

DIAZADIEN-RHODIUM-KOMPLEXE

III *. KONFORMATIONSSTABILITÄT DURCH RHODIUM(I) ··· H-C-WECHSELWIRKUNGEN. FESTKÖRPER- UND LÖSUNGSSTRUKTUR VON [(1,5-COD)RhCl]₂(μ-DAD)

HEINDIRK TOM DIECK* und JÜRGEN KLAUS

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
 D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 15. November 1982)

Summary

The reaction of [(COD)RhCl]₂ with the diazadiene (DAD) glyoxalbis(isopropylimine) at ambient temperature affords orange [(COD)RhCl]₂(μ-DAD) (IV). Its crystal and molecular structure was determined by X-ray diffraction methods and reveals a strictly planar *s-trans* DAD skeleton with two short Rh ··· H–C distances. The persistence of weak Rh ··· H bonds in solution is proved by temperature dependent ¹H NMR with the help of the prochiral *N*-isopropyl substituent. Structure IV is compared with similar DAD-Pt and -Pd complexes.

Zusammenfassung

Die Reaktion von [(COD)RhCl]₂ mit dem Diazadien (DAD) Glyoxalbis(isopropylimin) bei Raumtemperatur ergibt orangefarbenes [(COD)RhCl]₂(μ-DAD) (IV). Dessen Kristall- und Molekularstruktur wurde röntgenographisch bestimmt und zeigt ein streng planares *s-trans* konfiguriertes DAD-Gerüst mit zwei kurzen Rh H–C Abständen. Das Fortbestehen schwacher Rh ··· H-Bindungen in Lösung kann durch temperaturabhängige ¹H-NMR-Studien mithilfe der prochiralen *N*-Isopropylsubstituenten nachgewiesen werden. Die Struktur von IV wird mit ähnlichen DAD-Pt- und -Pd-Komplexen verglichen.

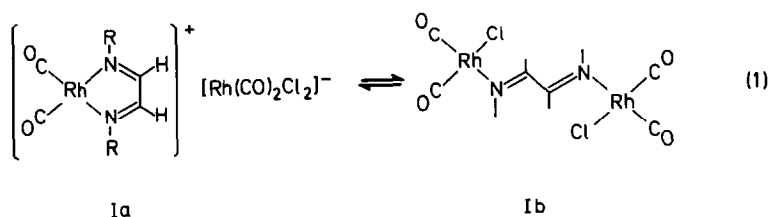
Einleitung

1,4-Diaza-1,3-diene R–N=CR'CR'=N–R (DAD) haben sich inzwischen durch die Arbeiten von Van Koten und Vrieze [2] sowie unserer Gruppe als die 4-Zentren-

* II. Mitteilung s. Lit. 1.

π -Systeme mit der grössten Vielfalt von Koordinationsformen erwiesen; zugleich beeinflussen sie in besonderer Weise die übrige Koordinationssphäre von Metallen im Hinblick auf Rigidität von Konfigurationen [3a,3b], Konformationen [4] und katalytische Prozesse [5].

Am Beispiel von Rhodium(I)-Verbindungen des Typs $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4(\text{DAD})$ (I) konnten wir zeigen, dass zwischen den Formen Ia und Ib lösungsmittelabhängige Gleichgewichte bestehen [6].



Während in festem Zustand und polaren Lösungsmitteln Ia vorliegt, kann in Abhängigkeit von R in weniger polaren Lösungsmitteln Ib überwiegen. Eine verbrückende Struktur vom Typ Ib war röntgenographisch für die Verbindung $[\text{PtCl}_2\text{PBu}_3]_2(\mu\text{-DAD})$ (II) von Van Koten et al. [7] nachgewiesen worden. Aus der starken Tieffeldverschiebung der Imin-Protonen schlossen sie auf das Vorliegen einer solchen Struktur mit H-Pt-Wechselwirkungen auch in Lösung. Wir haben nun bei der Reaktion von $[(1,5\text{-COD})\text{RhCl}]_2$ mit 1 mol Glyoxalbis(isopropylimin) (III), $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{-N}=\text{CHCH}=\text{N-}i\text{-C}_3\text{H}_7$, einen DAD-Liganden mit prochiralem N-Substituenten verwendet, um über die Festkörperstruktur hinaus auch Aussagen über Molekülkonfigurationen und Konformationen in Lösung machen zu können.

Kristalldaten, Strukturbestimmung und Verfeinerung von $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2(\mu\text{-}i\text{-C}_3\text{H}_7\text{-N}=\text{CHCH}=\text{N-}i\text{-C}_3\text{H}_7)$

Reaktion des dimeren Chloro-1,5-cyclooctadien-Rhodium mit dem Isopropyl-DAD III in Hexan/Methylenchlorid führt in guten Ausbeuten zu einer Verbindung der analytischen Zusammensetzung $\text{Rh}_2(\text{COD})_2\text{Cl}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{-N}=\text{CHCH}=\text{N-}i\text{-C}_3\text{H}_7)$ (IV) die gutausgebildete, orangefarbene Kristalle liefert. IV kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, mit 4 Molekülen in der Elementarzelle: a 1031.0(2), b 898.5(1), c 1439.7(2) pm. β 99.20(1)°, V 1316.5 $\times 10^6$ pm. Die berechnete Dichte für $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Rh}_2$ (Molmasse 633.32) beträgt D_c 1.60 g cm⁻³. $F(000) = 644$, μ 13.4 cm⁻¹ (für Mo- K_α), λ 70.926 pm.

3302 unabhängige Reflexe wurden bis $\theta = 30^\circ$ auf einem SYNTEX P2₁ Vierkreisdiffraktometer mit monochromatischer Mo- K_α -Strahlung mittels der $\theta/2\theta$ -Technik vermessen. Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst (Programm Shel 76 [8]). Alle schweren Atome sowie die glyoxalischen und olefinischen H-Atome ergaben sich aus Differenz-Fourier-Synthese. Methyl- und Methylen-H-Atome wurden in ihren idealen Positionen berechnet. Anisotrope Verfeinerung (H isotrop) ergab einen konventionellen R-Wert von 0.034 für alle unabhängigen Reflexe.

Tabelle 1 verzeichnet die Atomkoordinaten, die Tabellen 2 und 3 enthalten Bindungslängen und Bindungswinkel mit den jeweiligen Standardabweichungen.

TABELLE 1

ATOMKOORDINATEN VON IV (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z
Rh(1)	0.21680(3)	0.31710(3)	0.10292(2)
Cl(1)	0.2546(1)	0.5492(1)	0.1790(1)
N(1)	0.0145(3)	0.3607(4)	0.0876(2)
C(1)	-0.0679(4)	0.2825(5)	0.1480(3)
C(11)	-0.0203	0.3225	0.2469
H(111)	-0.0634	0.2563	0.2967
H(112)	-0.0624	0.4328	0.2432
H(113)	0.0846(6)	0.3299(8)	0.2694(4)
C(12)	-0.2133(5)	0.2948(8)	0.1184(4)
H(121)	-0.2796	0.2302	0.1533
H(122)	-0.2364	0.2775	0.0433
H(123)	-0.2238	0.4144	0.1339
C(2)	-0.0386(4)	0.4596(6)	0.0300(3)
H(2)	-0.1243(43)	0.4796(49)	0.0239(29)
C(3)	0.1878(5)	0.1740(7)	-0.0142(4)
H(3)	0.1015(56)	0.2036(64)	-0.0506(38)
C(4)	0.1921(5)	0.0888(5)	0.0663(4)
H(4)	0.1163(43)	0.0516(48)	0.0863(28)
C(5)	0.3091(7)	-0.0047(6)	0.1098(6)
H(51)	0.3636	-0.0346	0.0544
H(52)	0.2801	-0.1045	0.1430
C(6)	0.4068(8)	0.0734(8)	0.1734(6)
H(61)	0.3788	0.0510	0.2412
H(62)	0.5072	0.0387	0.1740
C(7)	0.4096(5)	0.2406(7)	0.1592(5)
H(7)	0.4279(57)	0.2813(66)	0.2126(39)
C(8)	0.4149(5)	0.3115(7)	0.0768(5)
H(8)	0.4236(52)	0.3921(61)	0.0740(39)
C(9)	0.4248(7)	0.2351(9)	-0.0167(6)
H(91)	0.4686	0.1258	-0.0158
H(92)	0.4813	0.3122	-0.0517
C(10)	0.3003(8)	0.1931(9)	-0.0701(4)
H(101)	0.2662	0.2797	-0.1201
H(102)	0.3171	0.0924	-0.1074

TABELLE 2

BINDUNGSLÄNGEN (pm) (Standardabweichungen in Klammern)

Rh(1)-Cl(1)	235.9(1)	Rh(1)-C(7)	213.6(4)
Rh(1)-N(1)	209.9(3)	Rh(1)-C(8)	213.6(4)
N(1)-C(1)	149.1(4)	C(3)-C(4)	138.3(6)
C(1)-C(11)	147.6(6)	C(4)-C(5)	152.0(7)
C(1)-C(12)	149.6(5)	C(5)-C(6)	143.2(9)
N(1)-C(2)	127.8(4)	C(6)-C(7)	151.7(8)
C(2)-H(2)	89.2(37)	C(7)-C(8)	135.6(8)
C(2)-C(2')	145.8(7)	C(8)-C(9)	153.0(8)
Rh(1)-C(3)	210.4(4)	C(9)-C(10)	143.7(9)
Rh(1)-C(4)	212.3(4)	C(10)-C(3)	152.3(7)

TABELLE 3

BINDUNGSWINKEL ($^{\circ}$) (Standardabweichungen in Klammern)

N(1)–Rh(1)–Cl(1)	88.4(1)	C(1)–N(1)–Rh(1)	120.0(2)
C(3)–Rh(1)–Cl(1)	154.7(2)	C(2)–N(1)–Rh(1)	120.9(2)
C(3)–Rh(1)–N(1)	91.1(2)	C(2)–N(1)–C(1)	119.1(3)
C(4)–Rh(1)–Cl(1)	166.9(1)	C(11)–C(1)–N(1)	108.1(3)
C(4)–Rh(1)–N(1)	94.4(2)	C(12)–C(1)–N(1)	115.7(3)
C(4)–Rh(1)–C(3)	38.2(2)	C(12)–C(1)–C(11)	114.8(4)
C(7)–Rh(1)–Cl(1)	91.9(1)	H(2)–C(2)–N(1)	121.3(25)
C(7)–Rh(1)–N(1)	161.5(2)	C(10)–C(3)–C(4)	125.4(5)
C(7)–Rh(1)–C(3)	96.4(2)	C(5)–C(4)–C(3)	124.6(5)
C(7)–Rh(1)–C(4)	81.4(2)	C(6)–C(5)–C(4)	115.0(4)
C(8)–Rh(1)–Cl(1)	90.6(1)	C(7)–C(6)–C(5)	115.2(5)
C(8)–Rh(1)–N(1)	161.5(2)	C(8)–C(7)–C(6)	126.0(6)
C(8)–Rh(1)–C(3)	82.0(2)	C(9)–C(8)–C(7)	125.3(5)
C(8)–Rh(1)–C(4)	90.8(2)	C(10)–C(9)–C(8)	114.2(4)
C(8)–Rh(1)–C(7)	37.0(2)	C(9)–C(10)–C(3)	115.9(4)

Diskussion der Struktur

Figur 1 zeigt die Molekülstruktur von IV und gibt das Numerierungsschema an. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Molekül $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2(\text{DAD})$ mit dem Symmetriezentrum in der Bindungsmitte C(2)–C(2'). Die Rhodiumatome sind jeweils planar-quadratisch von zwei olefinischen Doppelbindungen, einem Cl- und einem N-Atom umgeben. Die Abbildung macht deutlich, dass der in sich

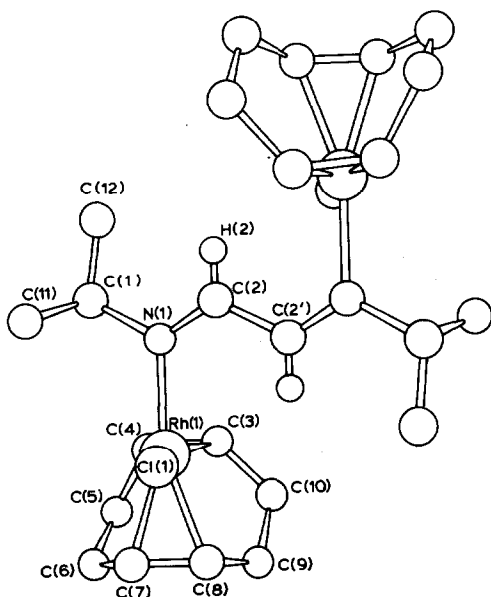


Fig. 1. Molekülstruktur von IV mit Numerierungsschema.

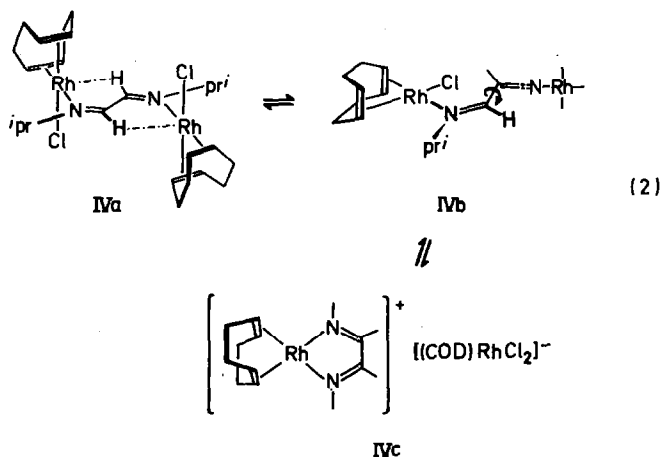
planare Brückenligand in einer Ebene "senkrecht" zu den beiden Koordinations-ebenen der Rh-Atome liegt, und zwar in einer *s-trans*-Konformation. Die Abweichungen der Atome Rh(1) (0.48), N(1) (-1.93), C(1) (0.66), C(2) (0.78), H(2) (1.10 pm) aus dieser besten Ebene sind sehr klein, obschon freie DADs keineswegs die *trans*-planare Konformation besonders bevorzugen [9].

Die Abstände im N-C-C-N Skelett unterscheiden sich nicht wesentlich von denen anderer Komplexe mit diesem Liganden III in Chelatform, z.B. Ru(DAD)₂Cl₂ [10] oder (DAD)Mo(CO)₄ [11] sowie dem konformativ analogen t-Butyl-DAD-Platin-Komplex II [7]. Die strikte *s-trans*-Konformation könnte, wie das auch für II postuliert wurde, von einer Wechselwirkung je eines Rh-Atoms mit einem glyoxalischen H-Atom herrühren (Rh(1)-H(2'), Rh(1')-H(2)). Die entsprechenden Abstände betragen 265 pm.

Das in Fig. 1 wiedergegebene Molekül besitzt insgesamt C₂-Symmetrie und stellt die Mesosform eines Moleküls mit zwei chiralen Hälften dar. Sollte die Rh-H-Wechselwirkung stark genug sein, die Rotation um die Rh-N-Bindung in Lösung zu behindern oder zu unterbinden, müsste sich die Chiralität in der Anisochronie der beiden CH₃-Gruppen eines Isopropylsubstituenten anzeigen.

Struktur von IV in Lösung

Das ¹H-NMR-Spektrum von IV in CD₂Cl₂ (s. Fig. 2) bei Raumtemperatur zeigt erstaunlicherweise nur ein sehr schlecht aufgelöstes Spektrum mit zwei Signalen für die COD-Methylengruppen, einem Signal für die olefinischen Protonen und einem Isopropyl-CH₃-Signal ohne Kopplungsstruktur, während das Signal für das Isopropyl-H-Atom an C(1) nicht, H(2) nur als extrem breites Signal bei ~8-9 ppm gefunden wird. Bei Senkung der Temperatur tritt eine allmähliche Verschärfung der Linien ein, wobei ein bei Raumtemperatur sehr kleines Signal bei 9.7 ppm wächst, während sich das breite Signal bei 8.6 ppm unter Intensitätsabnahme bis ca. 220 K verschärft. Bei 190 K liegt ein Spektrum mit einer deutlich überwiegenden Verbindung vor, das mit einer Lösungsstruktur IVa entsprechend IV (krist.) im Einklang steht: Für H(2), H(2') ein Tieffeld-Singulett bei 9.6 ppm, für die olefinischen Protonen an C(3), C(4), C(7), C(8) vier Signalgruppen zwischen 3.5-4.6 ppm und zwei stark strukturierte Signale um 2.5 und 1.8 ppm für die CH₂-Protonen des



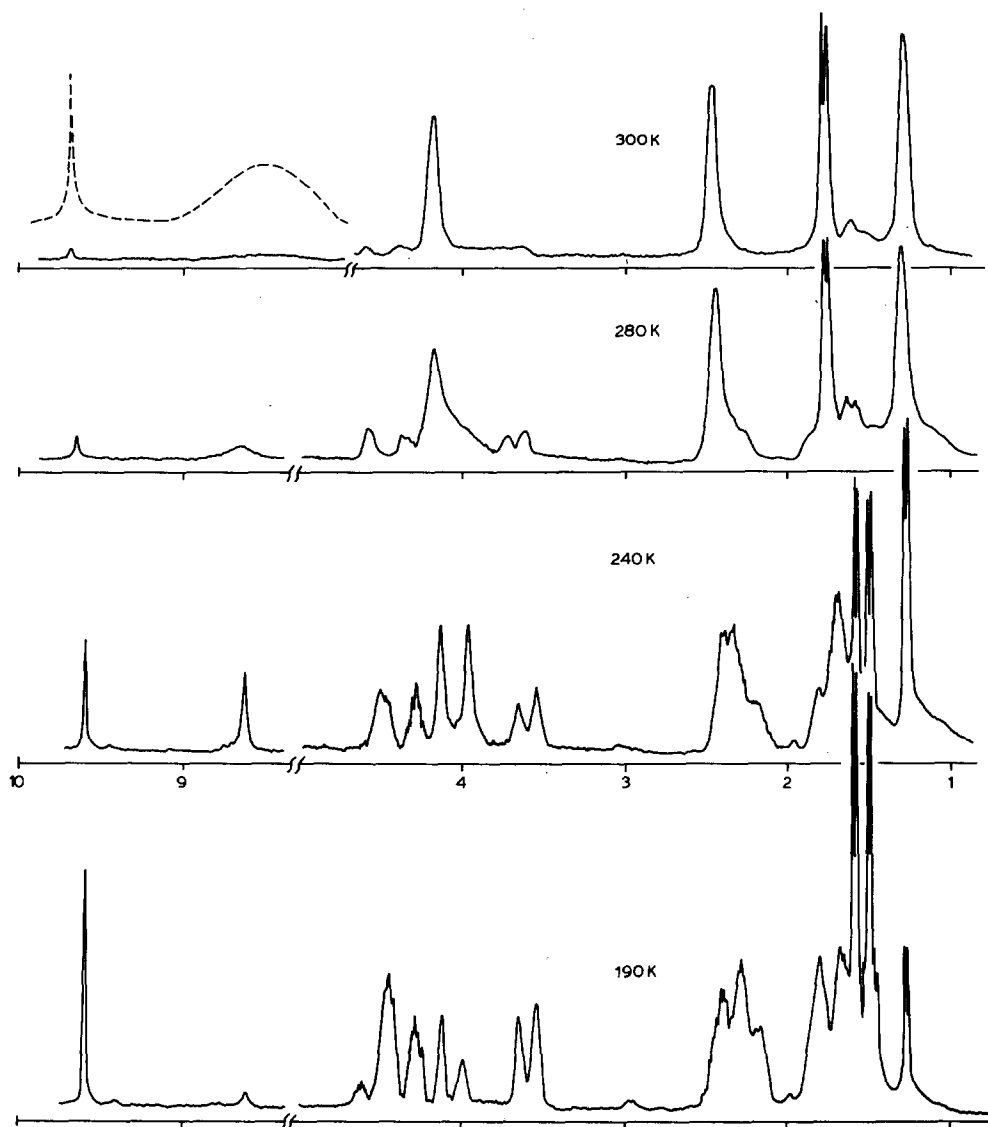


Fig. 2. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von IV in CD_2Cl_2 (360 MHz).

Achtrings. Besonders wichtig ist schliesslich das Auftreten zweier gleichstarker Dubletts für H(11)- und H(12)-Resonanzen, die die erwartete Chiralität anzeigen (Fig. 2).

Die Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums im Niedertemperaturbereich kann zwanglos gedeutet werden als ein Aufbrechen der Rh-H-Wechselwirkung mit einhergehendem Verlust der Chiralität. Bei ca. 240 K liegt etwa ein 1 : 1-Gemisch von IVa und IVb vor (s. Gl. 2).

Die 3/4- und 7/8-Protonen sind noch deutlich verschieden ($\Delta\delta$ 0.17 ppm), H(11) und H(12) indessen bereits identisch. Bei ca. 260 K beginnt die "COD-Rotation", die H(3)/H(4) mit H(7)/H(8) vertauscht. Da zugleich die Dublettstruktur von

H(11)/H(12) verlöscht und H(2) bei 8.6 ppm deutlich breiter wird, ist dafür eher ein Vorgang verantwortlich, der (z.B. über Cl-verbrückte Strukturen) unter Ligandenaustausch $IVb \rightleftharpoons IVc$ verläuft. Beide Ionen im postulierten IVc sind, einmal als $[(DAD)Rh(COD)]^+ PF_6^-$ [12], einmal als $[As(C_6H_5)_4]^+ [Rh(COD)Cl_2]^-$ [13], unabhängig voneinander bekannt. Das Gleichgewicht $IVb \rightleftharpoons IVc$ entspräche der nachgewiesenen Reaktion für Carbonyle (Gl. 1).

In Chloroform- d_1 anstelle von CD_2Cl_2 ist das 1H -NMR-Verhalten von IV ähnlich, das Raumtemperaturspektrum zeigt aber bereits wieder schärfere Linien für H(2), H(2') sowie die normale Dublettaufspaltung für H(11)/H(12). Durch Entkopplungsexperimente konnten auch die δ -Werte der Isopropyl-CH-Protonen H(1), H(1') eindeutig bestimmt werden (IVa 4.32, IVb 3.97 ppm). Bei Temperaturen ab 320 K in $CDCl_3$ beginnt unter Freisetzen von 1,5-Cyclooctadien eine Substitutionsreaktion.

Schlussfolgerungen

Der oben geführte Nachweis des Fortbestehens der Rh-H-Wechselwirkungen bei niedriger Temperatur auch in Lösung kann in gleicher Weise wie bei IV für van Kotens Palladium- und Platinkomplexe [7] nicht geführt werden, da die *trans*-Anordnung der beiden Cl-Liganden in $[(PR_3)MCl_2]_2(\mu-DAD)$ eine Chiralität ausschliesst. Das Argument der chemischen Verschiebung von H(2) zu niedrigem Feld allein ist sicher nicht ausreichend für den Nachweis des Fortbestehens solcher Metall-H-Wechselwirkungen, da schon für einfache Chelatkomplexe $(DAD)_2Ni$ δ -Werte bis zu 10.0 ppm gefunden wurden [3b]. Auf der Grundlage der für II gefundenen Festkörperstruktur ist es sehr wohl denkbar, dass dort die sperrige *t*-Butylgruppierung für die orthogonale Stellung der Metall-Koordinationsenebene $M(PR_3)Cl_2N$ zur $M(\mu-DAD)M$ -Ebene verantwortlich ist und so die günstige Stellung von M(1) zu H(2') induziert. Die einzige beschriebene Verbindung mit dem kleineren Isopropylliganden III $[PdCl_2PEt_3]_2(\mu-i-C_3H_7-DAD)$ zeigt für H(2) mit δ 9.10 ppm eine eher geringe Tieffeldverschiebung. Der Einfluss der *N*-Substituentengrösse auf die Metall-H-Wechselwirkung ist für DAD-Rhodiumcarbonyle bereits untersucht worden [14], allerdings finden wir zum Teil abweichende Ergebnisse [12].

Experimenteller Teil

μ -Glyoxalbis(isopropylimin)-bis[chloro-1,5-cyclooctadienrhodium(I)] (IV) wird durch Versetzen von 158 mg $[(1,5-COD)RhCl]_2$ (0.32 mMol) mit 95 mg DAD-Ligand III (0.68 mMol) in 25 ml Hexan/Dichlormethan (3/1) und zweistündiges Rühren bei Raumtemperatur gebildet. Durch Kühlen der Lösung für 20 h auf $-20^\circ C$ entstehen gute, orangefarbene Kristalle in 30% Ausbeute, aus der Mutterlauge werden weitere 120 mg (60%) IV erhalten.

IR (KBr): 3018, 2995, 2960, 2935, 2915, 2904, 2880, 2830 (C-H); 1605 (C=N); 485, 455 (Rh-N); 345, 280, 265, 255 (u.a. Rh-Cl) cm^{-1} . UV (CH_2Cl_2): 600 (25), 374 (6500, sh) 345 (8800), 296 nm (9000 l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$). Leitfähigkeit in Aceton: 8.4 cm 2 mol $^{-1}$ Ω^{-1} (c 0.8 mol/liter, $22^\circ C$). Schmp. $154^\circ C$ (Zers.). Analyse: Gef.: C, 44.95; H, 6.35; N, 4.42. $C_{24}H_{40}Cl_2N_2Rh_2$ ber.: C, 45.52; H, 6.37; N, 4.42%. Ein rautenförmiger Kristall von ca. $0.35 \times 0.35 \times 0.4$ mm wurde für die Strukturbestimmung auf dem SYNTEX P2 $_1$ vermessen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. K. von Deuten danken wir für die Vermessung des Kristalls.

Literatur

- 1 H. tom Dieck, J. Klaus und J. Kopf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 574.
- 2 G. van Koten und K. Vrieze, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 100 (1981) 129.
- 3 (a) W. Majunke, D. Leibfritz, Th. Mack und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 3025; (b) M. Svoboda, H. tom Dieck, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch.*, B, 36 (1981) 814; H. tom Dieck, M. Svoboda und Th. Greiser, *Z. Naturforsch.*, B, 36 (1981) 823.
- 4 H. tom Dieck, H. Bruder, K. Hellfeldt, D. Leibfritz und M. Feigel, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 395; *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, 19 (1980) 396; H. tom Dieck und W. Kollvitz, *Transition Met. Chem.*, 7 (1982) 154.
- 5 H. tom Dieck und A. Kinzel, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 344; *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, 18 (1979) 324; H. tom Dieck, M. Svoboda und J. Kopf, *Z. Naturforsch.*, B, 33 (1978) 1381; H. tom Dieck und H. Bruder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 24.
- 6 J. Kopf, J. Klaus und H. tom Dieck, *Cryst. Struct. Commun.*, 9 (1980) 783.
- 7 H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, M. Kokkes und C.H. Stam, *Inorg. Chim. Acta*, 39 (1980) 197; dieselben in *J. Organometal. Chem.*, 175 (1979) C21; H. van der Poel, G. van Koten und K. Vrieze, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1145.
- 8 G.M. Sheldrick, *SHEL 76*, Programs for crystal structure determination, Cambridge 1976.
- 9 I. Hargittai und R. Seip, *Acta Chem. Scand.*, A30 (1976) 540.
- 10 V. Pank, J. Klaus, K. von Deuten, M. Feigel, H. Bruder und H. tom Dieck, *Transition Met. Chem.*, 6 (1981) 185.
- 11 H. tom Dieck, Th. Mack, K. Peters und H.-G. von Schnering, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 12 J. Klaus, einzureichende Diss. Univ. Hamburg, 1983.
- 13 B. Crociani, U. Belluco und P. Sandrini, *J. Organometal. Chem.*, 177 (1979) 385.
- 14 H. van der Poel, G. van Koten und K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta*, 51 (1981) 241.