

## Preliminary communication

### Gehinderte Ligandbewegungen in Übergangsmetallkomplexen.

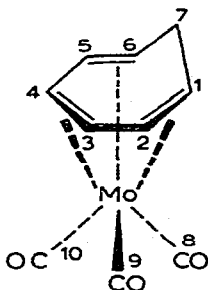
### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Tricarbonyl-1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0)- und -molybdän(0)

C.G. KREITER und M. LANG

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 2. Mai 1973)

Die Tricarbonyl-1,3,5-cycloheptatrien-metall-Komplexe der Elemente der VI. Neben-  
gruppe<sup>1</sup> können in erster Näherung als quasi-oktaedrisch angesehen werden. Im  
 $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$  besetzen die drei olefinischen Doppelbindungen des Cycloheptatrienringes  
formal drei faciale Positionen des Koordinationsoktaeders, die drei übrigen Positionen sind  
durch die CO-Liganden besetzt<sup>2</sup>:



In dieser Struktur befinden sich die letzteren in zwei verschiedenen Umgebungen. Die beiden CO-Liganden in *trans*-Stellung zu den 1- und 5-ständigen Doppelbindungen des Cycloheptatrienliganden sind chemisch gleich, aber verschieden vom CO-Liganden in *trans*-Stellung zur 3-ständigen Doppelbindung. Liegen erstgenannte eher im Einflussbereich des konjugierten  $6\pi$ -Elektronensystems, ist der letztgenannte eher in der Nachbarschaft der Methylengruppe, die aus der von den sechs  $sp^2$ -Kohlenstoffatomen gebildeten Ebene herausgewinkelt ist.

Es wären mithin zwei verschiedene  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale, entsprechend diesen beiden CO-Ligandensorten für  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$  und seine Homologen zu erwarten. In einer Mitteilung über die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren dieser Komplexe wird jedoch lediglich jeweils nur ein

CO-Signal angegeben<sup>3</sup>. Die Vermutung lag nahe, dass das Auftreten nur eines CO-Signals entweder durch eine thermische Bewegung des Siebenringes relativ zu den drei Carbonylgruppen zustandekommt, oder dass die beiden CO-Ligandensorten zufällig identische chemische Verschiebungen besitzen.

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden wurden die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> und C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen und das Augenmerk besonders auf die CO-Ligandsignale gerichtet. Zur Intensivierung dieser Signale wurde den Messproben jeweils eine kleine Menge an Chrom(III)-acetylacetonat beigelegt<sup>4</sup>. Mit fallenden Temperaturen beobachtet man eine Verbreiterung der CO-Signale, die bei 245 bzw. 260 ± 3 K Maxima erreicht und bei weiterer Temperaturerniedrigung eine Aufspaltung in zwei Signale, deren Intensitäten sich etwa wie 1/2 verhalten. Aus den temperaturabhängigen Spektren wurden die Freien Aktivierungsenthalpien für diese Ligandbewegungen mit ca. 11 und 12 kcal/Mol bestimmt.

TABELLE 1

<sup>13</sup>C-NMR-SPEKTREN VON C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> UND C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> IN ACETON-*d*<sub>6</sub> BEI ZWEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN. (Chemische Verschiebungen in ppm rel.i.TMS. Aufnahmegerät HFX-90 der Firma Brüker)

	$\delta(C_{1,6})$	$\delta(C_{2,5})$	$\delta(C_{3,4})$	$\delta(C_7)$	$\delta(C_8)$	$\delta(C_{9,10})$	T(K)
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> Cr(CO) <sub>3</sub>	57.61	101.73	99.47	23.84	232.60	232.60	272.
	58.15	102.27	100.22	24.17	241.34	230.14	214.
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> Mo(CO) <sub>3</sub>	61.82	103.89	98.71	27.51	220.73	220.73	300.
	62.36	104.43	99.68	27.08	229.17	217.93	222.

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, dass die <sup>13</sup>C-NMR-Signale des komplexierten Cycloheptatrienringes der beiden Verbindungen nur wenig temperaturabhängig sind. Eine vorläufige Zuordnung (Tab. 1) der drei *sp*<sup>2</sup>-Kohlenstoffsignale wurde anhand der nicht protonenentkoppelten Spektren versucht. Die am stärksten und die am wenigsten abgeschirmten *sp*<sup>2</sup>-Kohlenstoffatome zeigen Dubletts, deren Linien durch weitere Kopplungen in Multipletts aufgespalten sind, während das dritte eine klare Tripletstruktur seiner beiden Linien zeigt. Wir nehmen an, dass das letztere den 3,4-C-Atomen zuzuordnen ist, da für diese eine merkliche Kopplung mit den Methylenprotonen weniger wahrscheinlich ist.

Orientierende Versuche an weiteren Übergangsmetallcarbonylkomplexen, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, zeigen, dass ähnliche Ligandbewegungen nicht nur in den beschriebenen Komplexen auftreten. Es ist zu erwarten, dass die Energien dieser Ligandbewegungen Aufschluss über die Bindungsverhältnisse zwischen Metall und Ligand geben.

## LITERATUR

- 1 z.B. E.O. Fischer und H. Werner, *Metall- $\pi$ -Komplexe mit di- und oligoolefinischen Liganden*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1963, S. 62 und dort zitierte Literatur.
- 2 J.D. Dunitz und P. Pauling, *Helv. Chim. Acta*, 43 (1960) 2188.
- 3 B.E. Mann, *Chem. Commun.*, (1971) 976.
- 4 S. Barcza und N. Engstrom, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1762.