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit, zersetzen sich allerdings auch beim Aufbewahren unter Schutzgas langsam unter Abscheidung schwarzbrauner Feststoffe. In den meisten organischen Lösungsmitteln sind sie gut und kurze Zeit ohne Zersetzung löslich.

Spektroskopische Untersuchungen

Infrarotspektren der Komplexe

Die Infrarotspektren der Komplexe II–IV wurden in Nujol im Bereich von $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Lage und Intensität der wichtigsten Absorptionen sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Im Bereich der $\nu(\text{CO})$ Schwingungen zeigen die Spektren das für Komplexe des Typs $(\text{CO})_5\text{ML}$ typische Bild. Bezüglich des Donor–Acceptorverhaltens weist der Ligand gegenüber anderen Organo- oder Organometallstibinen kaum Besonderheiten auf. Das Auftreten der Absorptionen bei 320 cm^{-1} , die sich durch Vergleich mit dem Spektrum des Liganden I

TABELLE 1

IR ABSORPTIONEN ^a (in cm^{-1}) DER KOMPLEXE II–IV (st, stark; m, mittel; s, schwach; S, Schulter)

Verbindung $\nu(\text{CO})$	A_1	B_1	E	A_1	$\nu(\text{SbSi}_3)$
$(\text{CO})_5\text{CrSb}(\text{SiMe}_3)_3$ (II)	2055m		1919st		
$(\text{CO})_5\text{MoSb}(\text{SiMe}_3)_3$ (III)	2060m	1950S	1925st	1905S	
$(\text{CO})_5\text{WSb}(\text{SiMe}_3)_3$ (IV)	2060m	1960S	1945st 1920st	1895S	320m

^a Perkin–Elmer Infrarot-Spektrophotometer 577, Verreibungen in Nujol.

den Si_3Sb -Valenzschwingungen zuordnen lassen, beweist, dass bei der Komplexbildung das Atomgerüst des Liganden intakt bleibt. Durch die Koordination erfährt $\nu(\text{SbSi}_3)$ keine erhebliche Verschiebung.

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe und von I wurden in Benzol und in CDCl_3 aufgenommen (vgl. Tab. 2). In jedem Fall zeigte sich das erwartete scharfe Singulett. Eine signifikante Tieffeldverschiebung durch die Beanspruchung des freien Elektronenpaares bei der Koordination lässt sich nur an Lösungen in CDCl_3 beobachten.

Massenspektren

Tris(trimethylsilyl)-, Tris(trimethylgermyl)- und Tris(trimethylstannyl)stibin. Da massenspektroskopische Analysen an Organometallstibinen bisher nicht durchgeführt wurden, bezogen wir neben dem Liganden I auch die homologen Germanium- und Zinn-Verbindungen in die Untersuchungen mit ein. Tabelle 3 zeigt die Molekül- und Fragmentionen, die bei der Elektronenstossionisation der Stibine erscheinen. Die Zuordnung der Ionen ist durch Vergleich mit berechneten Isotopenverteilungen gesichert. Mit den Antimon-Metall-, Metall-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen besitzen die Organometallstibine drei Sorten von Bindungen mit zunehmender Bindungsenergie. Die Spektren zeigen, dass alle Stibine bevorzugt unter Bruch der schwächsten Bindungen, der Metall-Antimon-Bindungen zerfallen. Der Zerfall unter Bruch von Metall-Kohlenstoff-Bindungen tritt nur im Fall der Zinn-Verbindung häufig auf. Dabei werden allerdings sogar Fragmente beobachtet, die nur das nackte Metallgerüst Sn_3Sb und Sn_2Sb enthalten.

Für die relativ grosse Stabilität des Metallgerüsts von $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Sb}$ können sowohl die mit schwerer werdendem IVA-Metall abnehmenden Metall-Kohlenstoff-Bindungsstärken als auch die möglicherweise in der gleichen Reihenfolge zunehmenden Metall-Antimon-Bindungsstärken verantwortlich gemacht werden.

Organometallstibinkomplexe. Die Massenspektren der Komplexe II–IV sowie von $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{SbCr}(\text{CO})_5$, das zu Vergleichszwecken mit vermessen wurde, sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Es treten die Molekülionen auf, welche die Identität der Verbindungen beweisen. Die Fragmentionen zeigen, dass auch die homologen Komplexverbindungen nicht einheitlich zerfallen.

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN I–IV

(Alle Werte in ppm, Varian EM 360, 60 MHz)

Verbindung	$\delta(\text{C}_6\text{H}_6)^a$	$\delta(\text{CDCl}_3)^b$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ (I)	0.3	0.43
$(\text{CO})_5\text{CrSb}(\text{SiMe}_3)_3$ (II)	0.30	0.55
$(\text{CO})_5\text{MoSb}(\text{SiMe}_3)_3$ (III)	0.30	0.55
$(\text{CO})_5\text{WSb}(\text{SiMe}_3)_3$ (IV)	0.36	0.59

^a C_6H_6 bei 7.14 ppm als interner Standard. ^b TMS als interner Standard.

TABELLE 3

MS-DATEN ^a DER ORGANOMETALLSTIBINE (Me₃M)₃Sb (M = Si, Ge, Sn)

Verbindung Zuordnung	(Me ₃ Si) ₃ Sb (I) m/e (rel. Int. (%))	(Me ₃ Ge) ₃ Sb m/e (rel. Int. (%))	(Me ₃ Sn) ₃ Sb m/e (rel. Int. (%))
M ⁺	340(30)	476(3)	614(30)
Me ₈ M ₃ Sb		461(2)	599(30)
Me ₆ M ₃ Sb			569(3)
Me ₂ M ₃ Sb			509(5)
MeM ₃ Sb			494(5)
M ₃ Sb			464(5)
Me ₆ M ₂ Sb	268(3)		449(62)
Me ₅ M ₂ Sb	252(25)	342(13)	434(50)
Me ₄ M ₂ Sb		327(8)	404(5)
Me ₂ M ₂ Sb			389(30)
MeM ₂ Sb			374(10)
M ₂ Sb			359(10)
Me ₄ MSb			301(52)
Me ₃ MSb			286(12)
Me ₂ MSb	179(3)		271(18)
Me ₆ M ₂ — 1	145(10)	238(43)	
Me ₅ M ₂	131(12)		
Me ₃ M	73(100)	119(100)	165(100)
Ionisierungs- energie	25 eV	70 eV	70 eV

^a Varian CH 7A; angegeben sind die intensivsten Signale einer Signalschar; M⁺ = Molekülion.

Bei allen Komplexen tritt zunächst der für Metallcarbonyle typische CO-Abbau auf, der jedoch nur im Fall der Chrom-Komplexe (II) und (Me₃Sn)₃SbCr(CO)₅ vollständig abläuft, bevor auch Trimethylmetallgruppen und Methylgruppen abgespalten werden. Bei III und IV liefert besonders die Eliminierung einer Trimethylsilylgruppe intensive Signale. Eine besonders grosse Intensität derartiger Fragmentionen mit gerader Elektronenzahl wird bei metallorganischen Verbindungen häufig beobachtet [5].

Die Antimon—Übergangsmetall-Bindung wird unter MS-Bedingungen ebenfalls gespalten, doch ist dies, wie die relativ geringe Intensität der Ligandenionen und deren Fragmentionen zeigt, nicht der dominierende Prozess.

Das Massenspektrum von IV wurde bei unterschiedlichen Ionisierungsenergien vermessen. Die Verminderung der Ionisierungsenergie von 70 auf 30 eV führt zum Ansteigen der relativen Intensität des Molekülions. Die Art der Fragmentierungsprozesse verändert sich jedoch dabei nicht wesentlich.

Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart der Komplexe (II–IV). Löst man die Komplexe II, III oder IV in THF und lagert die Lösungen bei ca. 5°C für mehrere Tage, so tritt eine Polymerisation des Lösungsmittels ein. Es entsteht Poly-THF, das nach den IR-Spektren identisch ist mit dem Produkt, das auch beim Versuch, den Komplex IV in THF herzustellen, gebildet wurde [3]. Dabei handelt es sich um ein amorphes Polymer der mittleren Molmasse 3800.

Bei der Polymerisation des THF werden die Komplexe zerstört. Sie können aus dem zunächst braun gefärbten Polymeren mithilfe von Pentan nicht ausgewaschen werden.

TABELLE 4

MS-DATEN ^a DER VERBINDUNGEN II–IV UND VON (Me₃Sn)₃SbCr(CO)₅

	II M = Cr, M' = Si m/e (rel. Int. (%))	III M = Mo, M' = Si m/e (rel. Int. (%))	IV M = W, M' = Si M/e (rel. Int. (%))	(Me ₃ Sn) ₃ SbCr(CO) ₅ M = Cr, M' = Sn m/e (rel. Int. (%))
M ⁺	532(30)	578(30)	666(50)(100)	806(11)
M ⁺ – Me		563(1)	651(1)	
M ⁺ – CO	504(2)	550(15)	638(32)(60)	778(1)
M ⁺ – 3 Me		503(1)	621(3)	
M ⁺ – 2 CO	476(1)	522(30)	610(26)(40)	
M ⁺ – 5 Me		503(3)	591(2)	
M ⁺ – 3 CO	448 (12)	494(25)	582(9)	722(8)
M ⁺ – 4 CO	420(50)		554(10)	694(30)
M ⁺ – 5 CO	392(100)			666(50)
M ⁺ – Me ₃ Si – 2 CO			536(25)(20)	
M ⁺ – Me ₃ Si – 3 CO		421(30)	508(100)(65)	
M ⁺ – Me ₃ Si – 4 CO		393(35)	480(70)(25)	
M ⁺ – Me ₃ Si – 5 CO		365(30)	452(40)(5)	
Me ₅ M ₂ 'SbM		350(20)	435(40)	486(15)
Me ₄ M ₂ 'SbM		345(15)	420(20)	470(20)
Me ₃ M ₂ 'SbM		330(15)	405(10)	455(10)
Me ₂ M ₂ 'SbM			390(5)	440(10)
MeM ₂ 'SbM			375(5)	425(20)
M ₂ 'SbM			360(5)	410(20)
Ligand	340(2)	340(20)	340(18)(20)	614(5)
Me ₅ Si ₂ Sb		252(5)	252(12)	
Me ₅ Si ₂ O		147(70)	147(70)(90)	
Me ₅ Si ₂			131(10)	
Me ₃ M'	73(60)	73(100)	73(100)(80)	165(100)
Ionisierungsenergie	30 eV	70 eV	70 eV 30 eV	70 eV

^a Varian MAT, CH 7A; angegeben sind die intensivsten Signale einer Signalschar; M⁺ = Molekülion.

Da bekannte Initiatoren für die THF-Polymerisation wie BF₃ oder PF₅ stets starke Lewisäuren sind, an denen im Primärschritt ein THF-Molekül nucleophil angreift [6], liegt es nahe, die Verbindungen II–IV als lewis-saure Organometallkomplexe zu betrachten. Damit stellt sich die Frage nach dem Sitz der aciden Zentren. Ort potentieller Acidität könnte das Übergangsmetall sein, wenn ein Ligand entfernt wird. Dabei kommt nur ein CO-Ligand in Frage, denn im Fall der Substitution des Liganden I durch THF entstünden die bekannten, für die THF-Polymerisation inerten Komplexe des Typs THF-M(CO)₅. Da jedoch weder aus den IR-spektroskopischen noch aus den präparativen Befunden ein besonders labilisierender Einfluss von I auf die Koordination der CO-Liganden abgelesen werden kann, erscheint es nicht wahrscheinlich, dass im ersten Schritt der Polymerisationsreaktion ein CO-Ligand durch THF substituiert wird. Weitere Zentren acider Reaktivität könnten am Antimon- oder an den Siliciumatomen liegen. Aufgrund der abschirmenden Wirkung der Trimethylsilylgruppen sollte ein Eindringen des THF in die Koordinationssphäre des Antimon erschwert sein. Wir nehmen daher an, dass in den Komplexen II–IV die Siliciumatome die lewis-aciden Zentren darstellen, die für die THF-Polymerisation verantwortlich sind. Deren Acidität wird offenbar durch die Koordination des Liganden am Übergangsmetallcarbonyl stark erhöht, denn I ist in THF inert.

TABELLE 5
DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN II–IV

Ligand (g (mmol))	M(CO) ₆ M g (mmol)	Reakt. Zeit (Stdn.)	Reakt. product	Ausbeute (g (%))	Schmp. (°C)
I 3.4(10)	Cr 2.2(10)	4	(CO) ₅ CrSb(SiMe ₃) ₃ (II)	4.1(76)	>105 (Zers.)
I 3.4(10)	Mo 2.6(10)	4	(CO) ₅ MoSb(SiMe ₃) ₃ (III)	4.2(73)	>110 (Zers.)
I 3.4(10)	W 3.5(10)	3	(CO) ₅ WSb(SiMe ₃) ₃ (IV)	5.4(81)	120 (Zers.)

Experimentelles

Darstellung der Komplexe

Tabelle 5 gibt einen Überblick über die eingesetzte Menge an Organometallstibin und Hexacarbonylmetall sowie über die Reaktionszeiten, Ausbeuten und Zersetzungspunkte der erhaltenen Komplexe. Aus Tabelle 6 sind die Analysenwerte der Verbindungen zu entnehmen. Alle Komplexe wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreitem Argon dargestellt. Eine Suspension des jeweiligen Metallhexacarbonyls in 100 ml Pentan (Im Fall von IV auch mit ähnlichem Ergebnis in Cyclohexan) wurde mit der angegebenen Menge des Liganden versetzt und unter magnetischem Rühren mit UV-Licht (Labortauchlampe TQ 150 Z3, Hanau) bei Raumtemperatur bestrahlt. Der Reaktionsverlauf wurde jeweils an Hand der abgespaltenen Menge Kohlenmonoxid verfolgt. Während der Belichtung setzten sich die Produkte II–IV am Boden ab. Sie konnten durch Umkris-

TABELLE 6
ANALYSENWERTE DER VERBINDUNGEN II–IV

Verbindung	Mol.-Gew.	Analysenwerte (Gef. (ber.) (%))	
		C	H
C ₁₄ H ₂₇ CrO ₅ SbSi ₃ (II)	(533.4) MS	31.2 (31.5)	5.0 (5.1)
C ₁₄ H ₂₇ MoO ₅ SbSi ₃ (III)	(577.2) MS	30.4 (29.1)	4.4 (4.7)
C ₁₄ H ₂₇ O ₅ SbSi ₃ W (IV)	(665.2) MS	25.1 (25.2)	3.8 (4.1)

TABELLE 7
POLYMERISATION VON TETRAHYDROFURAN DURCH DIE KOMPLEXE II–IV

Initiator	Initiator- Konzentration (mol/l)	Ansatz (g)	THF (ml)	Reakt. Zeit (d)	Tem- pera- tur (°C)	Ausbeute Poly-THF (g (%))
(CO) ₅ CrSb(SiMe ₃) ₃ (II)	7.1 × 10 ⁻³	88.9	100	3	5	13.7(15.4)
(CO) ₅ MoSb(SiMe ₃) ₃ (III)	6.6 × 10 ⁻³	88.9	100	3	5	20.1(22.6)
(CO) ₅ WSb(SiMe ₃) ₃ (IV)	1 × 10 ⁻³	9.5	8.9	3	5	1.4(14.7)

tallisation (Auflösen in Pentan bei 25°C und Ausfällen bei -25°C), die Verbindungen II und III auch durch Sublimation bei 80–100°C/10⁻⁴–10⁻⁵ mmHg gereinigt werden.

Polymerisation von Tetrahydrofuran

Es wurden Lösungen der Komplexe II, III und IV in Tetrahydrofuran hergestellt und gelagert. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde bei vermindertem Druck das überschüssige THF aus den hochviskosen Reaktionsgemischen entfernt. Der braungelbe klebrige Rückstand wurde so lange mit Pentan gewaschen, bis er farblos, fest und trocken war und nurmehr Poly-THF enthielt. Quantitative Details enthält die Tabelle 7.

Literatur

- 1 H. Schumann und H.J. Breunig, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) C28.
- 2 H. Schumann, H.J. Breunig und U. Frank, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 279.
- 3 H.J. Breunig und D. Wöhrle, *Makromol. Chem.*, 179 (1978) 1653.
- 4 H. Schumann und H.J. Breunig, *J. Organometal. Chem.*, 76 (1974) 225.
- 5 F. Glockling in J. Charalambous, *Mass Spectrometry of Metal Compounds*, Butterworth, London, 1975.
- 6 P. Dreyfuss und M.P. Dreyfuss, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, 4 (1967) 528.