

^{13}C -NMR-SPEKTREN VON η^3 -ALLYL-KOMPLEXEN DES MANGANS UND RHENIUMS

MATTHIAS MOLL* und HANS-JÜRGEN SEIBOLD

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstrasse, 1, D-8520 Erlangen (B.R.D.)

(Eingegangen den 28. Dezember 1982)

Summary

The ^{13}C NMR spectra of $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{C}_3\text{H}_5 = \text{allyl}$ for $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = \text{methylallyl}$ for $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$; $\text{L} = \text{CO, CN}^-, \text{CNMe, CNSnMe}_3$) indicate a trigonal bipyramidal coordination of these complexes with the CN^- , CNMe and CNSnMe_3 groups in an axial position. The temperature-dependent ^{13}CO signals of $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$ ($\text{R} = \text{H, Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$) explain the fluctuating behaviour of these compounds in solution. From the ΔG_c^\ddagger values of $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RRe}(\text{CO})_4$ ($\text{R} = \text{H, Me}$) a rotation of the allyl system can be concluded.

Zusammenfassung

Die ^{13}C -NMR-Spektren von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl}$ für $\text{R} = \text{H}$; $\text{C}_4\text{H}_7 = \text{Methylallyl}$ für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$; $\text{L} = \text{CO, CN}^-, \text{CNMe, CNSnMe}_3$) zeigen, dass sämtliche Komplexe eine trigonal-bipyramidale Ligandenanordnung besitzen, wobei die CN^- , CNMe und CNSnMe_3 -Gruppen jeweils eine axiale Position besetzen. Die Temperaturabhängigkeit der ^{13}CO -Signale von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$ ($\text{R} = \text{H, Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$) verdeutlicht den fluktuierenden Charakter dieser Verbindungen in Lösung. Die ΔG_c^\ddagger Werte von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RRe}(\text{CO})_4$ ($\text{R} = \text{H, Me}$) lassen auf eine Rotation des Allylsystems schliessen.

Einleitung

In der vorstehenden Arbeit [1] wurde über die neuen η^3 -Allyl-cyano- bzw. η^3 -Allyl-isonitrilverbindungen $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{R} = \text{H, Me}$; $\text{M} = \text{Mn, Re}$; $\text{L} = \text{CNMe, CNSnMe}_3$) berichtet. Den ^{13}C -Spektren dieser Komplexe, mit denen sich die folgenden Untersuchungen beschäftigen, galt deswegen unser Interesse, weil sie einerseits wichtige Strukturaussagen ermöglichen und weil andererseits das dynamische Verhalten von bisher schon bekannten π -Allyl-Verbindungen des Mn und Re nur wenig untersucht ist [2]. Durch EHT-Rech-

nungen wurde zwar für den Tetracarbonylkomplex $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_4$ eine Rotationsbarriere von 213 kJ mol^{-1} berechnet [3], doch fehlen bisher experimentelle Daten. ^{13}C - und ^1H -NMR-Untersuchungen an Allyl-mangan-derivaten waren wegen hoher Linienbreiten bei Temperaturen oberhalb -20°C nur begrenzt aussagekräftig [2,4] so dass keine Bestimmung der Aktivierungsparameter möglich war. Bei unseren ^{13}C -NMR-Messungen an den Komplexen $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{R} = \text{H, Me; M} = \text{Mn, Re; L} = \text{CN}^-, \text{CNMe, CNSnMe}_3$) zeigte sich, dass speziell die ^{13}C -Spektren der Rheniumderivate keine Linienverbreiterung aufweisen, weshalb wir diese Untersuchungen dann auch auf die Tetracarbonylderivate $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) ausgedehnt haben.

Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren

Den ^{13}C -NMR-Spektren der Allylkomplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$, $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ ($\text{R} = \text{H, Me; M} = \text{Mn, Re}$) sind zunächst die Resonanzsignale des Allyl- bzw. des 2-Methylallyl-liganden gemeinsam, die in allen Fällen als intensive scharfe Linien zu beobachten sind.

Die chemischen Verschiebungen der einzelnen C-Atome sowie die (CH)-Kopplungskonstanten (Tab. 1) zeigen, dass in allen Verbindungen die Allylliganden an das Metall η^3 -gebunden sind. Die Zuordnung der einzelnen Signale kann mit Hilfe der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren getroffen werden, wobei stets das innere C-Atom (C(2)) der Allylliganden bei tieferem Feld erscheint als die terminalen C-Atome. Bemerkenswert ist ferner die Tieffeldverschiebung des Methylsignals in den 2-Methylallylverbindungen, die im Falle des Rheniums besonders ausgeprägt ist und die eine Einbeziehung der Methylgruppe in die Wechselwirkung des Metalls mit dem π -System des Allylliganden im Sinne einer Trimethylenmethanstruktur vermuten lässt [5].

Während die Linienbreiten und Intensitäten der Allylsignale in den genannten Komplexen unabhängig vom Zentralmetall und der Temperatur sind, treten bei den Signalen für die Metallcarbonyl- bzw. Metallcyano- und Isonitrilfragmente erhebliche Unterschiede auf. Zunächst unterscheiden sich die Raumtemperaturspektren der Mangan- von denjenigen der analogen Rheniumkomplexe durch eine extrem hohe Linienbreite der CO- bzw. CN-Signale. Das grosse Quadrupolmoment des ^{55}Mn -Kerns ($J = 5/2$; $Q = 0.55 \times 10^{-28} \text{ m}^2$) lässt infolge Kopplung der Quadrupolkerne mit den direkt gebundenen C-Atomen eine hohe Linienbreite für die ^{13}CO - und ^{13}CN -Signale plausibel erscheinen, da diese wesentlich kürzere Metall-Kohlenstoffabstände aufweisen als die Allyl-C-Atome. Demnach sollten bei den Rheniumkomplexen ähnlich breite Linien beobachtet werden, da ^{185}Re ($J = 5/2$; $Q = 2.6 \times 10^{-28} \text{ m}^2$) und ^{187}Re ($J = 5/2$; $Q = 2.8 \times 10^{-28} \text{ m}^2$) noch wesentlich höhere Quadrupolmomente besitzen. Nachdem die Halbwertsbreite von Signalen jedoch in einem nicht unerheblichem Masse vom elektrischen Feldgradienten am Kernort abhängt, der mit zunehmendem Abstand des Metallatoms zum gemessenen Kohlenstoffatom abnimmt, ist es nicht verwunderlich, dass die ^{13}C -NMR-Spektren bei den Rheniumkomplexen bis ca. 50°C gut aufgelöst sind, während sich bei den entsprechenden Manganverbindungen bereits oberhalb -20°C eine erhebliche Linienverbreiterung, insbesondere der Carbonylgruppen, bemerkbar macht [5–7].

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, zeigen deshalb die Mangankomplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RMn}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{CO, CN}^-, \text{CNMe, CNSnMe}_3$) bei Raumtemperatur nur jeweils ein

(Fortsetzung s. S. 348)

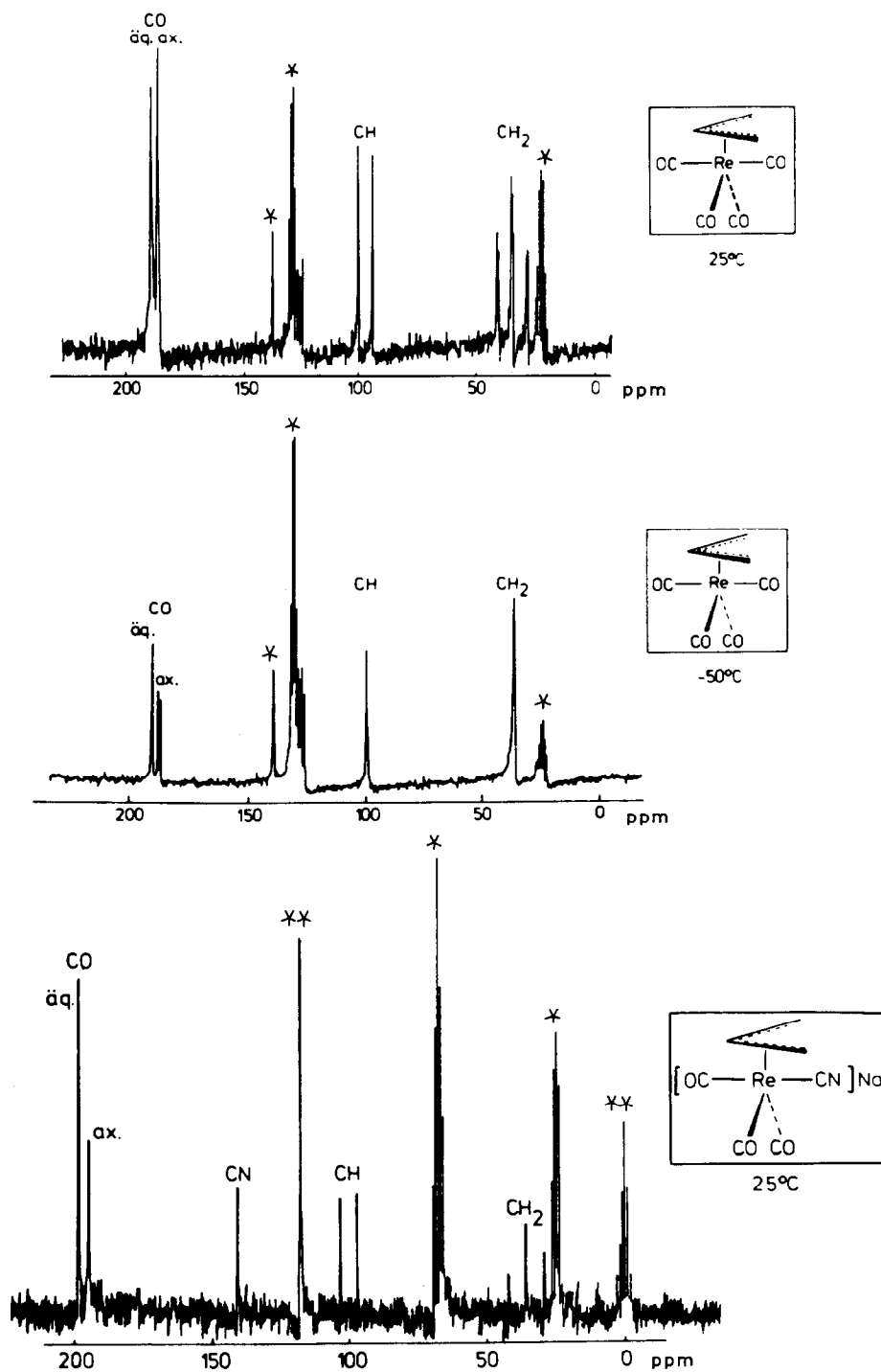
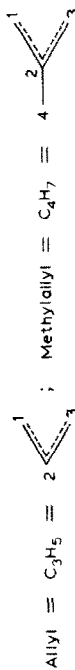


Fig. 1. ^{13}C -NMR-Spektren von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)}_4$ (^{13}C und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$; Toluol- d_8) und $\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re(CO)}_3\text{CN}]$ (THF- d_8 /CD₃CN) (* Lösungsmittelsignale).

TABELLE 1

^{13}C -NMR-SPEKTREN VON $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{L}$ UND $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{M}(\text{CO})_3\text{L}$ (M = Mn, Re; L = CO, CN $^-$, CNMe, CNSnMe $_3$) (Chemische Verschiebungen in ppm rel. TMS; J(CH) (Hz) in Klammern)



Verbindung	T (K)	CO äq.	CO ax.	CN	C(2)	C(1)/C(3)	C(4)	NMe/NSnMe $_3$
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_4^a$	298	230.4	(breit)	-	93.0 (D,158)	42.5 (T,156)	-	-
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_4^a$ [8]	238	225.1	219.7	218.8	92.6	42.5	-	-
	178	222.6	216.4	215.6	93.8 (D,157)	43.2 (T,161)	-	-
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_4^a$	298	190.6	188.1	-	97.4 (D,156)	33.4 (T,161)	-	-
	238	191.1	188.3	187.5	97.1	33.3	-	-
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_4^a$	298	219.0	(breit)	-	111.2	43.8	25.9	-
	236	218.3	214.6	213.2	111.4 (S)	44.1 (T,159)	26.1 (Q,147)	-
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_4^a$	321	190.0	187.5	-	116.2	50.8	35.2	-
	298	190.3	189.7	187.7	116.4	50.9	35.5	-
	250	191.0	190.3	187.7	118.2 (S)	50.5 (T,154)	38.4 (Q,146)	-

$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]^b$	250	228.8	226.6	160.2	94.6	45.1	-	-
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]^c$	331	197.2	193.9	134.9	98.3	35.0	-	-
	298	199.1	195.5	140.8	100.6	37.2	-	-
					(D,153)	(T,155)	-	-
	233	198.6	194.8	139.2	99.9	36.0	-	-
	298	230.8	224.9	162.0	108.3	45.4	28.7	-
					(S)	(T,158)	(Q,146)	-
	242	228.2	222.2	162.8	110.7	47.3	28.3	-
$\text{Na}[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}]^c$	298	197.5	195.7	137.1	117.0	51.4	30.4	-
					(S)	(T,152)	(Q,145)	-
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}^a$	298	220.4	(broad)	164.5	94.3	43.7	-	28.9
					(D,162)	(T,159)	-	(Q,167)
	223	225.0	220.4	161.6	94.1	44.0	-	27.9
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3^a$	213	228.2	223.0	186.9	95.1	44.5	-	-4.0
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNMe}^a$	298	194.7	191.8	137.5	97.4	34.3	-	27.2
					(D,162)	(T,159)	-	(Q,162)
	234	195.3	191.8	135.8	98.5	34.7	-	27.4
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3^a$	235	196.3	192.6	158.2	97.5	35.6	-	-3.6
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}^a$	298	223.6	(broad)	164.3	111.1	45.7	27.6	27.7
					(S)	(T,153)	(Q,147)	(Q,158)
	237	225.0	220.6	162.5	111.0	45.8	27.9	28.1
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNMe}^a$	298	194.7	193.1	136.6	119.1	40.5	30.9	28.2

^a In C_6H_6 . ^b In $\text{CD}_3\text{CN}/\text{THF}$. ^c In DMSO .

sehr breites Signal für alle CO-Liganden. Nur im Falle des $[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{-Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]^-$ -Anions beobachtet man bereits bei Raumtemperatur zwei Resonanzsignale für die drei Carbonylgruppen. Während im Raumtemperaturspektrum von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_4$ zwei CO-Signale zu beobachten sind, treten bei der 2-Methylallylverbindung $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_4$ bereits drei Resonanzlinien auf, wie sie sonst nur in den Tieftemperaturspektren sämtlicher Tetracarbonylkomplexe $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_4$ des Mangans [2] und Rheniums gefunden werden (Tab. 1). Das Intensitätsverhältnis dieser drei CO-Resonanzsignale ist in den limitierten Spektren stets 2/1/1, womit als einzige aller möglichen Ligandenanordnungen eine trigonal-bipyramidale Struktur in Frage kommt. Hierbei ergeben die beiden CO-Liganden in den magnetisch äquivalenten äquatorialen Positionen zusammen ein Signal, das nach tiefem Feld verschoben ist, während die beiden axial stehenden CO-Gruppen infolge der magnetischen Anisotropie der Allylsysteme je ein Resonanzsignal hervorrufen (Fig. 1). Die Temperaturabhängigkeit der CO-Signale zeigt darüberhinaus den fluktuierenden Charakter dieser Tetracarbonylkomplexe in Lösung.

Bei den anionischen Cyano-Komplexen $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CN}]^-$ sowie den Isonitrilderivaten $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{RM}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CNSnMe}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) kann ebenfalls von einer trigonal-bipyramidalen Ligandenanordnung in Lösung ausgegangen werden, wie sie auch durch die Röntgenstrukturanalyse am $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ im Festzustand bestätigt wird [8]. Aus den ^{13}C -NMR-Spektren dieser Verbindungen geht nun eindeutig hervor, dass der CN⁻- bzw. Isonitrilligand in Lösung stets eine axiale Position besetzt. Sowohl bei tiefen Temperaturen als auch teilweise bei Raumtemperatur beobachtet man nämlich für die drei Carbonylgruppen jeweils zwei Signale im Verhältnis 2/1, wobei das intensitätsschwächere stets bei höherem Feld auftritt und damit dem axial stehenden CO-Liganden zugeordnet werden kann (Tab. 1; Fig. 1). Die chemischen Verschiebungen der ^{13}CN -Resonanzsignale für die CNMe- und CNSnMe₃-Liganden zeigen eindeutig, dass in diesen Komplexen M–C–N–Me- bzw. M–C–N–SnMe₃-Verknüpfungen vorliegen. Dabei sind bei den Rheniumkomplexen die Hochfeldverschiebungen aller ^{13}CN -Signale um 20–30 ppm gegenüber den analogen Mangankomplexen und der elektronenziehende Einfluss des SnMe₃-Restes bemerkenswert.

Da sowohl bei den Tetracarbonyl- als auch bei den Tricarbonylderivaten eine trigonal-bipyramidale Ligandenanordnung vorliegt, kann in allen Fällen das gleiche dynamische Verhalten diskutiert werden. So lässt sich die Ligandenbewegung in den η^3 -Allyl-Komplexen des Mn und Re nach den vorliegenden Ergebnissen scheinbar als einfache Rotation des Allylsystems über dem $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}$ -Fragment ($\text{L} = \text{CO}, \text{CN}^-, \text{CNMe}, \text{CNSnMe}_3$) beschreiben. Die Aktivierungsenergie für diese Rotation kann in den Tetracarbonylkomplexen des Rheniums näherungsweise auf der Basis der Koaleszenztemperaturen für die CO-Signale der axialen CO-Gruppen berechnet werden. Wie aus Tab. 2 ersichtlich, ergeben sich dabei ΔG_c^\ddagger -Werte von 61.5 kJ mol⁻¹ im Falle des $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_4$ und > 69.5 kJ mol⁻¹ beim $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_4$.

Da nach MO-Berechnungen eine reine Rotation des Allylsystems eine Aktivierungsenergie von 213 kJ mol⁻¹, eine Pseudorotation dagegen nur 25 kJ mol⁻¹ erfordert, muss ein CO-scrambling im Sinne einer Turnstile-Pseudorotation mit diskutiert werden [3,9]. Über die Mechanismen dieser Ligandbewegungen, die durch spezielle NMR-Messungen [10] einzeln nachgewiesen werden, wird demnächst berichtet [11]. Stellt man diese Rotationsbarrieren denen in anderen allylsubstituierten Komplexen gegenüber, so zeigt sich, dass die Rotation weniger durch das

TABELLE 2

AKTIVIERUNGSPARAMETER FÜR DIE ROTATION π -GEBUNDENER LIGANDEN IN TRIGONALBIPYRAMIDAL- UND OKTAEDRISCH KOORDINIERTEN KOMPLEXEN

π -Ligand	Komplex		ΔG_c^\ddagger kJ mol ⁻¹	T_c (K)
η^3 -Allyl	η^3 -C ₃ H ₅ Re(CO) ₄		61.5	288
η^3 -Allyl	η^3 -C ₃ H ₅ Mo(CO) ₂ (η^5 -C ₅ H ₅)	[12]	51.5	283
η^3 -Allyl	η^3 -C ₃ H ₅ Fe(CO) ₃ I	[13]	–	> 298
η^3 -2-Methylallyl	η^3 -C ₄ H ₇ Re(CO) ₄		> 69.5	> 323
η^3 -2-Methylallyl	η^3 -C ₄ H ₇ Mo(CO) ₂ (η^5 -C ₅ H ₅)	[12]	70.3	328
η^4 -Trimethylenmethan	η^4 -C ₄ H ₅ (CH ₃ CO)Fe(CO) ₃	[5]	75.4	332
η^2 -Äthylen	η^2 -C ₂ H ₄ Cr(CO)(NO)(η^5 -C ₅ H ₅)	[14]	47.7	–
η^4 -Butadien	η^4 -C ₄ H ₆ Cr(CO) ₄	[15]	44.0	–
η^6 -Cycloheptatrien	η^6 -C ₇ H ₈ Cr(CO) ₃	[16]	47.3	–

Metallfragment als durch die Elektronenstruktur des π -Allylliganden beeinflusst wird. Wie aus Tab. 2 weiter hervorgeht, sind die Allylkomplexe in ihrem dynamischen Verhalten auch weniger mit den Diensystemen als vielmehr mit den Trimethylenmethan komplexen [5] vergleichbar, was insbesondere am η^3 -C₄H₇Re(CO)₄ deutlich wird.

Experimentelles

Die Verbindungen wurden auf den in der vorstehenden Arbeit [1] beschriebenen Wegen dargestellt. Die ¹³C-NMR-Spektren (25.154 MHz) wurden mit einem JEOL JNMPS 100 PFT-Spektrometer mit Nicolet 1080 Rechner aufgenommen. Es wurden jeweils 1000–2000 scan bei 0.5–1 molaren Lösungen (18 us) akkumuliert mit 5–12 sec Pulsabstand. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem externen Thermoelement ($\pm 2^\circ$).

Literatur

- 1 M. Moll, H. Behrens, H.-J. Seibold und P. Merbach, *J. Organometal. Chem.*, 248 (1983) 329.
- 2 A. Oudeman und T.S. Sorensen, *J. Organometal. Chem.*, 156 (1978) 259.
- 3 T.A. Albright, R. Hoffmann, Yuk-ching Tse und T. D'Ottavio, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3812.
- 4 B.J. Brisdon, D.A. Edwards, J.W. White and M.G.B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2129.
- 5 E.S. Magyar und C.P. Lillya, *J. Organometal. Chem.*, 116 (1976) 99.
- 6 O.A. Gansow, A.R. Burke und G.N. LaMar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 456.
- 7 R.K. Harris und B.E. Mann, *NMR and the Period Table*, Academic Press, N.Y. 1978, S. 15f.
- 8 G. Liehr, H.-J. Seibold und H. Behrens, *J. Organometal. Chem.*, 248 (1983) 351.
- 9 T.A. Albright, *Acc. Chem. Res.*, 15 (1982) 149.
- 10 R. Benn, A. Rufinska und G. Schroth, *J. Organometal. Chem.*, 217 (1981) 91.
- 11 A. Onnuch, C. Seiglie, S.D. Reynolds, T.A. Albright und M. Moll, in Vorbereitung.
- 12 J.W. Fallor und M.J. Incorvia, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 840.
- 13 A.N. Nesmeyanov, Yu. A. Ustynuk, I.I. Kristkaya und G.A. Shohembelov, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 395.
- 14 H. Alt, M. Herberhold, C.G. Kreiter und H. Strack, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 353.
- 15 C.G. Kreiter und S. Özkar, *J. Organometal. Chem.*, 152 (1978) C13.
- 16 C.G. Kreiter, M. Lang und H. Strack, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1502.