

## GEHINDERTE LIGANDENBEWEGUNGEN IN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

### V\*. <sup>1</sup>H-NMR-UNTERSUCHUNG DER BEWEGUNGEN DES OLEFINLIGANDEN IN CYCLOPENTADIENYL-MANGAN-DICARBONYL-TETRAMETHOXYÄTHYLEN

MAX HERBERHOLD, CORNELIUS G. KREITER\*, SIEGFRIED STÜBER und GÜNTER O. WIEDERSATZ

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität, München (Deutschland)*  
 (Eingegangen den 28. Februar 1975)

#### Summary

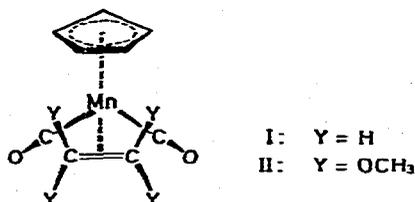
The methoxy signals in the <sup>1</sup>H NMR spectrum of cyclopentadienylmanganese dicarbonyl tetramethoxyethylene, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>[C<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], show a definite temperature-dependence. In CS<sub>2</sub> solution the variations of the signals are observed within a single temperature range, while in toluene-*d*<sub>8</sub> two regions of change are found to exist. These data are explained on the basis of two mutually independent ligand movements: a hindered rotation of the olefin ligand around the metal–ligand bond ( $\Delta G_{194}^\ddagger = 9.8 \pm 0.6$  kcal/mol), and a hindered movement of the four methoxy groups ( $\Delta G_{263}^\ddagger = 13.8 \pm 0.3$  kcal/mol, both in toluene-*d*<sub>8</sub>). Chiral conformations of the ligand are assumed to be formed when the movement of the methoxy substituents ceases.

#### Zusammenfassung

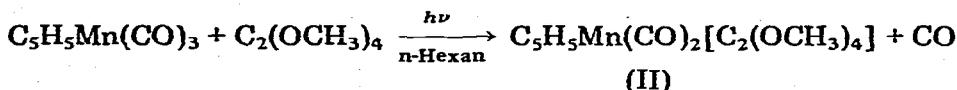
Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-tetramethoxyäthylen, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>[C<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Methoxysignale. In CS<sub>2</sub>-Lösung finden die Signaländerungen in einem einzigen Temperaturbereich statt, während in Toluol-*d*<sub>8</sub> zwei derartige Bereiche beobachtet werden. Die spektroskopischen Befunde lassen sich mit zwei voneinander unabhängigen Ligandbewegungen erklären, zum einen mit einer gehinderten Rotation des Olefinliganden um die Metall–Ligand-Bindung als Achse ( $\Delta G_{194}^\ddagger = 9.8 \pm 0.6$  kcal/Mol), zum anderen mit einer gehinderten Bewegung der vier Methoxygruppen ( $\Delta G_{263}^\ddagger = 13.8 \pm 0.3$  kcal/Mol, beide in Toluol-*d*<sub>8</sub>). Das Einfrieren der letztgenannten Bewegung legt die Annahme chiraler Konformationen des Olefinliganden nahe.

\* IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Vor kurzem konnten wir eine gehinderte Rotation des Äthylenliganden in Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-äthylen,  $C_5H_5Mn(CO)_2(C_2H_4)$  (I), nachweisen und die Orientierung des Olefins im Komplex nach dem Einfrieren der Rotationsbewegung bestimmen [2]. Da nach den heute allgemein akzeptierten Vorstellungen über die Metall-Olefin-Bindung [3,4] die Höhe der Rotationsbarriere als Hinweis auf die Stärke der "Rückbindung" vom Metall zum Olefin gelten kann, dehnten wir unsere Untersuchungen auf analoge  $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexe mit  $L =$  substituierten Äthylenen aus, um den Einfluss von Substituenten auf die Metall-Olefin-Rückbindung abschätzen zu können.



Als Äthylenderivat mit vier gleichen Substituenten erschien das sog. "Donorolefin" Tetramethoxyäthylen von Interesse, das mit Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl in einer photoinduzierten Umsetzung den Komplex II bildet [5,6]:



### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des $\pi$ -Olefinkomplexes II

Obwohl II in Substanz verhältnismässig beständig ist, macht die Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren Schwierigkeiten, weil der Komplex in Lösung bereits bei 0°C allmählich zerfällt. Die Folgeprodukte der Zersetzung sind teilweise paramagnetisch und verursachen unspezifische Signalverbreiterungen, die sich bei tiefen Temperaturen verstärkt auswirken. Die besten Resultate konnten mit Schwefelkohlenstoff und Toluol-*d*<sub>8</sub> als Solvenzien erzielt werden.

In CS<sub>2</sub>-Lösung zeigt II bei -50°C zwei Singulets bei  $\delta$  4.54 und 3.48 ppm, die nach den relativen Intensitäten 5/12 den Cyclopentadienylring- und den Methoxyprotonen zuzuordnen sind. Bei weiterer Abkühlung wird das Signal der Methoxyprotonen zunehmend breiter, durchläuft bei etwa -90°C den Zustand maximaler Verbreiterung, um schliesslich in vier gleich-intensive Signale aufzuspalten. Bei -105°C sind 5 scharfe Singulets bei  $\delta$  4.55, 3.62, 3.52, 3.33 und 3.23 ppm (rel. Intensitäten 5/3/3/3/3) zu beobachten. Häufig erscheint noch bei  $\delta$  3.38 ein Singulett wechselnder Intensität, das dem bei der Zersetzung von II entstehenden freien Tetramethoxyäthylen zuzuschreiben ist.

In Toluol-*d*<sub>8</sub>-Lösung besitzt II bei -4°C zwei Signale bei  $\delta$  4.28 und 3.46 ppm (rel. Intensitäten 5/12). Gegenüber den chemischen Verschiebungen in CS<sub>2</sub>-Lösung ist also in Toluol-*d*<sub>8</sub> nur eine geringe solvens-induzierte Signalverschiebung festzustellen. Beim Abkühlen lässt sich jedoch bereits ab -14°C eine Aufspaltung des Methoxysignals in zwei gleich-intensive Signale beobachten: Bei -30°C besteht das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mithin aus 3 Singulets ( $\delta$  4.26, 3.50

und 3.39 ppm). Ab  $-70^{\circ}\text{C}$  setzt eine erneute Verbreiterung der beiden Methoxysignale ein, die beim weniger abgeschirmten Signal ( $\delta$  3.50 ppm) stärker ausgeprägt ist. Vor dem Erstarren der Probe (ca.  $-100^{\circ}\text{C}$ ) spalten die Methoxysignale bei  $\delta$  3.50 und 3.39 ppm in je zwei gleich-intensive Singulettts bei  $\delta$  3.63, 3.38 und 3.38, 3.29 ppm auf, wobei zwei Signale zusammenfallen; das Cyclopentadienylsignal erscheint bei  $\delta$  4.09 ppm.

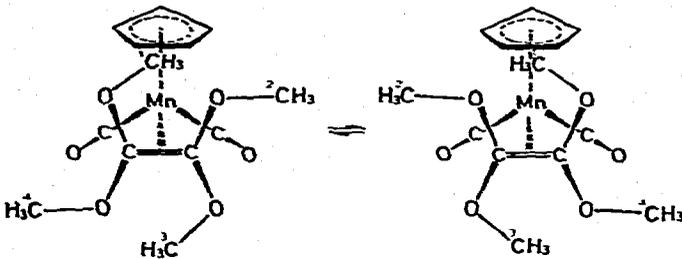
### Diskussion der Ergebnisse

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  (I) bei verschiedenen Temperaturen lassen sich unter der Annahme deuten, dass der Äthylenligand bei tiefer Temperatur ( $-125^{\circ}\text{C}$ ) eine bevorzugte Orientierung einnimmt, bei der die C=C-Doppelbindung parallel zur Ebene des Cyclopentadienylringes ausgerichtet ist. Erst durch Zufuhr thermischer Energie ( $\Delta G_{168}^{\ddagger} = 8.4 \pm 0.2$  kcal/Mol in Dimethyl- $d_6$ -äther) wird die Rotation um die Mangan-Äthylen-Bindung als Achse angeregt [2]. Für den strukturell nahe verwandten Tetramethoxyäthylen-Komplex II kann eine analoge geometrische Anordnung der koordinierten Doppelbindung und der übrigen Liganden um das Zentralmetall Mangan erwartet werden.

Auf den ersten Blick scheinen die Tieftemperaturspektren von II dieser Analogie mit dem Komplex I zu widersprechen, da für II in  $\text{CS}_2$ -Lösung bei  $-105^{\circ}\text{C}$  vier verschiedene Methoxy-Singulettts beobachtet werden. Alle vier Methoxygruppen des Olefinliganden müssen sich also im eingefrorenen Zustand in unterschiedlicher chemischer Umgebung befinden. Dagegen führt das Einfrieren der Äthylenrotation in I nur zu zwei verschiedenen Umgebungen für die Olefinprotonen, woraus unter Berücksichtigung der  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten auf die oben erwähnte Orientierung geschlossen werden kann [2].

Einen Schlüssel zum Verständnis des Grenzspektrums von II liefert die Messreihe in Toluol- $d_8$ . Hier verändern die Methoxysignale ihre Form in zwei deutlich getrennten Temperaturbereichen. Zuerst spaltet das Methoxysingulett unterhalb etwa  $-10^{\circ}\text{C}$  in zwei Signale gleicher Intensität auf, danach folgt erst unterhalb etwa  $-90^{\circ}\text{C}$  eine abermalige Aufspaltung jedes dieser beiden Signale. Eine Abschätzung der Freien Aktivierungsenthalpien der Ligandenbewegungen [7], die mit diesen Signalveränderungen zusammenhängen, ergibt Werte von  $\Delta G_{263}^{\ddagger} = 13.8 \pm 0.3$  und  $\Delta G_{194}^{\ddagger} = 9.8 \pm 0.6$  kcal/Mol in Toluol- $d_8$ .

Offensichtlich handelt es sich um zwei voneinander unabhängige, gehinderte Bewegungen des Tetramethoxyäthylenliganden, die beim Abkühlen nacheinander einfrieren. Eine dieser Bewegungen ist mit Sicherheit die gehinderte Rotation des Olefins um die Metall-Olefin-Bindung; dabei sollte die Höhe der Aktivierungsbarriere vom Ausmass der "Rückbindung" aus den besetzten, nicht-bindenden  $d$ -Orbitalen des Mangans in die unbesetzten, antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale des Olefins abhängen. Die andere Bewegung könnte eine Rotation der vier Methoxygruppen um die C(olefin)-O-Bindung oder eine Inversion der Methoxygruppen am O-Atom sein. Eine solche gehinderte Bewegung wäre wegen des hohen Raumbedarfs der vier Substituenten und wegen der gegenseitigen Abstoßung der freien Elektronenpaare an den O-Atomen durchaus plausibel. Als wahrscheinlichste Anordnung nehmen wir eine propellerartige Konformation an, in der der Olefinligand im Idealzustand die lokale Symmetrie  $\text{C}_2$  besitzen würde.



Es kann nicht entschieden werden, ob alle C- und O-Atome des Olefins in einer Ebene liegen. Auf jeden Fall ist der Ligand in dieser vorgeschlagenen Konformation chiral; die beiden denkbaren Enantiomeren dürften sich gleichberechtigt einstellen.

Jede der beiden gehinderten Bewegungen führt zu einer Differenzierung der Methoxyprotonen in jeweils zwei Sorten, was insgesamt dann die Zahl von 4 Methoxysignalen bei tiefer Temperatur erklären kann. Nun erhebt sich die Frage, ob die Rotation des Olefins oder die Bewegung der Methoxygruppen im höheren Temperaturbereich einfriert. Die folgenden zwei Überlegungen machen ein Einfrieren der Bewegung der Methoxygruppen bei höheren Temperaturen wahrscheinlich: Zum einen liegt die Aktivierungsenthalpie von  $13.8 \pm 0.3$  kcal/Mol, die mit der Signalaufspaltung im oberen Temperaturbereich verknüpft ist, deutlich höher, als für die gehinderte Olefinrotation erwartet werden kann. Aufgrund der  $C=O$ -Valenzschwingungen sollte Tetramethoxyäthylen in II ( $\nu(C=O)$  1984 und  $1925\text{ cm}^{-1}$  in Cyclohexan [5]) etwas mehr Ladungsdichte vom Zentralmetall abziehen als Äthylen in I ( $\nu(C=O)$  1976 und  $1916\text{ cm}^{-1}$  in Cyclohexan [8]). Mit dieser Annahme würde eine freie Aktivierungsenthalpie von  $9.8 \pm 0.6$  kcal/Mol für die Rotation des Tetramethoxyäthylenliganden in Einklang stehen. Zum anderen ist die geringe Signalaufspaltung von nur 0.11 ppm bei  $-30^\circ\text{C}$  in Toluol- $d_8$ -Lösung bemerkenswert. Wäre die Differenzierung der Signale im oberen Temperaturbereich durch die Fixierung der  $C=C$ -Doppelbindung bedingt, so müssten deutlich grössere chemische Verschiebungen auftreten, wie sie tatsächlich erst im unteren Bereich beobachtet werden. Eine kleine Aufspaltung ist eher für unterschiedlich orientierte Methoxygruppen zu erwarten, solange die Olefinrotation noch rasch abläuft.

Wenn die Signalaufspaltung, die durch das Einfrieren der Bewegung der Methoxygruppen verursacht wird, sehr klein ist, kann der Fall eintreten, dass sich im oberen Temperaturbereich keine Temperaturabhängigkeit mehr beobachten lässt. Dies wäre eine Erklärung für die in  $\text{CS}_2$ -Lösung erhaltenen Befunde. Es fällt auf, dass im Tieftemperatur-Grenzspektrum in  $\text{CS}_2$  die 4 Methoxysignale praktisch symmetrisch zueinander angeordnet sind. Ferner tritt im Übergangsbereich bei etwa  $-90^\circ\text{C}$  eine Signalform auf, die als Überlagerung eines schmalen und eines breiteren Signals gedeutet werden kann, deren Schwerpunkte sehr nahe beieinander liegen. Würden alle 4 Signale statistisch zusammenfallen, d.h. würden beide Bewegungen gleichzeitig einfrieren, so müsste ein stark verbreitertes Signal mit einem Plateau resultieren. Die freie Aktivierungsenthalpie der Bewegung, die nur die Signale bei  $\delta$  3.62 und 3.23 sowie die bei  $\delta$  3.52 und 3.33 ppm zusammenfallen lässt, ergibt sich zu  $\Delta G_{194}^\ddagger = 10.2 \pm 0.6$  kcal/Mol in  $\text{CS}_2$ . Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von II in  $\text{CS}_2$ -Lösung sprechen demnach dafür, dass auch

in diesem Solvens die Bewegung der Methoxygruppen bereits bei höheren Temperaturen einfriert, obwohl sich dies nicht in einer Signalveränderung manifestiert.

Mit Vorbehalt kann auch eine Zuordnung der vier Methoxysignale zu definierten Positionen versucht werden. Da die Nachbarschaft zum Cyclopentadienylring die chemische Verschiebung besonders stark beeinflusst, sollten die beiden äusseren Signale ( $\delta$  3.62 und 3.23 ppm) den Methoxygruppen 1 und 3, die beiden inneren ( $\delta$  3.52 und 3.33) den Methoxygruppen 2 und 4 entsprechen.

Die freie Aktivierungsenthalpie ( $\Delta G^\ddagger$ ) der Olefinrotation wird sowohl durch die Stärke der Metall $\rightarrow$ Olefin-Rückbindung als auch durch die sterische Behinderung der Rotationsbewegung bestimmt [vgl. 9-12]. Obwohl die Rotation des Tetramethoxyäthylens in II gegenüber der des Äthylens in I erschwert ist, kann daraus nicht auf eine stärkere Metall $\rightarrow$ Olefin-Rückbindung in II geschlossen werden, weil die sterisch bedingten Anteile der Rotationsbarriere nicht bekannt sind. Sicherlich steht die gehinderte Rotation des Tetramethoxyäthylenliganden in II jedoch mit der aus den C=O-Valenzabsorptionen von I und II gezogenen Schlussfolgerung [5] in Einklang, dass Tetramethoxyäthylen im Komplex II mehr Ladung vom Zentralmetall übernimmt als Äthylen im Komplex I. Der Ligand Tetramethoxyäthylen spielt somit in II nicht die Rolle eines "Donorolefins", sondern übt über die induktive Wirkung der Methoxysubstituenten eine deutliche Akzeptorwirkung aus.

### Beschreibung der Versuche

Der Komplex  $C_5H_5Mn(CO)_2[C_2(OCH_3)_4]$  (II) wurde, wie in [5] beschrieben, durch Bestrahlung einer n-Hexan-Lösung von 1.02 g (5 mMol)  $C_5H_5Mn(CO)_3$  und 1.5 ml ( $\sim$ 10 mMol) Tetramethoxyäthylen dargestellt. Bei Verwendung eines leistungsstarken Quecksilber-Hochdruckbrenners (Typ Q-700 W der Quarzlampegesellschaft Hanau) und gleichzeitiger Wasserkühlung der bestrahlten Lösung liess sich die Belichtungszeit auf 3 Std. reduzieren und die Ausbeute an II auf 1.45 g (90%) steigern [6].

Die  $^1H$ -NMR-Spektren wurden an einem Spektrometer des Typs Varian A 60 mit Temperaturkontrolle V 6057 sowie an einem Spektrometer des Typs Jeol C-60HL aufgenommen; die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf int. TMS. Die Temperaturanzeige wurde mit Hilfe der Signalaufspaltung von Methanol kontrolliert [13]; unterhalb  $-90^\circ C$  wurde eine weiterhin linear verlaufende Abweichung angenommen.

### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Arbeiten durch Personal- und Sachmittel zu besonderem Dank verpflichtet.

### Literatur

- 1 C.G. Kreiter, M. Lang und H. Strack, Chem. Ber., 108 (1975) 1502.
- 2 H. Alt, M. Herberhold, C.G. Kreiter und H. Strack, J. Organometal. Chem., 77 (1974) 353.
- 3 M.J.S. Dewar, Bull. Soc. Chim. Fr., (1951) C71.

- 4 J. Chatt und L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2939.
- 5 M. Herberhold und H. Brabetz, *Z. Naturforsch. B.* 26 (1971) 656.
- 6 S. Stüber, Diplomarbeit, TU München, 1972.
- 7 G. Binsch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1304.
- 8 E.O. Fischer und M. Herberhold, *Essays in Coordination Chemistry. Exper. Suppl. IX*, (1964) 259.
- 9 C.E. Holloway, G. Hulley, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc. A.* (1969) 53; *ibid.*, (1970) 1653.
- 10 J. Ashley-Smith, Z. Douek, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1776.
- 11 J. Ashley-Smith, Z. Douek, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 128.
- 12 M.H. Chisholm und H.C. Clark, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 991.
- 13 A.L. Van Geet, *Anal. Chem.* 42 (1970) 679.