

DIE THERMISCHE ZERSETZUNG VON METALLORGANISCHEN WOLFRAM- UND MOLYBDÄNKOMPLEXEN DES TYPUS $M(\text{CO})_n\text{Cl}_2\text{L}_2$

B. MOHAI UND L. BENCZE*

Lehrstuhl für Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität für Chemische Industrie, Veszprém (Ungarn)

(Eingegangen am 28. Oktober 1974)

ABSTRACT

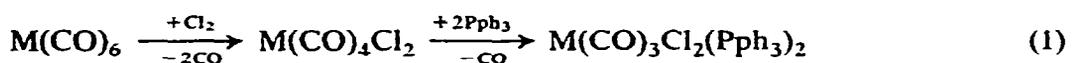
The thermal decomposition reactions of the $M(\text{CO})_n\text{Cl}_2\text{L}_2$ type complexes M: W, Mo; n : 2, 3; L: $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ were studied. It was found that the tricarbonyl complexes split off the CO groups in 2+1 mole ratio, and after that the L ligands in a multi-step reaction. The splitting-off of the CO ligands might be a one-step (OPh_3), or a two-step process (Pph_3) in the case of the dicarbonyl compounds. The following thermal stability order is given: $\text{W} > \text{Mo}$; $\text{Pph}_3 > \text{Asph}_3 > \text{OPh}_3$; dicarbonyl \approx tricarbonyl ($\text{ph} = \text{C}_6\text{H}_5$).

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Untersuchung der thermischen Zersetzung des Komplextyps $M(\text{CO})_n\text{Cl}_2\text{L}_2$ (M: W, Mo; $n = 2, 3$; L: $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) wurde festgestellt, dass die Tricarbonyl-Komplexe ihren CO-Gehalt in 2+1 Molverteilung abgeben; nachher folgt die mehrstufige Abspaltung der L-Liganden. Bei den Dicarbonyl-Verbindungen wird das CO entweder ein- (OPh_3) oder zweistufig (Pph_3) freigesetzt. Der Vergleich der thermischen Stabilität der entsprechenden Komplexe zeigte die nachstehende Reihenfolge: $\text{W} > \text{Mo}$; $\text{Pph}_3 > \text{Asph}_3 > \text{OPh}_3$; Dicarbonyl \approx Tricarbonyl ($\text{ph} = \text{C}_6\text{H}_5$).

EINLEITUNG

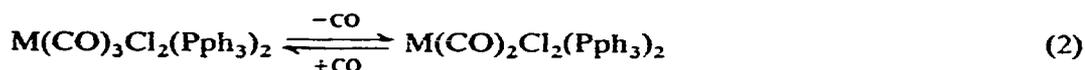
Die Hexacarbonyle des Wolframs und Molybdäns können in Dichlor-methan mit flüssigem Chlor zu Dichloro-tetracarbonyle umgesetzt werden. Die azetonischen Lösungen letzterer reagieren z.B. mit Triphenyl-phosphin weiter, und bilden die Komplexe der obigen Verbindungsgruppe¹⁻³:



Die Zwischenverbindungen sind auch aus Chloriden oder Oxichloriden zugänglich,

*Lehrstuhl für Organische Chemie.

da diese in Gegenwart von $C_2H_5AlCl_2$ schon bei Atmosphärendruck Kohlen-monoxid absorbieren⁴. Die Dicarboxylderivate werden gewöhnlich aus den Tricarboxylverbindungen unter Rückflusskühler in siedendem Azeton oder Dichlor-methan dargestellt¹⁻³:



Innerhalb des Verbindungstyps $M(CO)_nCl_2L_2$ wurde das thermische Verhalten solcher Komplexe untersucht, bei denen M Wolfram oder Molybdän, L Triphenylphosphin, -arsin oder -phosphinoxid bedeuten; der Wert von n war 2 oder 3.

VERSUCHSMETHODIK

Die Thermolyse der obigen Komplexe wurde mit einem, in Ungarn erzeugten "Derivatographen"⁵⁻⁶ (Typ. MOM G-425) untersucht. Mit dieser Einrichtung können die TG- und DTA-Kurven weiterhin die Derivierte der ersteren, d.h. die DTG-Kurve *gleichzeitig* aus *derselben* Probe aufgenommen werden, was besonders bei weniger stabilen Substanzen sehr vorteilig ist.

Mit Rücksicht auf das Molekulargewicht der untersuchten Verbindungen ($\sim 750-950$), auf die Grösse der zu erwartenden Gewichtsabnahmen—bzw. der diese begleitenden Wärmeeffekte—wurden die Derivatogrammen unter folgenden Versuchsumständen aufgenommen: TG-Empfindlichkeit: 200 mg; DTG-Empfindlichkeit: 1/15; DTA-Empfindlichkeit: 1/10; Aufheizgeschwindigkeit: $10^\circ C \text{ min}^{-1}$; Endtemperatur der Aufheizung: $900^\circ C$.

Die thermischen Untersuchungen wurden in Stickstoffatmosphäre (5–10 Torr Überdruck), in Platintiegel (~ 5 g) durchgeführt; als Inertstoff diente bei $1200^\circ C$ geglühtes Al_2O_3 (500 mg). Den obigen Bedingungen entsprechend wurden von den zu untersuchenden Substanzen 200–300 mg (d.h. $1/4-1/3$ mMol) eingewogen. Die Auswertung der Derivatogramme geschah folgenderweise⁷⁻⁹:

Die an den *TG-Kurven* wahrgenommenen Gewichtsverluste wurden bezogen auf 1 mMol des untersuchten Komplexes angegeben (s. Tabelle 1 und 2), dadurch konnten die Gewichtsabnahmen mit dem Molekulargewichten der abgespaltenen Zersetzungsprodukte unmittelbar verglichen werden.

Von den *DTA-Kurven* wurden zunächst die Richtung (endotherm, exotherm) und die Grösse der zu den Zersetzungsstufen gehörenden Wärmeeffekte festgestellt. Auch die Zersetzungstemperaturen wurden von den DTA-Kurven abgelesen: bei endothermen Vorgängen wurde die sog. Spitzentemperatur, bei exothermen Reaktionen die Anfangstemperatur der beginnenden Zersetzung als „Zersetzungstemperatur“ betrachtet. Fand man zwischen den Temperaturstellen der DTA- und DTG-Spitzen eine Differenz grösser als $10^\circ C$ (die Verschiebung kann besonders bei grösseren Einwägungen bedeutend sein), so wurde der Mittelwert dieser angegeben. Die Erscheinung lässt sich durch die verhältnismässig schlechte Wärmeleitfähigkeit der Substanz erklären, demzufolge das Signal des DTA- gegenüber dem des DTG-Gal-

TABELLE 1

THERMISCHE UND STÖCHIOMETRISCHE DATEN DER ZERSETZUNG VON WOLFRAMKOMPLEXEN DES TYPUS $W(CO)_6Cl_2L_2$

Verbindung	Zersetz.- Temp. (°C)	Gewichtsverlust (mg mMol ⁻¹)	Zersetzungsprodukt (mMol mMol ⁻¹)	Bemerkung
$W(CO)_5Cl_2(PPh_3)_2$	200	57,1	2CO	schwach, scharf, endo. mittelm., scharf, endo.
	225	26,7	1CO	
	275 } 350 } 470 }	525	2PPh ₃	{ Tripelstufe: mittelmässig, breit, endo
$W(CO)_5Cl_2(AsPh_3)_2$	~800-	(-)	WCl ₂ (Zers., Subl.)	schwach, flach, endo.
	205	83,8	(2+1) CO	Doppelstufe: stark, endo.
	260 } 335 } 415 }	598	2AsPh ₃	{ Tripelstufe: mittelmässig, breit, endo.
$W(CO)_5Cl_2(PPh_3)_2$	225	28,3	1CO	schwach, flach, endo.
	265 } 340 } 460 }	545	1CO + 2 PPh ₃	{ Tripelstufe: mittelmässig, breit, endo.
	160 } ~450 }	55,7 552	2CO 2OPPh ₃	mittelm., scharf, endo. stark, breit, endo.

TABELLE 2
 THERMISCHE UND STÖCHIOMETRISCHE DATEN DER ZERSETZUNG VON MOLYBDÄNKOMPLEXEN DES TYPUS $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2$

Verbindung	Zersetz- Temp. (°C)	Gewichtsverlust (mg m Mol^{-1})	Zersetzungsprodukte (m Mol mMol^{-1})	Bemerkung
$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{Pph}_3)_2$	175	72,5	CO + Pph ₃	mittelm., breit, endo.
	225	43,5		
	345	493	Pph ₃	Tripelstufe: breit, endo.
$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{Asph}_3)_2$	150-650	609	3CO + 2Pph ₃	(Bruttovorgang)
	~700-	(-)	MoCl ₅ (Zers., Subl.)	schwach, flach, endo.
$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{Asph}_3)_2$	160, 210	127	CO + Asph ₃	Doppelstufe: stark, endo.
	330	566		
	150-500	693	3CO + 2 Asph ₃	(Bruttovorgang)
$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{Pph}_3)_2$	190	29,1	1CO	schwach, flach, endo.
	240 } 340 }	552	1CO + 2 Pph ₃	{ Doppelstufe: breit, endo.
$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{OPh}_3)_2$	160	54,8	2CO	mittelm., breit, endo.
	325, 425	518	2Pph ₃ (l)	
	~725	(-)	MoO ₂ Cl ₂ (Zers., Subl.)	mittelm., flach, endo.

vanometers immer eine kleine Verspätung leidet. Übrigens war die Genauigkeit der Temperaturablesung sowie die Reproduzierbarkeit der Zersetzungstemperaturen etwa $\pm 5^\circ\text{C}$.

Die DTG-Kurven wurden gewöhnlich mit den TG-Kurven zusammen bewertet: sie spielten in erster Reihe bei der Separierung der an den TG-Kurven verschmolzenen Mehrfachstufen eine Rolle.

VERSUCHSERGEBNISSE

Die thermischen und stöchiometrischen Zersetzungsdaten der Wolfram- und Molybdänkomplexe sind in Tabelle 1 bzw. 2 zusammengestellt. In der ersten Spalte ist die Zusammensetzung der untersuchten Verbindungen, in der zweiten sind die Zersetzungstemperaturen, in der dritten die der einzelnen Zersetzungsstufen entsprechenden Gewichtsverluste angegeben. Spalte vier stellt die Qualität der abgespaltenen Zersetzungsprodukte (in Klammern ihre Molekulargewichte, d.h. die theoretischen Gewichtsabnahmen) dar; im Falle eines stöchiometrischen Gewichtsverlustes ist auch die Molzahl aufgeführt. In der letzten Spalte der Tabellen wird der Ablauf der DTA-Kurven kurz charakterisiert: die Bemerkung bezieht sich im wesentlichen auf Vorzeichen und Grösse der Wärmeeffekte, bzw. auf die Geschwindigkeit der Zersetzungsprozesse.

Wolframkomplexe

(1) Die Verbindung $W(\text{CO})_3\text{Cl}_2(\text{Pph}_3)_2$ ist bis 150°C gewichtskonstant, ihre Zersetzung beginnt mit Abgabe von CO. Laut der TG- und DTG-Kurve der Abb. 1a spaltet in wohl separierbaren Stufen — im Gegensatz zur Erwartung nach Gleichung (2) — erst 2, dann 1 Mol CO ab. Demnach ist das dritte CO-Ligandum fester gebun-

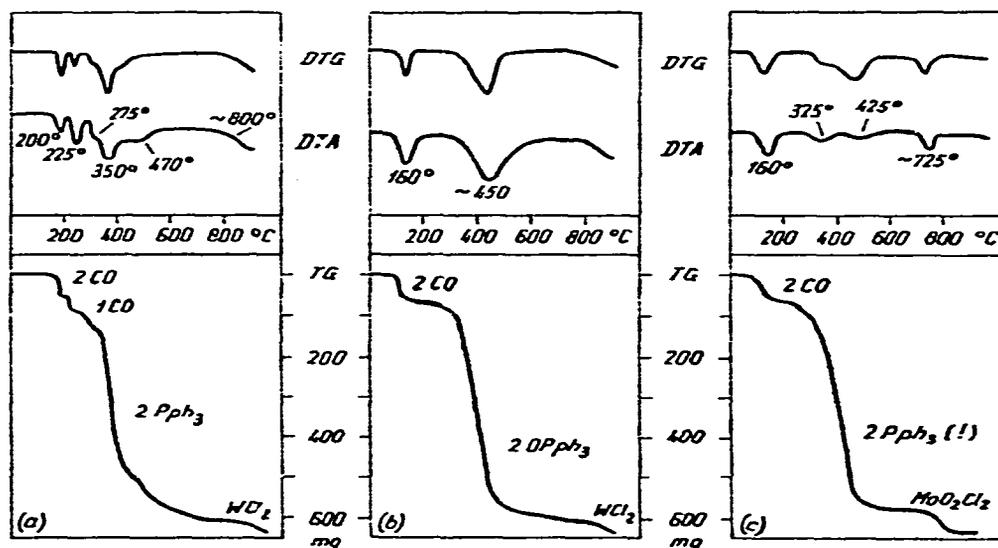


Abb. 1. Derivatogramme von metallorganischen Komplexen des Typs $\text{M}(\text{CO})_n\text{Cl}_2\text{L}_2$: (a) $W(\text{CO})_3\text{Cl}_2(\text{Pph}_3)_2$; (b) $W(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{OPph}_3)_2$; (c) $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{OPph}_3)_2$.

den. Diese Tatsache wird nicht nur von den Zersetzungstemperaturen (200 bzw. 225°C), sondern auch von der DTA-Kurve bewiesen, insofern die Spitzenfläche der zweiten Stufe viel grösser ist als die der ersten. Auch die Triphenyl-phosphin-Liganden entweichen mehrstufig: bei 275°C (kleine endotherme Spitze) spaltet das erste, bei 350°C — unter maximaler Zersetzungsgeschwindigkeit — das zweite Pph₃-Ligandum ab. Der schwache endotherme Effekt bei 470°C ist der weiteren Zersetzung der organischen Reste zuzuschreiben. Schliesslich entspricht die Gewichtsabnahme um etwa 800°C der langsamen Zersetzung bzw. Sublimierung des zurückgebliebenen Wolfram(II)-chlorids. (Da die Zersetzung der hier behandelten sämtlichen Wolframkomplexe zu WCl₂ führt, wurde die letzte Zersetzungsstufe nur bei der ersten Verbindung der Tabelle 1 angegeben. Ähnlich gingen wir auch bei den Molybdänkomplexen in Tabelle 2 vor.)

(2) Der Komplex $W(CO)_3Cl_2(Asph_3)_2$ ist gegenüber dem Phosphinderivat weniger stabil: sowohl die CO-, als auch die Asph₃-Liganden spalten bei ausgeprägt niedrigeren Temperaturen ab. Die Abgabe von CO verläuft auch hier in 2+1 Verteilung, aber die Stufen sind weniger gegliedert. Die Asph₃-Stufe ist etwas niedriger als stöchiometrisch: dies lässt sich mit der kleineren Flüchtigkeit der "schwereren" Zersetzungsprodukte erklären.

(3) Der Zersetzungsvorgang des $W(CO)_2Cl_2(Pph_3)_2$ unterscheidet sich von dem des Tricarbonylderivates vor allem dadurch, dass in der ersten Stufe nur 1 Mol CO entweicht; das zweite CO spaltet mit den Pph₃-Liganden zusammen ab. Die einzelnen Zersetzungsstufen sind im Vergleich zur Tricarbonylverbindung weniger scharf, und sie treffen auch bei niedrigeren Temperaturen ein (etwa 10°C).

(4) Das Triphenyl-phosphinoxid-Derivat, $W(CO)_2Cl_2(OPph_3)_2$ ist am wenigsten stabil: der gesamte CO-Gehalt entweicht schon bei 160°C in einer einzigen Stufe (s. Abb. 1b). Dagegen findet die Abspaltung der OPph₃-Liganden — im Vergleich zu den Pph₃-Liganden — nur bei wesentlich höherer Temperatur statt (etwa 100°C).

Molybdänkomplexe

(5) Das $Mo(CO)_3Cl_2(Pph_3)_2$ zeigt eine geringere Stabilität, als die analoge Wolframverbindung. Die Temperaturstellen der zweistufigen CO-Abgabe sind bei 175 und 225°C. Die Stufenhöhen weisen darauf hin, dass mit den CO-Liganden auch mehr oder weniger Triphenyl-phosphin entweicht, obwohl die Spitzentemperatur des letzteren bei 345°C liegt. Die Absonderung der nacheinander entweichenden Komponenten ist nicht so scharf, wie beim Wolframkomplex, doch entspricht der gesamte Gewichtsverlust zwischen 150–650°C dem theoretischen Wert (s. Tabelle 2).

(6) Die thermische Stabilität des $Mo(CO)_3Cl_2(Asph_3)_2$ ist ausgeprägt kleiner entweder als die der analogen Wolframverbindung, oder als die des Phosphinderivats. Die Bruttogewichtsabnahme ist auch bei dieser Verbindung annähernd stöchiometrisch.

(7) Die einzelnen Zersetzungsphasen von $Mo(CO)_2Cl_2(Pph_3)_2$ sind mit denen des entsprechenden Wolframkomplexes identisch, bloss sie treffen bei etwas niedrigeren Temperaturen ein.

(8) Die Zersetzungsvorgänge des Komplexes $Mo(CO)_2Cl_2(OPPh_3)_2$ verfolgen die übliche Analogie zwischen Wolfram- und Molybdänverbindungen nur im niedrigeren Temperaturbereich. Zuerst wird — ähnlich dem Wolframkomplex — einstufig und fast stöchiometrisch 2 Mol CO abgegeben ($160^\circ C$); die Form und besonders die Höhe der nachfolgenden "OPPh₃-Stufe" macht aber vielmehr die Abspaltung von PPh₃ wahrscheinlich (s. Tabelle 2 und Abb. 1c). Eine weitere Abweichung bedeutet die wohldefinierte endotherme Stufe um $\sim 725^\circ C$, die bei den untersuchten Verbindungen bisher noch nicht beobachtet wurde. Da die Abspaltung der organischen Liganden sehr schleppend und fast ohne Wärmeeffekt verläuft ("gebremste Zersetzung"), nahmen wir an, dass auf Wirkung des Triphenyl-phosphinoxids zum Teil MoO_2Cl_2 entsteht, dessen Bildungswärme einerseits den Wärmebedarf der Zersetzung annähernd kompensiert, andererseits auch die anomale Stufenhöhe erklärt. Diese Voraussetzung wurde übrigens durch Nachweis von MoO_2Cl_2 im Kondensat der Zersetzungsprodukte unterstützt. Ähnlicher intramolekularer Redoxvorgang konnte im Laufe der Thermolyse des analogen Wolframkomplexes nicht beobachtet werden (vgl. Abb. 1b mit 1c).

DISKUSSION

Die thermischen Zersetzungsreaktionen der Wolfram- und Molybdänkomplexe mit der allgemeinen Formel $M(CO)_nCl_2L_2$ können in folgenden zusammengefasst werden:

Von den *Tricarbonyl*komplexen geben die *Wolfram*verbindungen ihr CO-Gehalt in 2+1 Molverteilung ab: die Phosphinderivate in zwei wohldefinierten separierten Stufen, die Arsinderivate in einer verschmolzenen Doppelstufe. Bei den entsprechenden *Molybdän*komplexen spalten neben CO zum Teil auch die organischen Liganden ab.

Hier soll gleich erwähnt werden, dass die festgelegte 2+1 Reihenfolge des CO-Verlustes der Gleichung (2) — nach der die Dicarbonylderivate sich aus den Tricarbonylverbindungen direkt durch Abgabe von 1 Mol CO bilden — nur scheinbar widerspricht. Diese Reaktion verläuft nämlich beim Siedepunkt des angewandten Lösungsmittels ($40-60^\circ C$), d.h. weit unter der beobachteten Zersetzungstemperatur der festen kristallinen Substanzen ($175-200^\circ C$). Eigentlich ist das auf diese Weise gebildete CO kein "echtes" Thermolyseprodukt, es ist vielmehr als "Folge" einer Substitutionsreaktion zu betrachten. Dementsprechend nahmen wir an, dass in Lösungen primär instabile Dicarbonyl-Solvate entstehen, die sich bei Verdampfung der Solventien zersetzen, und deshalb nicht isoliert werden können. Für die Substitutionsauffassung spricht auch die Tatsache, nach der die thermisch bedeutend instabilere Arsinderivate zur Bildung von Dicarbonylverbindungen nicht geneigt sind. Diese Erfahrung ist durch die sterische Hemmung der erheblich grösseren Arsinliganden zu deuten, infolgedessen die CO-Gruppen der Arsinderivate für die Lösungsmittelmoleküle nicht mehr zugänglich sind.

Im Falle der Phosphinderivate der *Dicarbonyl*komplexe wird 1 Mol CO extra,

das übrige mit Triphenyl-phosphin zusammen frei; demgegenüber spaltet bei den Phosphinoxid-Derivaten der CO-Gehalt einstufig, vom organischen Bestandteil wohl separiert ab. Bei dem OPPh_3 enthaltenden Molybdänkomplex bildet sich im Laufe der Thermolyse PPh_3 und MoO_2Cl_2 ; diese Reaktion bleibt beim analogen Wolframkomplex aus.

Vergleicht man nun die thermischen Stabilitäten der untersuchten Substanzen, so ist es festzustellen, dass von den gleiche Liganden enthaltenden Komplexen immer die Wolframbindung die grössere Stabilität besitzt¹⁰. Im Falle des gleichen Zentralatoms nimmt die Beständigkeit in der Reihe Phosphin-, Arsin-, Phosphinoxid-Derivat ab. Die Beständigkeit der Di- und Tricarbonylverbindungen ist beinahe gleich. Die thermische Stabilität ist natürlich auf die erste Stufe der Zersetzung zu verstehen, da solange die obige Stabilitätsreihe bezüglich der CO-Abgabe wirklich besteht, können in der späteren Zersetzungsphase, bei Abspaltung der organischen Bestandteilen Abweichungen vorkommen.

DANK

Für die sorgsame Verfertigung der derivatographischen Aufnahmen möchten die Verfasser Frau Csizsár E. Sinkai, für die Reindarstellung der Versuchsmaterialien Herrn K. Gögös auch an dieser Stelle ihren besten Dank aussprechen.

LITERATUR

- 1 R. Colton and I. B. Tomkins, *Aust. J. Chem.*, 19 (1966) 1143.
- 2 M. W. Anker, R. Colton and I. B. Tomkins, *Aust. J. Chem.*, 20 (1967) 9.
- 3 R. Colton, *Coord. Chem. Rev.*, 6 (1971) 269.
- 4 L. Bencze, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) C37.
- 5 F. Paulik, J. Paulik und L. Erdey, *Z. Anal. Chem.*, 160 (1958) 241.
- 6 F. Paulik, J. Paulik und L. Erdey, *Talanta*, 13 (1966) 1405.
- 7 B. Mohai, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 62 (1969) 217 und 229.
- 8 B. Mohai und L. Bagyin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33 (1971) 3311.
- 9 B. Mohai, *J. Therm. Anal.*, 3 (1971) 403.
- 10 L. Bencze and B. Mohai, *Inorg. Chim. Acta*, 12 (1975) 5.