

Journal of Organometallic Chemistry, 384 (1990) C21–C24
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20603PC

Preliminary communication

Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Liganden

**XII *. Das dynamische Verhalten von
 Carbonyltris(alkin)wolfram-Komplexen in Lösung**

Jun Okuda * und K. Heinz Zimmermann

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,
 D-8046 Garching (F.R. Germany)*

(Eingegangen den 1. Dezember 1989)

Abstract

Two new carbonyltris(alkyne)tungsten complexes $W(CO)(RC\equiv CR)_3$ with $R = i\text{-Pr}$ and $p\text{-tolyl}$ have been synthesized and their dynamic behavior in solution studied by variable temperature ^1H NMR spectroscopy.

Carbonyltris(alkin)-Komplexe des Wolframs $W(CO)(RC\equiv CR)_3$ erregten bereits bei ihrer Erstdarstellung einiges Aufsehen [2], da sie offenbar trotz ihrer ausgesprochen hohen thermischen Beständigkeit die 18-Elektronen-Regel nicht zu befolgen schienen. Die Röntgenstrukturanalyse des Tolan-Derivates $W(CO)(PhC\equiv CPh)_3$ [3], die detaillierte bindungstheoretische Betrachtung durch King [4] sowie die ^{13}C -NMR-spektroskopische Charakterisierung der Ligandeneigenschaften der Alkine [5] lieferten jedoch in der Folgezeit eine konsistente Erklärung der Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen. Wir berichten im folgenden über die Synthese von zwei neuen Vertretern dieser Klasse von potentiell für C–C-Verknüpfung geeigneten Komplexen [6] und über die Beobachtung ihres dynamischen Verhaltens in Lösung mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie.

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten für die Tris(alkin)-Komplexe dieser Reihe mit 3-Hexin und Tolan lassen bei Raumtemperatur eine starre Konformation mit den beiden Alkin-Substituenten R in chemisch unterschiedlicher Umgebung erkennen [2,7]. Dagegen weist der Komplex mit Dimethylthioacetylen $W(CO)(MeSC\equiv CSMe)_3$ bis -33°C äquivalente Alkin-Substituenten auf [8]. ^{13}C -NMR-spektroskopisch wurde schliesslich für den Äquilibrierungsprozess der Tolan-Liganden in $W(CO)(PhC\equiv CPh)_3$ eine Aktivierungsbarriere von ΔG^\ddagger 17.8

* XI. Mitteilung; Siehe Ref. 1.

kcal/mol abgeschätzt, während für das anionische Derivat $[\text{W}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_3(\text{SnPh}_3)]^-$ ein Wert von ΔG^\ddagger 13.5 kcal/mol gefunden wurde [9]. Um NMR-spektroskopisch durchsichtigere Verhältnisse zu schaffen, haben wir den zum Tolan-Komplex analogen Di-*p*-tolylacetylen-Komplex $\text{W}(\text{CO})(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4p\text{-Me})_3$ synthetisiert. Er weist erwartungsgemäss bei Raumtemperatur Signalsätze für zwei inäquivalente *p*-Tolyl-Gruppen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum auf. So erkennt man im ^1H -NMR-Spektrum (C_7D_8 ; 270 MHz) zwei scharfe Singulets bei 2.04 und 2.09 ppm für die Methyl-Gruppen sowie gut voneinander separierte Signale von zwei AA'XX'-Spinsystemen im aromatischen Bereich. Bei Erhöhung der Mess-temperatur koaleszieren beide Resonanzgruppen jeweils bei 62 bzw. 85 °C, so dass

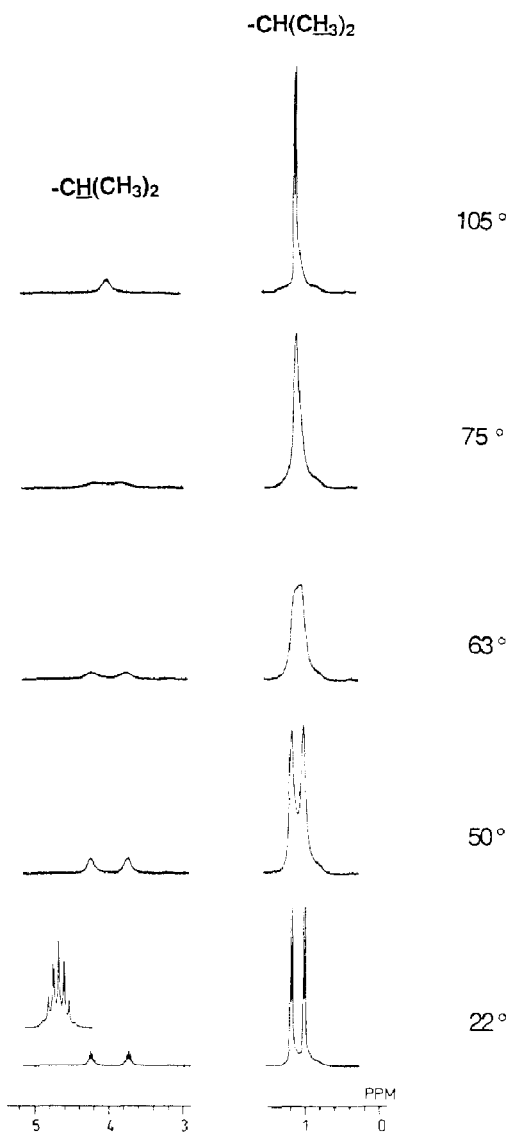


Fig. 1. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von $\text{W}(\text{CO})(i\text{-PrC}\equiv\text{C-i-Pr})_3$ (C_7D_8 ; 270 MHz).

man bei 105 °C ein Spektrum registriert, das aus einem Singulett bei 2.09 ppm und einer schlecht aufgelösten Signalgruppe bei tiefem Feld besteht. Die freien Aktivierungsenthalpien lassen sich daraus zu ΔG^\ddagger 17.6 kcal/mol abschätzen.

Um die Substituentenabhängigkeit der Aktivierungsbarrieren für den fluktuierenden Prozess zu ermitteln, haben wir versucht, Alkine mit möglichst grossvolumigen Resten R an das Wolfram-Zentrum zu koordinieren. Während mit Bis(trimethylsilyl)acetylen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen die Darstellung des gewünschten Komplexes nicht gelang, konnte aus Di-*i*-propylacetylen und $W(CO)_3(CH_3CN)_3$ der entsprechende Komplex $W(CO)(i-PrC\equiv C-i-Pr)_3$ als blassgelbe Kristalle erhalten und elementaranalytisch, NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert werden. Die temperaturabhängig aufgenommen 1H -NMR-Spektren (C_7D_8 ; 270 MHz) zeigen wiederum Koaleszenzverhalten der beiden bei Raumtemperatur unterschiedlichen *i*-Propyl-Gruppen, die jeweils als ein Dublett und ein Septett erscheinen (Fig. 1). Aus den beiden Koaleszenztemperaturen von 63 bzw. 77 °C ergibt sich die freie Aktivierungsenthalpie zu ΔG^\ddagger 16.6 kcal/mol.

Zwar können noch keine Aussagen zum Äquilibrierungsmechanismus der beiden Alkin-Substituenten in den Tris(alkin)-Komplexen getroffen werden, aber wir halten es für möglich, dass neben der "klassischen" Rotation der drei Alkin-Liganden um die Wolfram-Alkin-Achsen die beobachtete Fluktuation durch Inversion über eine quadratisch-planare Anordnung oder über eine dreifach-koordinierte Zwischenstufe nach Ligand-Dissoziation bewerkstelligt wird.

Experimenteller Teil

Carbonyltris(di-*p*-tolylacetylen)wolfram. Die Synthese erfolgt in Analogie zu der des Tolan-Derivatives [2] und ergibt in 84% Ausbeute hellgelbe Mikrokristalle, die bis 260 °C nicht schmelzen. 1H -NMR (C_7D_8 ; 293 K): 2.04, 2.09 (s, 3H, CH_3), 6.90, 6.98 ("d", 2H, *m*-H), 7.40, 7.43 ("d", 2H, *o*-H). 1H -NMR (C_7D_8 ; 378 K): 2.09 (s, 6H, CH_3), 6.95 (br, 4H, *m*-H), 7.45 (br, 4H, *o*-H). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_7D_8 ; 293 K): 21.12, 21.33 (CH_3), 128.24, 128.74 (*m*- C_6H_4), 129.57, 130.52 (*o*- C_6H_4), 137.17, 139.01 (*i*- C_6H_4), 137.58, 138.05 (*p*- C_6H_4), 174.16, 191.91 ($-C\equiv$), 221.86 (CO). IR (CH_2Cl_2): 2056 cm^{-1} ($\nu(CO)$). IR (KBr): 2051 vs ($\nu(CO)$), 1687 $w\ cm^{-1}$ ($\nu(C\equiv C)$). EI-MS: *m/e* 830 (M^+ , 1%), 802 ($M^+ - CO$, 2%), 298 ($WC_2(C_7H_6)^+$, 100%). Anal. Gef. C, 70.75; H, 5.15. $C_{49}H_{42}OW$ (830.72) ber.: C, 70.85; H, 5.09%.

Carbonyltris(di-*i*-propylacetylen)wolfram. Die Darstellung erfolgt wie oben. Man erhält nach Umkristallisation aus Ether/Hexan blassgelbe Kristalle in 48% Ausbeute. Schmp. 158 °C. 1H -NMR (C_7D_8 ; 293 K): 1.01, 1.19 (d, $^3J(H,H)$ 6.7 Hz, 6H, CH_3), 3.74, 4.26 (sept., $^3J(H,H)$ 6.7 Hz, 1H, CH). 1H -NMR (C_7D_8 ; 378 K): 1.08 (d, $^3J(H,H)$ 6.4 Hz, 6H, CH_3), 3.98 (br, 6H, CH). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_7D_8 ; 293 K): 11.32, 12.16 (CH_3), 32.32, 37.10 (CH), 176.74, 192.80 ($-C\equiv$). IR (CH_2Cl_2): 2018 cm^{-1} ($\nu(CO)$). IR (KBr): 2011 vs ($\nu(CO)$), 1698 $m\ cm^{-1}$ ($\nu(C\equiv C)$). EI-MS: *m/e* 544 (M^+ , 32%), 399 ($M^+ - CO$, $-2\ C_4H_{10}$, 44%). Anal. Gef. C, 55.19; H, 7.62. $C_{25}H_{42}OW$ (542.46) ber.: C, 55.36; H, 7.80%.

Dank. Wir danken der Volkswagen-Stiftung für grosszügige finanzielle Förderung. Herrn Prof. Dr. W.A. Herrmann sind wir für seine stete freundliche Unterstützung zu Dank verpflichtet. Herr G. Boguth war uns bei der Aufnahme der NMR-Spektren hilfreich.

Literatur

- 1 J. Okuda, Chem. Ber., im Druck.
- 2 D.P. Tate und J.M. Augl, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 2174; D.P. Tate, J.M. Augl, W.M. Ritchey, B.L. Ross und J.G. Grasselli, *ibid.*, 86 (1964) 3261; W. Strohmeyer und D. von Hobe, Z. Naturf. B, 19 (1964) 959.
- 3 R.M. Laine, R.E. Moriarty und R. Bau, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 1402.
- 4 R.B. King, Inorg. Chem., 7 (1968) 1044.
- 5 J.L. Templeton und B.C. Ward, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 3288.
- 6 G.A. Carriedo, J.A.K. Howard, D.B. Lewis, G.E. Lewis, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1985) 905.
- 7 Unsymmetrisch substituierte Alkine $RC\equiv CR'$ ergeben ein Gemisch von vier denkbaren Isomeren. Vgl. K.J. Odell, E.M. Hyde, B.L. Shaw, und I. Shepherd, J. Organomet. Chem., 168 (1979) 103.
- 8 J.A. Connor und G.A. Hudson, J. Organomet. Chem., 160 (1978) 159; *idem. ibid.*, 185 (1980) 385.
- 9 J.M. Maher, J.R. Fox, B.M. Foxman und N.J. Cooper, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 2347.