

# Photochemische Spaltung einer polaren Metall–Metall-Bindung durch Metall zu Metall Charge-Transfer-Anregung von $[\text{Ph}_3\text{PAu–Co}(\text{CO})_4]$

Photochemical Splitting of a Polar Metal–Metal Bond by Metal to Metal Charge Transfer Excitation of  $[\text{Ph}_3\text{PAu–Co}(\text{CO})_4]$

Arnd Vogler\* und Horst Kunkely

Universität Regensburg, Institut für Anorganische Chemie, D-8400 Regensburg

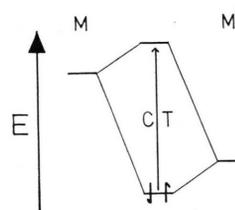
Z. Naturforsch. **44b**, 132–134 (1989); eingegangen am 8. September/10. Oktober 1988

Photolysis, Metal–Metal Bond, Charge Transfer Excitation

The polar metal–metal bond of  $[\text{Ph}_3\text{PAu}^{\text{I}}\text{–Co}^{\text{I}}(\text{CO})_4]$  was cleaved photochemically by metal to metal ( $\text{Co}^{\text{I}} \rightarrow \text{Au}^{\text{I}}$ ) charge transfer excitation. Metallic gold,  $\text{Ph}_3\text{P}$ , and  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  were formed as products.

Die Metall–Metall-Bindungen in homonuklearen Zweikernkomplexen sind in der Regel kovalent. Diese Bindungen sind elektronenspektroskopisch eingehend untersucht worden. In vielen Fällen läßt sich die M–M-Bindung durch  $\sigma\sigma^*$ -Anregung photolytisch spalten [1]. In heteronuklearen Komplexen besitzt die M–M-Bindung im allgemeinen polare Anteile (Donor/Akzeptor- bzw. Dativ-Bindung) [2]. Dies kann im Rahmen des Valenzstrukturmodells durch die Beteiligung der beiden Grenzstrukturen  $\text{M–M}' \leftrightarrow \text{M}^+\text{M}'^-$  ausgedrückt werden. Im Schema eines MO-Diagrammes besitzen die beiden überlappenden Metallorbitale unterschiedliche Energien (Schema 1). Je größer diese Energiedifferenz ist, um so stärker ist das bindende bzw. antibindende MO am Metall  $\text{M}'$  bzw.  $\text{M}$  lokalisiert und um so polarer ist die Bindung  $\overset{\delta^+}{\text{M}}\text{–}\overset{\delta^-}{\text{M}'}$ . Gleichzeitig gewinnt der Elektronenübergang vom bindenden zum antibindenden MO zunehmend Charge-Transfer(CT)-Charakter und kann daher vereinfacht als Metall zu Metall CT (MMCT)-Übergang von  $\text{M}'$  zu  $\text{M}$  bezeichnet werden. MMCT-Übergänge und daraus resultierende photochemische Reaktionen von ligandverbrückten Komplexen des Typs  $\text{M–L–M}'$  wurden in den vergangenen Jahren intensiv untersucht [3]. Dagegen ist ein inner-sphere MMCT-Übergang von Komplexen mit direkter Metall–Metall-Wechselwirkung bisher noch nicht beschrieben worden. Wir berichten hier erstmals über diesen neuartigen MMCT-Übergang und eine damit verbundene photochemische Redoxreaktion.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Vogler.



Schema 1. Qualitatives MO-Diagramm einer polaren  $\overset{\delta^+}{\text{M}}\text{–}\overset{\delta^-}{\text{M}'}$ -Bindung mit  $\text{M}'$  zu  $\text{M}$  CT-Übergang.

Der Komplex  $[\text{Ph}_3\text{PAu}^{\text{I}}\text{–Co}^{\text{I}}(\text{CO})_4]$  [4] besitzt eine stark polare  $\overset{\delta^+}{\text{Au}}\text{–}\overset{\delta^-}{\text{Co}}$ -Bindung. Dafür gibt es eine Reihe von Indizien. Dies folgt sowohl aus dem  $^{59}\text{Co}$ -Kernquadrupolresonanzspektrum [5] als auch aus den niedrigen Frequenzen der CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum [6]. Auch die heterolytische Dissoziation der Au–Co-Bindung in stark polaren Lösungsmitteln unterstützt diese Annahme [6].

Wenn man von den Komplexfragmenten  $[\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$  und  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  ausgeht, ergibt sich die Metall–Metall-Wechselwirkung im wesentlichen aus der Überlappung des leeren 6s-Orbitals des Goldes, das sich bei ziemlich hohen Energien befindet [7], und des gefüllten  $d_{z^2}$ -Orbitals des Cobalts, das zweifellos energetisch sehr viel niedriger liegt (mit Au und Co auf der z-Achse). Damit entstehen ein besetztes  $\sigma^b$  MO (Au–Co-Bindung) mit größeren Co-Anteilen und ein antibindendes  $\sigma^*$  MO mit vorwiegendem 6s(Au)-Charakter. Daraus folgt, daß der  $\sigma\sigma^*$ -Übergang als MMCT-Übergang von  $\text{Co}(\text{I})$  zu  $\text{Au}(\text{I})$  bezeichnet werden kann. Die zugehörige Absorptionsbande erscheint als langwellige Schulter

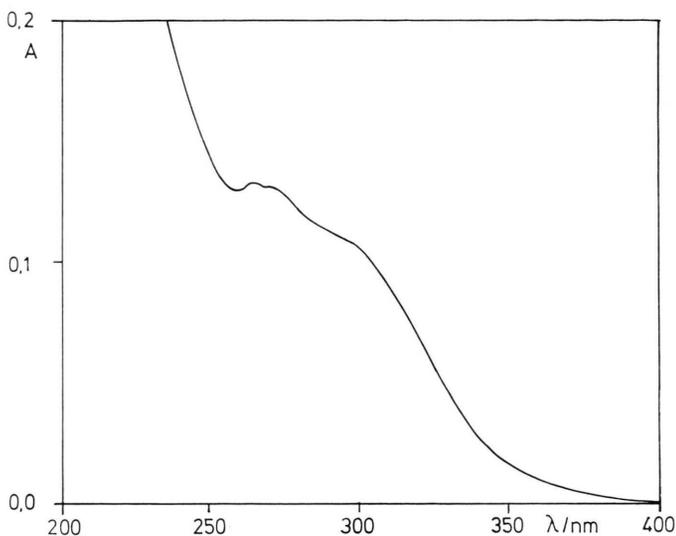
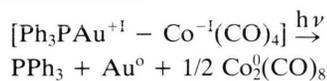


Abb. 1. Absorptionsspektrum von  $[\text{Ph}_3\text{PAu-Co}(\text{CO})_4]$  ( $2,4 \times 10^{-5}$  mol/l) in Hexan gesättigt mit Ar, in einer 1-cm-Küvette.

( $\lambda_{\text{max}} = 305$  nm;  $\epsilon = 4300$ ) im Elektronenspektrum von  $[\text{Ph}_3\text{PAu-Co}(\text{CO})_4]$  (Abb. 1). Diese Zuordnung stützt sich sowohl auf das photochemische Verhalten des Komplexes als auch auf den Vergleich mit den Elektronenspektren der einkernigen Komponenten. In den Komplexen  $\text{R}_3\text{PAuX}$  ( $\text{X} = \text{Halogenid}$ ) treten die  $\text{X}^- \rightarrow \text{Au(I)}$  Ligand zu Metall CT-Banden erst unterhalb von etwa 250 nm auf [8]. In Übereinstimmung mit der Erwartung wird diese Bande durch Ersatz von Halogenid durch die stärker reduzierende Gruppe  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  nach längeren Wellen verschoben. Diese Reduktionswirkung ( $E_{1/2} = -0,2$  V gg.  $\text{Ag}/\text{AgClO}_4$  [9] bzw.  $+0,2$  V gg. SCE [10]) verursacht auch langwellige Absorptionen als Folge von outer-sphere MMCT-Übergängen in den Ionenpaaren  $\text{Ti}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  [11],  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  [12] und  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  [13]. Die gut ausgeprägten Schultern von  $[\text{Ph}_3\text{PAu-Co}(\text{CO})_4]$  bei 275 nm und darunter gehören zu den typischen Intraligandenbanden des Triphenylphosphins. Der Komplex  $[\text{AuPPh}_3\text{Cl}]$  weist diese Absorptionen bei  $\lambda_{\text{max}} = 267$  und 274 nm auf. Das Anion  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  besitzt bei 305 nm nur noch eine Restabsorption von  $\epsilon = 700$ .

Die  $\text{Co}(-\text{I})$  zu  $\text{Au}(+\text{I})$  MMCT-Anregung von  $[\text{Ph}_3\text{PAu-Co}(\text{CO})_4]$  ( $\lambda > 330$  nm) ist mit einer Re-

duktion von  $\text{Au}(\text{I})$  und Oxidation von  $\text{Co}(-\text{I})$  verbunden. Die Photolyse von mit Argon gesättigten Lösungen (Hexan oder THF) verläuft nach folgender Stöchiometrie:



Elementares Gold wurde während der Photolyse kolloidal abgeschieden und durch seine charakteristische Plasmonabsorption ( $\lambda_{\text{max}} = 538$  nm) [14] identifiziert. Das freigesetzte  $\text{PPh}_3$  gab sich durch seine Fluoreszenz bei  $\lambda_{\text{max}} = 450$  nm zu erkennen.  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  als weiteres Photolyseprodukt besitzt keine sehr ausgeprägten Absorptionsbanden [15] und wurde daher durch sein IR-Spektrum im Bereich der CO-Valenzschwingungen ( $\nu_{\text{CO}} = 2070, 2042$  und  $1860$   $\text{cm}^{-1}$ ) [16] nachgewiesen. Die Konzentration von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  wurde durch seine Extinktion bei 400 nm ( $\epsilon = 1720$ ) bestimmt. Die Quantenausbeute für das Verschwinden von  $[\text{Ph}_3\text{PAu-Co}(\text{CO})_4]$  in THF beträgt  $\varphi = 0,1$  bei einer Bestrahlungswellenlänge von  $\lambda = 333$  nm.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [1] a) G. L. Geoffroy und M. S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York (1979);  
b) T. J. Meyer und J. V. Caspar, *Chem. Rev.* **85**, 187 (1985).
- [2] a) W. C. Mercer, R. R. Whittle, E. W. Burkhardt und G. L. Geoffroy, *Organometallics* **4**, 68 (1985);  
b) F. W. B. Einstein, R. K. Pomeroy, P. Rushman und A. C. Willis, *Organometallics* **4**, 250 (1985);  
c) M. M. Fleming, R. K. Pomeroy und P. Rushman, *J. Organomet. Chem.* **273**, C33 (1984);  
d) R. D. Barr, T. B. Marder, A. G. Orpen und I. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 112.
- [3] A. Vogler, A. H. Osman und H. Kunkely, *Coord. Chem. Rev.* **64**, 159 (1985);  
b) A. Vogler, A. H. Osman und H. Kunkely, *Inorg. Chem.* **26**, 2337 (1987), zit. Lit.
- [4] a) C. E. Coffey, J. Lewis und R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1741;  
b) T. L. Blundell und H. M. Powell, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 1685.
- [5] T. B. Brill und D. C. Miller, *Inorg. Chem.* **16**, 1689 (1977).
- [6] a) M. Casey und A. R. Manning, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2989;  
b) L. M. Bower und M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. (A)* **1986**, 706.
- [7] L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4187.
- [8] M. M. Savas und W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **26**, 301 (1987).
- [9] R. E. Dessy, R. L. Pohl und R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5121 (1966).
- [10] Y. Mugnier, P. Reeb, C. Moise und E. Laviron, *J. Organomet. Chem.* **254**, 111 (1983).
- [11] C. Schramm und J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4554 (1979).
- [12] T. M. Bockman und J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1294 (1988).
- [13] A. Vogler und H. Kunkely, *Organometallics* **7**, 1449 (1988).
- [14] J. Turkevich, G. Garton und P. C. Stevenson, *J. Colloid Sci., Suppl. No. 1*, 26 (1954).
- [15] H. B. Abrahamson, C. C. Frazier, D. S. Ginley, H. B. Gray, L. Lilienthal, D. R. Tyler und M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* **16**, 1554 (1977).
- [16] K. Noack, *Spectrochim. Acta* **19**, 1925 (1963).