

Preliminary communication

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON UND REAKTIONEN MIT METALLHALTIGEN HETEROCYCLLEN

L*. KORRELATION ZWISCHEN CHEMISCHER VERSCHIEBUNG $\delta(^{31}\text{P})$ UND TORSIONSWINKEL VON PHOSPHAMETALLACYCLOALKANEN

EKKEHARD LINDNER* und RIAD FAWZI

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18,
D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)*

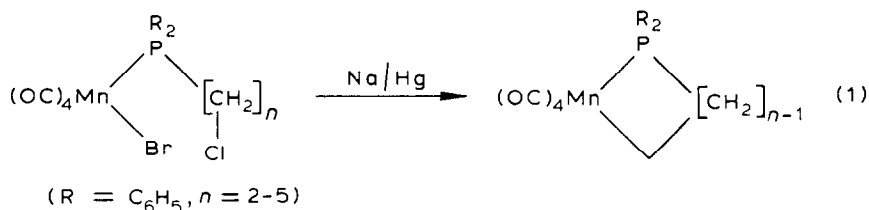
(Eingegangen den 4. November 1985)

Summary

Correlations between the chemical shifts $\delta(^{31}\text{P})$ and steric parameters of phosphametallacycloalkanes are investigated. The torsional angle effect proved to be the dominant factor.

Die Lage des ^{31}P -NMR-Signals von Metallacycloalkanen mit einem im Ringgerüst eingebauten Phosphoratom ist eindeutig von der Ringgrösse abhängig. Für die präparative Chemie ist dieses Phänomen von praktischer Bedeutung, da es eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Ringgrössen ermöglicht. Die Gewinnung von Erkenntnissen über Strukturparameter zur Deutung der chemischen Verschiebungen von ^{31}P -Resonanzen war Ziel mehrerer Arbeitsgruppen [2–5].

Gemäss Gl. 1 erhaltene Phosphametallacycloalkane des Typs $(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{CH}_2]_n$ ($n = 2-5$) sind bereits ausführlich untersucht worden [6–8].



*Für XLIX. Mitteilung siehe Lit. 1.

In den ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (vgl. Tab. 1) zeigen die Vorstufen $\text{Br}(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{CH}_2]_n\text{Cl}$ ($n = 2-5$) innerhalb der gleichen Serie keine merklichen Unterschiede. Vergleicht man die ^{31}P -Daten der geradzahigen und ungeradzahigen Ringglieder miteinander, so stellt man ein Alternieren der Werte fest, wie dies auch bei anderen P-haltigen Heterocyclen der Übergangsmetalle beobachtet wird [2]. In diesem Zusammenhang interessierten die schon bekannten Röntgenstrukturanalysen der Metallacyclen $(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{CH}_2]_n$ ($n = 3-5$) [6-8], um eine Beziehung zwischen Strukturparametern und ^{31}P -NMR-Verschiebungen herzustellen.

Ausgehend von der Annahme, dass die Bindungswinkel am Phosphor einen Einfluss auf die chemische Verschiebung haben können [4], wurden die entsprechenden Winkel in den einzelnen Heterocyclen miteinander verglichen (vgl. Tab. 2). Die sechs- und siebengliedrigen Spezies zeigen bezüglich der Winkel nur geringe Unterschiede und haben untereinander mehr Ähnlichkeit als mit dem Metallacyclopentan. Daher spielt der Bindungswinkeleffekt in diesem Fall sicherlich keine Rolle. In Tab. 2 sind ausserdem die $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Valenzfrequenzen aufgeführt. Die völlige Übereinstimmung dieser Daten schliessen das Vorliegen eines elektronischen Faktors aus.

Es ist bekannt, dass die Raumerfüllung der Substituenten am Phosphor, die

TABELLE 1

VERGLEICHENDE ÜBERSICHT VON ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -NMR-DATEN DER KOMPLEXE $\text{Br}(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{CH}_2]_n\text{Cl}$ UND DER HETEROCYCLEN $(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{CH}_2]_n$ ($n = 2-5$)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ (ppm)			
	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
$\text{Br}(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{CH}_2]_n\text{Cl}^a$	36.1	38.1	37.1	37.5
$(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{CH}_2]_n^a$	32.3	84.2	44.8	91.3

^a In CHCl_3 .

TABELLE 2

BINDUNGSWINKEL AM PHOSPHOR (Grad), TOLMAN- UND TORSIONSWINKEL $\text{C}(5)-\text{Mn}-\text{P}-\text{C}(9)$ (Grad) SOWIE IR-AKTIVE $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -SCHWINGUNGEN (cm^{-1} , n-Hexan) DER HETEROCYCLEN $(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{CH}_2]_n$ ($n = 3-5$)

Winkel	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
$\text{Mn}-\text{P}-\text{C}(9)$	105.9(3)	114.2(3)	115.4(2)
$\text{Mn}-\text{P}-\text{C}(11)$	119.8(2)	341.4	119.2(2) 347.1
$\text{Mn}-\text{P}-\text{C}(21)$	115.7(2)	114.8(2)	112.5(2)
$\text{C}(9)-\text{P}-\text{C}(11)$	105.2(3)	100.5(4)	104.2(3)
$\text{C}(9)-\text{P}-\text{C}(21)$	106.3(4)	314.4 106.0(4)	306.7 101.2(3) 306.2
$\text{C}(11)-\text{P}-\text{C}(21)$	102.9(3)	100.2(3)	100.8(3)
Summe		655.8	654.8 653.3
θ	72.2	69.7	70.6
$\text{C}(5)-\text{Mn}-\text{P}-\text{C}(9)$	+2.2	-24.9	-9.2
$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	2058 st	2056 st	2056 st
	1987 st	1987 st	1984 st
	1971 sst	1970 sst	1968 sst
	1942 st-sst	1943 st-sst	1943 st-sst

durch den Tolmanwinkel θ [9] beschrieben wird, die chemische Verschiebung beeinflusst [10]. Diese Raumerfüllung wurde bei Metallacyclen näherungsweise anhand folgender Definition berechnet (zur Bezeichnung der Atome vgl. Fig. 1): $\theta_1/2 = \frac{1}{2}(\text{P-Mn-H}(12) + \text{P-Mn-H}(16))$; $\theta_2/2 = \frac{1}{2}(\text{P-Mn-H}(22) + \text{P-Mn-H}(26))$; $\theta_3/2 = \text{P-Mn-C}(9)$.

Alle θ -Werte (vgl. Tab. 2) liegen im Bereich von 70° und es gelingt auch hier nicht, eine entsprechende Beziehung herzustellen.

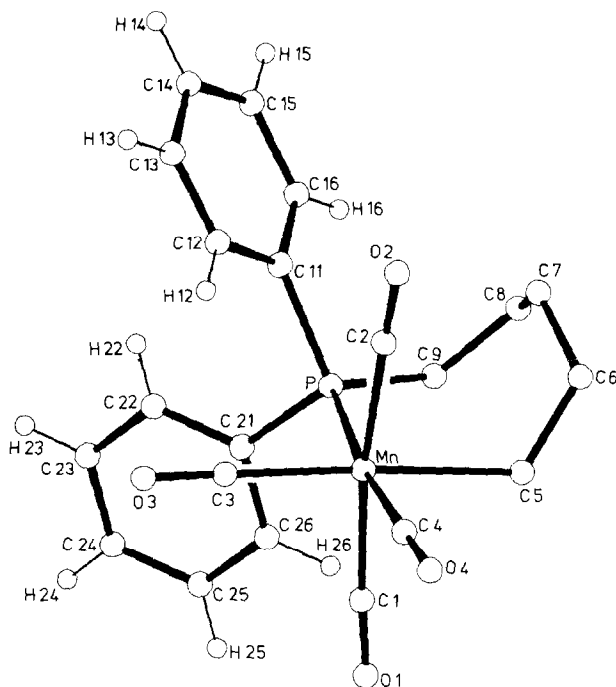


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von $(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{CH}_2]_5$, [8].

Als besonders erfolgreich hat sich jedoch die Untersuchung der Torsionswinkel $\text{C}(5)\text{-Mn-P-C}(9)$ (vgl. Fig. 1) erwiesen, welche aus Tab. 2 zu entnehmen sind. Vergleicht man sie untereinander, so fällt auf, dass der sechsgliedrige Ring einen viel grösseren Winkel besitzt als die fünf- und sieben-gliedrigen Heterocyclen. Dieser Befund ist eine Konsequenz der Ringkonformation und deutet darauf hin, dass die chemische Verschiebung von der räumlichen Orientierung des Phosphortetraeders zum Metalloktaeder abhängt. Der Torsionswinkel müsste also auf die Phosphor- d_π -Metall-Wechselwirkung Einfluss haben. Diese Tatsache erklärt auch die Lage der ^{31}P -Signale in den Spektren der Vorstufen der Heterocyclen, welche alle durch freie Drehbarkeit der Metall-Phosphor-Bindung eine bevorzugte Konformation einnehmen. Es ist nicht auszuschliessen, dass in Lösung und im Kristall verschiedene Ringkonformationen vorliegen. Die Moleküle von $(\text{OC})_4\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{CH}_2]_n$ ($M = \text{Mn, Re}$) sind im Kristall analog aufgebaut, zeigen aber in Lösung sehr unterschiedliche ^{31}P -NMR-Signale [8]. Bei sieben- und achthgliedrigen Ringen ist sicherlich die Vielfalt der Ringkonformationen zu berücksichtigen.

Dank. Dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. Strähle und Herrn Dr. W. Hiller für die hilfreiche Unterstützung bei den Röntgenstrukturanalysen. Für wertvolle Diskussionen sind wir Herrn Dr. P.E. Garrou zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 E. Lindner, R. Fawzi und H.A. Mayer, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1333.
- 2 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 3 S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 169 (1979) 107.
- 4 D.G. Gorenstein, *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 16 (1983) 1.
- 5 D. Rehder und A. Keçeci, *Inorg. Chim. Acta*, 103 (1985) 173.
- 6 E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2465.
- 7 E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3855.
- 8 E. Lindner, F. Zinsser, W. Hiller und R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 317.
- 9 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 10 T. Bartik und T. Himmler, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 343.