

Intramolekularer *cis/trans*-Austausch von Carbonylliganden in $(L-L)M(CO)_4$ -Komplexen

Werner Majunke und Dieter Leibfritz* ^{1a)}, Thomas Mack und Heindirk tom Dieck ^{1b)}

Institut für Organische Chemie ^{1a)} und Anorganische Chemie ^{1b)} der Universität Frankfurt am Main, D-6000 Frankfurt/M. 70, Theodor-Stern-Kai 7

Eingegangen am 10. März 1975

Tetracarbonylkomplexe der VIb-Metalle mit Glyoxal-bis(aryliminen) als Chelatliganden zeigen im ¹³C-NMR-Spektrum *cis/trans*-Austausch der Carbonylliganden. Auf Grund des IR-Spektrums wird auf ein verzerrtes Oktaeder als Grundzustand und mit Hilfe des ¹³C-NMR-Spektrums auf einen trigonal-prismatischen Übergangszustand geschlossen. Die Aktivierungsbarrieren wurden an ¹³CO-angereicherten Komplexen bestimmt.

Intramolecular *cis-trans* Exchange of Carbonyl Ligands in $(L-L)M(CO)_4$ Complexes

Tetracarbonyl complexes of VIb-metals with glyoxal bis(arylimines) as bidentate ligands show *cis/trans* exchange of the carbonyl ligands as found by means of the ¹³C n. m. r. spectrum. The i. r. data indicate a distorted octahedron in the ground state and the ¹³C n. m. r. spectrum a trigonal-prismatic transition state. The activation barrier has been determined in ¹³CO-enriched compounds.

Komplexverbindungen mit intramolekularem, fluktuierendem Ligandenaustausch sind an einer Reihe verschiedener Systeme untersucht worden, z. B. an fünffach koordinierten Eisencarbonylen ^{1,2)} (z. B. $Fe(CO)_5$; $dienFe(CO)_3$), Metallhydriden ³⁾ ($H_nFe(PR_3)_m$) oder π -Komplexen des Sandwich-Typs ⁴⁾ ($COTM(CO)_3$).

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie lassen sich sowohl die Beweglichkeit der Liganden (¹H-NMR) als auch die Äquilibration von CO-Gruppen (¹³C-NMR) nachweisen. Außer bei fünffach koordinierten Komplexverbindungen tritt ein rascher intramolekularer CO-Platzwechsel insbesondere bei mehrkernigen Carbonylverbindungen auf, in denen terminale und brückenständige CO-Gruppen ihre Positionen vertauschen ^{5,6)}.

In dieser Arbeit wird die innermolekulare Beweglichkeit von CO-Liganden in *cis*-Tetracarbonylkomplexen der VIb-Gruppe (*cis*- $L_2M(CO)_4$) mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht. Vorgänge dieser Art wurden an oktaedrisch koordinierten Metall(0)-Verbindungen im NMR-Spektrum bislang noch nicht beobachtet.

¹⁾ B. E. Mann, Adv. Organomet. Chem. 12, 135 (1974).

²⁾ L. J. Todd und J. R. Wilkinson, J. Organomet. Chem. 77, 1 (1974).

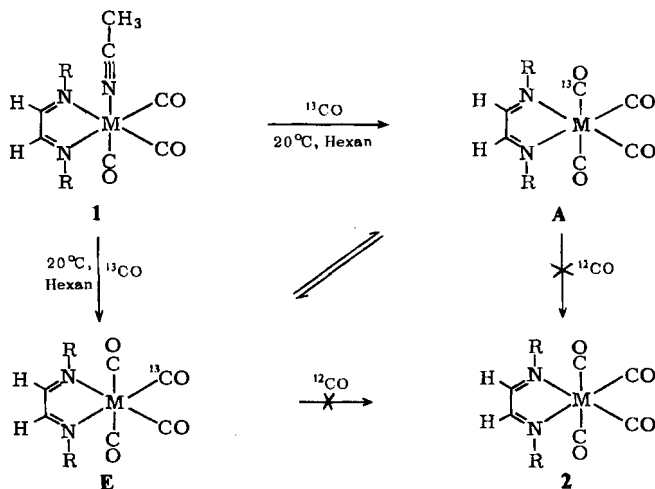
³⁾ J. P. Jesson in Transition Metal Hydrides, Kap. 4, E. L. Muetterties Ed., Marcel Dekker Inc, New York 1971.

⁴⁾ F. A. Cotton, D. L. Hunter und P. Lahuerta, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7926 (1974).

⁵⁾ F. A. Cotton, Bull. Soc. Chim. France 1973, 2587.

⁶⁾ A. Forster, B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. W. Metheson, B. H. Robinson und W. G. Jackson, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 1042.

Aus Löslichkeitsgründen war es hierzu erforderlich, ^{13}C O-angereicherte Verbindungen darzustellen. Die Reaktion eines Diazabutadienliganden (DAB) mit $\text{M}(\text{CO})_6$ oder $\text{L}_2\text{M}(\text{CO})_4$ führt zu $(\text{DAB})\text{M}(\text{CO})_4$. Alle Versuche, aus $(\text{DAB})\text{M}(\text{CO})_4$ oder aus *fac*- $(\text{DAB})(\text{CH}_3\text{CN})\text{M}(\text{CO})_3$ (**1**) mit einem weiteren Liganden L Derivate durch direkte Substitution darzustellen, lieferten stets *fac*- $\text{L}(\text{DAB})\text{M}(\text{CO})_3$ ⁷⁾. Wir versuchten daher, stereospezifisch *cis*- ^{13}C O-substituierte Verbindungen (DAB) (^{13}C O) $\text{M}(\text{CO})_3$ auf folgendem Wege herzustellen:



	R	M
2a	t-Bu	Mo
b	<i>p</i> -Tolyl	Mo
c	<i>o</i> -Tolyl	Mo
d	2,6-Dimethylphenyl	Cr
e	2,6-Dimethylphenyl	Mo
f	2,6-Dimethylphenyl	W
g	2,4,6-Triisopropylphenyl	Mo

Dabei wird nun stets axial substituiertes Tetracarbonyl (**A**) und äquatoriales Substitutionsprodukt (**E**) in gleicher Menge erhalten⁸⁾. Weder **A** noch **E** reagieren unter den gleichen Bedingungen mit ^{12}CO zum anreicherten Produkt **2**.

Die Isomeren **A** und **E** lassen sich sowohl IR-spektroskopisch⁹⁾ als auch indirekt ESR-spektroskopisch über die Radikalanionen der Tetracarbonylkomplexe¹⁰⁾ nachweisen. Besonders deutlich zeigt sich die Gleichverteilung von **A** und **E** in der anreicherten Verbindung **2a** (oder in anderen anreicherten DAB-Komplexen mit R = Alkyl) im ^{13}C -NMR-Spektrum.

⁷⁾ H. tom Dieck und I. W. Renk, Chem. Ber. **104**, 110 (1971); J. W. Renk und H. tom Dieck, ebenda **105**, 1403, (1972); H. tom Dieck und J. W. Renk, ebenda **105**, 1419 (1972).

⁸⁾ W. J. Knebel, R. J. Angelici, O. A. Gansow und D. J. Darensbourg erhielten bei ^{13}C O-Einwirkung auf ein *fac*(P-N-P)Mo(CO)₃ nur das *cis*-Substitutionsprodukt: J. Organomet. Chem. **66**, C 11 (1974).

⁹⁾ Th. Mack, H. tom Dieck, W. Majunke und D. Leibfritz, unveröffentl.

¹⁰⁾ K. D. Franz, H. tom Dieck, U. Krynitz und I. W. Renk, J. Organomet. Chem. **64**, 361 (1974).

Tab. 1. ¹³C-NMR-Chemische Verschiebungen von (DAB)M(CO)₄-Verbindungen und den entsprechenden freien DAB-Liganden^{a)}

R	δ_{CO} (ppm) <i>cis</i> <i>trans</i>	δ_{CN} (ppm)	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
Ligand	—	157.8	58.1	29.4					
Komplex 2a	202.4	155.5	65.0	30.5					
Ligand	—	159.2	147.7	121.4	130.1	137.5	21.2		
Komplex 2b	214.5	156.6	151.4	122.9	129.9	139.2	21.2		
Ligand	—	159.1	149.1	132.4	130.2	126.9	126.3	116.9	17.3
Komplex 2c	214.3	158.6	153.4	130.9	130.9	127.4	126.3	122.1	17.8
Ligand	—	163.5	150.5	126.5	128.4	124.9	18.2		
Komplex 2d	225.8	158.8	153.7	128.7	128.4	126.3	18.3		
Komplex 2e	215.5	158.5	152.5	128.8	128.2	126.3	18.2		
Komplex 2f	210.8	157.2	153.0	128.7	128.7	126.3	17.9		
Ligand	—	163.4	146.1	136.6	121.1	145.3	28.2	4 -CH	2,6 CH ₃
Komplex 2g	214.9	158.8	147.5	138.6	121.7	147.7	28.0	4 -CH	2,6 CH ₃

^{a)} In CDCl₃, bezogen auf TMS als internen Standard.

Die Signale für die axialen bzw. äquatorialen CO-Gruppen (deren Zuordnung leicht über unsymmetrische DAB-Liganden z. B. vom Typ der Pyridinaldime gelingt)⁹⁾ bleiben im Fall der *tert*-Butylverbindung **2a** bis 150°C unverändert; bei den Komplexen **2b–g** mit aromatischen *N*-Substituenten findet man bei Raumtemperatur dagegen nur ein breites CO-Signal, das beim Abkühlen in ein *cis*(A)- und *trans*(E)-Signal aufspaltet (Tab. 1).

Aus der Temperaturabhängigkeit der ¹³C-Spektren erhält man beim gewählten ¹³CO-Anreicherungsgrad freie Aktivierungsenthalpien für den innermolekularen Austausch $A \rightleftharpoons E$ (Tab. 2).

Tab. 2. Freie Aktivierungsenthalpien für den innermolekularen Austausch $A \rightleftharpoons E$

Komplex	δ CO (ppm)		(°C)	T_C (°C)	ΔG^\ddagger (kcal/mol)
	<i>cis</i>	<i>trans</i>			
2a	202.4	223.4	(+30)	> 150	> 25
b	202.6	225.8	(–80)	–45 ± 5	10.0 ± 0.3
c	202.6	225.9	(–50)	–23 ± 5	11.0 ± 0.3
e	204.6	225.1	(–50)	0 ± 5	12.1 ± 0.3
g	203.9	224.9	(–50)	+27 ± 5	13.4 ± 0.3

Ein Hinweis auf unterschiedliche Bindungsverhältnisse in (DAB)Mo(CO)₄-Komplexen ergibt sich aus den IR-Spektren. Während **2a** ein normales Muster der vier ¹²CO-Valenzschwingungen zeigt, laufen diese z. B. für den sterisch gehinderten Glyoxal-bis(2,6-dimethylanyl)-Komplex (**2e**) zusammen (Tab. 3).

Die erheblich geringere Gesamtaufspaltung, besonders aber die geringere Aufspaltung der ersten beiden Banden deutet auf eine verminderte Wechselwirkungskraftkonstante K_{trans} hin, die durch eine Abwinkelung (s. Abb.) erklärt werden kann.

Komplex **2g** mit dem sterisch besonders anspruchsvollen Liganden Glyoxal-bis(2,4,6-triisopropylanyl) zeigt im IR-Spektrum schließlich ein Muster der ¹²CO-Valenzschwingungen, wie man es für eine C_{4v}- bzw. Pseudo-C_{4v}-Symmetrie zu erwarten hätte.

Tab. 3. ¹²CO-Valenzschwingungsfrequenzen einiger (DAB)Mo(CO)₄-Verbindungen (in Hexan, cm⁻¹)

Nr.	R	M	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	
2a	<i>t</i> -C ₄ H ₉	Mo	2017 m A ₁	1918 ss B ₁	1907 s A ₁	1863 s	C _{2v}
b	<i>p</i> -Tolyl	Mo	2025 s	1938 ss	1904 ss		
e	2,6-Dimethylphenyl	Mo	2022 s	1933 ss	1906 s		
g	2,4,6-Triisopropylphenyl	Mo	2019 s	1938 m	1928 s	1903 s	

Da ein intermolekularer CO-Austausch experimentell ausgeschlossen wurde, nehmen wir an, daß der CO-Platzwechsel in den DAB-Komplexen **2b–g** aufgrund der sterischen Hinderung durch die *ortho*-Substituenten der Phenylringe vorzugsweise nach einem „umbrella“-Mechanismus erfolgt. Durch die Abwinkelung des ursprünglichen *trans*-

CO-Paars würde der Übergang von einer verzerrten oktaedrischen in eine trigonal-prismatische Anordnung unter einer Rotation von vier Liganden erheblich erleichtert.

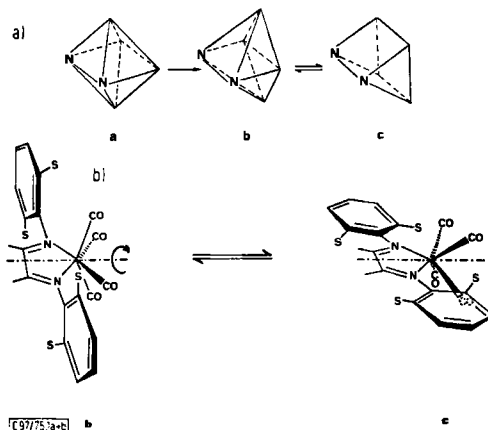


Abb. Intramolekularer *cis-trans*-Austausch von Carbonylliganden in (DAB)M(CO)₄-Verbindungen

Die Aktivierungsbarriere des im Bereich der NMR-Zeitskala kinetisch stabilen *tert*-Butyl-Komplexes **2a** muß hingegen größer als 25 kcal/mol sein. Ob die A/E-Gleichverteilung von **2a** während der Aufarbeitungsphase geschieht, ähnlich der von *Darensbourg* und Mitarb.¹¹⁾ beschriebenen Dunkelreaktion von spezifisch angereichertem (Norbornadien)Mo(CO)₄, oder beim Substitutionsschritt selbst, wird noch untersucht.

Im Falle des Glyoxal-bis(2,4,6-triisopropylanil)-Komplexes (**2g**) kann sich der Phenylring auch im Übergangszustand nicht mehr koplanar zum Diazabutadienteil einstellen, denn die Aktivierungsbarriere der *N*-Arylrotation ist größer als die Barriere des Carbonylligandenaustausches. $\Delta G_{N-Aryl}^\ddagger$ muß mehr als 18 kcal/mol betragen. Der exakte Wert läßt sich nicht bestimmen, da bei höheren Temperaturen (über 80°C) Zersetzung eintritt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für ein Habilitationsstipendium (D.L.) und die Bereitstellung von Sachmitteln, Herrn Prof. Dr. A. Steinhöfer, BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für eine großzügige Spende von Molybdänhexacarbonyl. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachmittel.

Experimenteller Teil

Die Komplexe **1** werden durch Reaktion äquimolarer Mengen Tris(acetonitril)tricarbonylmetall (M = Cr, Mo oder W) und DAB-Ligand in Methanol bei 10–20°C unter Stickstoff hergestellt⁷⁾. Zur ¹³CO-Markierung wird unter dem Eigendampfdruck von Methanol die äquimolare Menge ¹³CO-Gas (90proz.) über eine Mikro-Toepler-Apparatur zugegeben und 2–20 h gerührt, eingengt, abfiltriert und umkristallisiert. Die erhaltenen Komplexe (als 1:1-A/E-Gemische) wurden durch spektroskopischen Vergleich mit den bekannten Komplexen **2** (natürliche Anreicherung) charakterisiert^{7,8)}.

¹¹⁾ D. J. Darensbourg und H. H. Nelson, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 6511 (1974).