

Journal of Organometallic Chemistry, 77 (1974) 353–367
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

GEHINDERTE LIGANDENBEWEGUNGEN IN ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXEN

III*. OLEFINROTATION IN CYCLOPENTADIENYL-MANGAN-DICARBONYL-ÄTHYLEN UND CYCLOPENTADIENYL-CHROM-CARBONYL-NITROSYL-ÄTHYLEN

HELMUT ALT, MAX HERBERHOLD, CORNELIUS G. KREITER und HANS STRACK

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität, München (Deutschland)

(Eingegangen den 17. April 1974)

Summary

The temperature dependence of the ^1H NMR spectra indicates that the ethylene ligand in the isoelectronic complexes, cyclopentadienylmanganese dicarbonyl ethylene, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ (I), and cyclopentadienylchromium carbonyl nitrosyl ethylene, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ (II), undergoes a hindered rotation around the metal–olefin bond axis. In addition to the ethylene complexes I and II, the corresponding complexes containing *trans*- D_2 -ethylene, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\textit{trans}\text{-CHD=CHD})$ (ID) and $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})(\textit{trans}\text{-CHD=CHD})$ (IID), have been prepared and studied in order to support the analysis of the ^1H NMR spectra of I and II. The activation barriers for the ligand motion were found to be $\Delta G_{168}^\ddagger = 8.4 \pm 0.2$ kcal/mole in the case of I and ID, and $\Delta G_{238}^\ddagger = 11.4 \pm 0.2$ kcal/mole in the case of II and IID.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren lässt sich zeigen, dass der Äthylenligand in den isoelektronischen Komplexen Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-äthylen, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ (I), und Cyclopentadienyl-chrom-carbonyl-nitrosyl-äthylen, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ (II), eine gehinderte Rotation um die Metall–Olefin-Koordinationsbindung als Achse ausführt. Neben den Äthylenverbindungen I und II wurden auch die entsprechenden Komplexe des *trans*- D_2 -Äthylens, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\textit{trans}\text{-CHD=CHD})$ (ID) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})(\textit{trans}\text{-CHD=CHD})$ (IID), dargestellt und untersucht, um die Analyse der ^1H -NMR-Spektren von I und II abzusichern. Die Aktivierungsbar-

* II. Mitteilung siehe Ref. 1.

rieren der Ligandbewegung ergaben sich für I und ID zu $\Delta G_{168}^{\ddagger} = 8.4 \pm 0.2$ kcal/Mol, und für II und IID zu $\Delta G_{238}^{\ddagger} = 11.4 \pm 0.2$ kcal/Mol.

Einleitung

Die Metall—Olefin-Bindung in Übergangsmetallkomplexen mit Monoolefin-Liganden kann zufriedenstellend mit Hilfe des sog. Dewar—Chatt'schen Modells [2, 3] beschrieben werden, demzufolge sich die Bindung aus einem σ -Donoranteil (vom Olefin zum Metall) und einem π -Akzeptoranteil (vom Metall zum Olefin) zusammensetzt*. Während der σ -Anteil eine freie Rotation des Olefins um die Metall—Olefin-Koordinationsbindung als Achse zulassen würde, führt der π -Anteil ("Rückbindung") wegen seiner Knotenebene dazu, dass sich das Olefin im Koordinationspolyeder in bestimmten Vorzugslagen anordnen muss, damit eine optimale Überlappung der gefüllten, nicht-bindenden Metall- d -Orbitale mit den freien, antibindenden π^* -Molekülorbitalen des Olefins möglich wird. Vorzugsorientierungen eines Olefin-Liganden in Übergangsmetallkomplexen konnten sowohl im festen Zustand anhand röntgenographisch ermittelter Molekülstrukturen als auch in Lösung anhand NMR-spektroskopischer Messungen nachgewiesen werden (vgl. Ref. 4 und 5**). Die NMR-spektroskopische Methode besitzt dabei den Vorteil, dass sie auch Aussagen über die Höhe der Energiebarrieren liefert, die bei einer Auslenkung des Olefins aus dieser Vorzugslage überwunden werden müssen. So wurde in den letzten Jahren mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren die gehinderte Olefinrotation in einer Reihe von einkernigen Komplexen des Platins [6—10] und des Rhodiums [11—15] ausführlich studiert. Als Modellsysteme für derartige Untersuchungen erfreuen sich die planaren, vierfach koordinierten Platin(II)-Komplexe wie etwa $\text{PtCl}(\text{acac})(\text{olefin})$ [7, 8, 10] oder $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{L})(\text{olefin})]$ [9, 10] (acac = Acetylacetonat, L = tert-Phosphin oder Arsin) sowie die formal fünffach koordinierten Cyclopentadienyl—rhodium-Komplexe wie $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{olefin})_2$ [11, 13, 14, 15] und ähnliche Verbindungen [12-14] besonderer Beliebtheit. Auch das trigonal-bipyramidal gebaute Kation $\text{trans-}[(\text{PPh}_3)_2\text{Os}(\text{CO})(\text{NO})(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ zeigt eine temperaturabhängige Rotation des äquatorialen Äthylen-Liganden [16]. Allgemein erfolgt die Rotation eines koordinativ gebundenen Olefins umso leichter, je weniger der π -Anteil der Metall—Olefin-Bindung ausgeprägt ist.

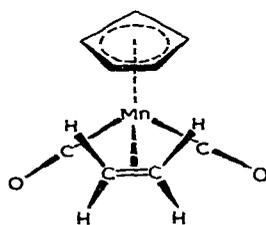
Wir konnten nun erstmals auch für die formal oktaedrisch konfigurierten Komplexe Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-äthylen [17, 18], $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ (I), und Cyclopentadienyl-chrom-carbonyl-nitrosyl-äthylen [19], $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ (II), in Lösung mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie eine gehinderte Bewegung der Äthylen-Liganden nachweisen, die bei tiefen Temperaturen zum Stillstand kommt. Zusätzlich zu den Äthylenkomplexen I und II wurden auch die entsprechenden Komplexe des trans-D_2 -Äthylens, $\text{C}_5\text{H}_5\text{-Mn}(\text{CO})_2(\text{trans-CHD=CHD})$ (ID) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})(\text{trans-CHD=CHD})$ (IID), dargestellt und spektroskopisch untersucht. Über die gehinderte Rotation des π -gebundenen Acetylen-Liganden in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})(\text{CH}\equiv\text{CH})$ (V) wurde bereits in einer früheren Mitteilung berichtet [20].

* Übersichtsartikel über die Metall—Olefin-Bindung siehe Ref. 4 und 5.

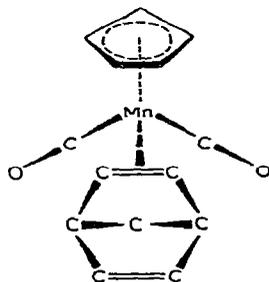
** Eine Zusammenfassung über die Rotation π -gebundener Olefin-Liganden findet sich in Ref. 5, Chapter VI, S. 59ff.

Räumliche Anordnung der Liganden und Stereoisomerie in den π -Olefinkomplexen I, II, ID und IID

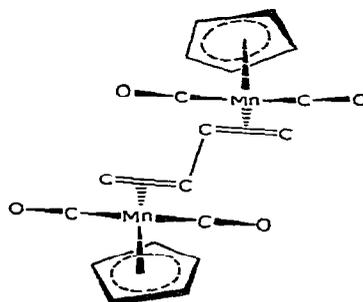
Die sterischen Gegebenheiten in $C_5H_5Mn(CO)_2C_2H_4$ (I) können aus den röntgenographisch ermittelten Molekülstrukturen von Cyclopentadienyl-mangandicarbonyl-norbornadien [21] (III) und μ -Butadien-bis(cyclopentadienyl-mangandicarbonyl) [22] (IV) abgeleitet werden. Der Ersatz von Norbornadien oder Butadien durch Äthylen sollte weder die Bindungslängen noch die Bindungswinkel der an das Zentralmetall Mangan gebundenen Atome signifikant verändern.



(I)



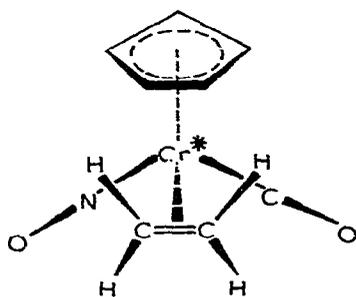
(III)



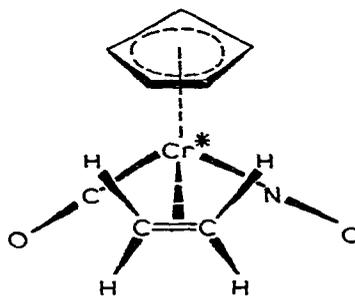
(IV)

In den Komplexen des Typs $C_5H_5Mn(CO)_2$ (olefin) ist der π -Cyclopentadienylring symmetrisch an das Metall koordiniert. Die beiden Carbonyl-Liganden und das π -gebundene Olefin besetzen formal drei Koordinationsstellen eines quasi-oktaedrischen Komplexes, dessen drei restliche Positionen vom π -Cyclopentadienylring eingenommen werden. Diese Beschreibung der Komplexe als quasi-oktaedrische Koordinationsverbindungen des Mangans wird unter anderem dadurch gerechtfertigt, dass die $C(CO)-Mn-C(CO)$ -Winkel in den röntgenographisch bestimmten Molekülstrukturen III und IV tatsächlich nahe bei 90° liegen [21, 22].

Auch für $C_5H_5Cr(CO)(NO)C_2H_4$ (II) kann eine quasi-oktaedrische Anordnung der Liganden angenommen werden, umso mehr als es sich bei I und II um isoelektronische Systeme handelt. Ein wichtiger Unterschied zwischen I und II besteht jedoch darin, dass der Chromkomplex II vier verschiedene Liganden trägt und somit ein Chiralitätszentrum am Chrom aufweist; der Komplex II muss daher als Racemat zweier Enantiomere (*R* bzw. *S*) vorliegen. Legt man die Reihenfolge der vier Liganden in II willkürlich mit $C_5H_5 > C_2H_4 > NO > CO$ fest, so lässt sich die Konfiguration am Zentralmetall Chrom folgendermassen darstellen [23].



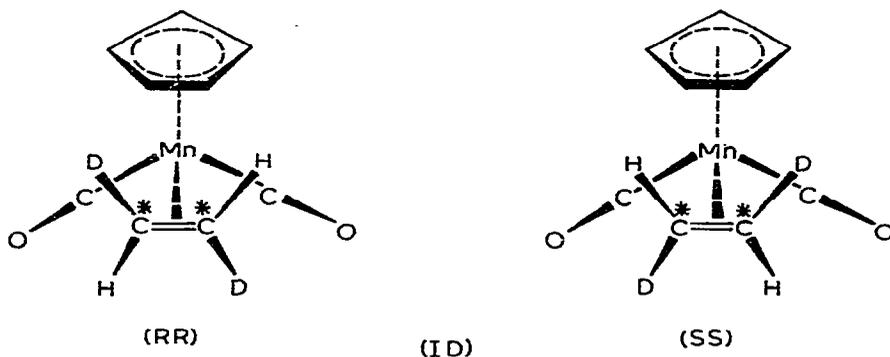
(R)



(S)

(II)

In den Komplexen ID und IID mit *trans*-D₂-Äthylen ist zusätzlich zu berücksichtigen, dass durch die koordinative Bindung des Olefins an den olefinischen C-Atomen zwei neue Chiralitätszentren auftreten, deren Konfiguration gleich ist. Der Mangankomplex ID muss daher als Enantiomergemisch (*RR* bzw. *SS*) vorliegen.



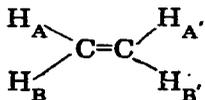
Der Chromkomplex IID tritt dagegen in Form von vier Stereoisomeren (*R-RR*, *R-SS*, *S-RR*, *S-SS*) auf, die sich als zwei diastereomere Enantiomerenpaare beschreiben lassen.

¹H-NMR-Spektren der π -Olefinkomplexe I, ID, II und IID

(a) $C_5H_5Mn(CO)_2(CH_2=CH_2)$ (I)

Das ¹H-NMR-Spektrum von I zeigt bei -40° in D₆-Dimethyläther zwei scharfe Signale bei δ 4.81 (S, 5) und 2.37 (S, 4) ppm; aus den relativen Intensitäten der beiden Singulets ergibt sich eindeutig die Zuordnung zu den Cyclopentadienyl- bzw. Äthylenprotonen. Bei weiterem Abkühlen der Probe verändert sich das Signal der Cyclopentadienylprotonen nicht, es wird nur etwas nach niedrigeren Feldstärken verschoben. Dagegen verbreitert sich das Signal der Äthylenprotonen (δ 2.37 ppm) unterhalb -80° und spaltet nach maximaler Verbreiterung bei etwa -100° in zwei Multipletts gleicher Intensität auf. Bei -125° besteht das ¹H-NMR-Spektrum von I aus drei Signalen bei δ 4.93 (S, 5), 2.82 (M, 2) und 1.93 (M, 2) ppm (Fig. 1).

Die bei tiefer Temperatur beobachteten zwei Multipletts der Äthylenprotonen bestehen jeweils aus 4 deutlichen Linien; die symmetrische Anordnung und die relativen Intensitäten dieser Linien lassen erkennen, dass die Äthylenprotonen beim Abkühlen der Probe aus einem A₄-Spinsystem in ein AA'BB'-System überführt werden. Aus der Analyse des 4-Spin-Systems nach dem üblichen Verfahren [24] ergeben sich die Spin-Spin-Kopplungskonstanten zu $J_{A,A'} = J_{B,B'} = 7.2$ Hz, $J_{A,B'} = J_{A',B} = 13.0$ Hz und $J_{A,B} = J_{A',B'} = 0.5$ Hz. Mit Hilfe der bekannten Kopplungskonstanten für *cis*- und *trans*-vicinale bzw. für geminale Protonen an der olefinischen Doppelbindung kann dann für die vier Äthylenprotonen in $C_5H_5Mn(CO)_2C_2H_4$ (I) folgende Anordnung angenommen werden:



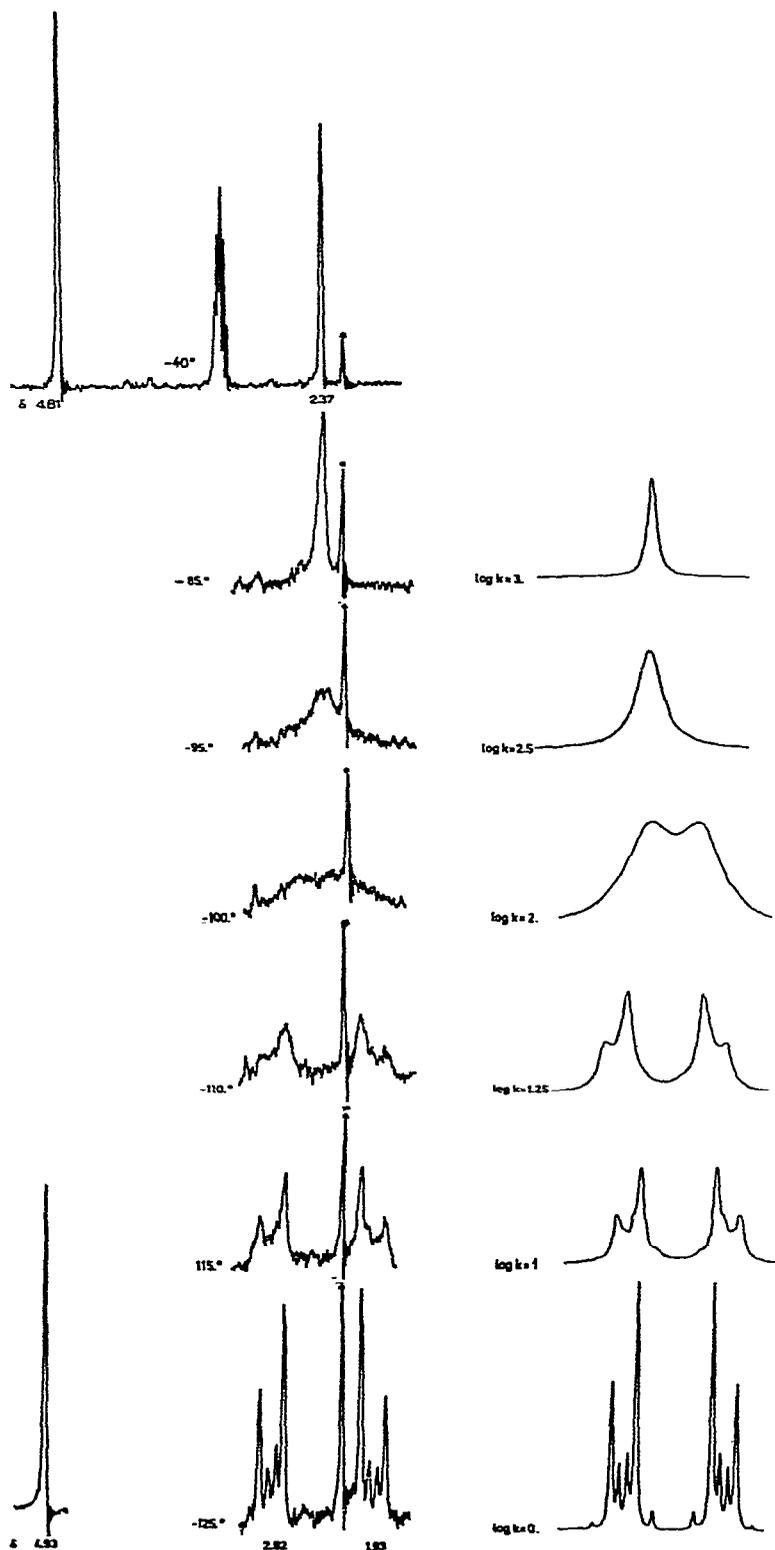
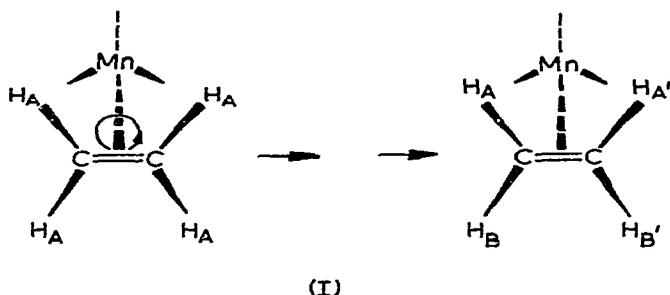


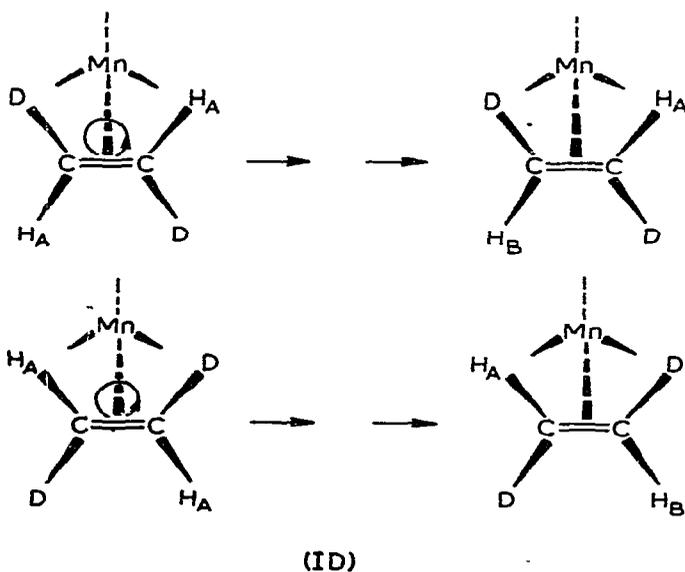
Fig. 1. Linke Seite: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4$ (I) in D_6 -Dimethyläther bei verschiedenen Temperaturen. Das mit einem Sternchen bezeichnete Signal ist einer Verunreinigung des Lösungsmittels zuzuschreiben. Rechte Seite: Berechnete Form der Äthylenprotonensignale für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten des Olefins, k (sec^{-1}).

Im Vergleich zu den Kopplungskonstanten des freien Äthylens ($J(\text{cis})$ 11.7, $J(\text{trans})$ 19.1, $J(\text{gem})$ 2.5 Hz) [25] sind die für den Komplex I gemessenen Werte deutlich kleiner. Es ist bekannt, dass insbesondere die *cis*- und *trans*-Kopplungskonstanten bei der π -Komplexbildung eines Olefins abnehmen.



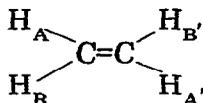
(b) $C_5H_5Mn(CO)_2(\text{trans-CHD=CHD})$ (ID)

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von I und ID zeigen in ihrer Temperaturabhängigkeit erwartungsgemäss starke Parallelen. Für den partiell deuterierten Komplex ID werden in D_6 -Dimethyläther bei -40° zwei Signale bei δ 4.80 (S, 5) und 2.37 (S, 2) ppm beobachtet; das Signal der olefinischen Protonen bei δ 2.37 ppm ist durch $^1\text{H}-^2\text{D}$ -Spin-Spin-Kopplung geringfügig verbreitert. Bei Erniedrigung der Messtemperatur erreicht das Signal der *trans*- D_2 -Äthylenprotonen bei etwa -100° seine maximale Verbreiterung und spaltet bei weiterer Temperaturerniedrigung in ein AB-Spektrum auf, dessen Linien ebenfalls durch $^1\text{H}-^2\text{D}$ -Kopplung etwas verbreitert sind. Die drei Signale des Tieftemperaturspektrums von ID zeigen mit δ 4.93 (S, 5), 2.82 (D, 1) und 1.93 (D, 1) ppm erwartungsgemäss dieselben chemischen Verschiebungen wie die von I; auch die Kopplungskonstante $J_{A,B} = 13.0$ Hz stimmt mit der *trans*-Kopplung $J_{A,B'} = J_{A',B}$ im Äthylenkomplex genau überein.



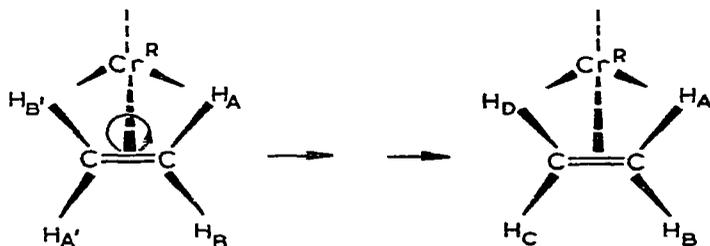
(c) $C_5H_5Cr(CO)(NO)(CH_2=CH_2)$ (II)

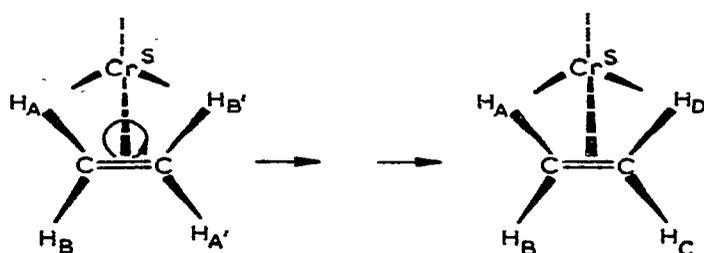
Für den Chromkomplex II werden in Schwefelkohlenstoff-Lösung bei 15° drei Signale bei δ 4.92 (S, 5), 2.50 (M, 2) und 2.17 (M, 2) ppm beobachtet. Die Protonensignale des Äthylen-Liganden sind in zwei zueinander symmetrische Liniengruppen aufgespalten, deren Feinstruktur auf ein AA'BB'-Spinsystem hinweist. Für die Kopplungskonstanten ergibt sich: $J_{A,A'} = 12.8$ Hz, $J_{B,B'} = 13.6$ Hz; $J_{A,B} = J_{A',B'} = -0.7$ Hz und $J_{A,B'} = J_{A',B} = 9.5$ Hz. Durch Vergleich mit den bekannten Kopplungskonstanten $J(cis)$, $J(trans)$ und $J(gem)$ bei olefinischen Protonen [25] kann für die vier Äthylenprotonen in $C_5H_5Cr(CO)(NO)C_2H_4$ (II) folgende Anordnung abgeleitet werden:



Diese Differenzierung der olefinischen Protonen im Hochtemperaturspektrum von II wird durch das Chiralitätszentrum am Chromatom verursacht. Auch bei rascher Rotation des Äthylen-Liganden um die Metall—Olefin-Bindung müssen im Komplex II zwei chemisch verschiedene Protonensorten vorliegen. Durch die Rotation werden zwar *trans*-ständige Protonen ineinander überführt und erscheinen daher als chemisch äquivalent, aber *cis*-ständige und geminale Protonen sind nicht ineinander überführbar und folglich auch chemisch nicht äquivalent; sie sind diastereotop [26]. Im folgenden soll zum besseren Verständnis der Diskussion willkürlich das Signal bei δ 2.50 ppm den Protonen H_A und H_{A'}, das bei δ 2.17 ppm den Protonen H_B und H_{B'} zugeordnet werden.

Beim Abkühlen der CS₂-Lösung von $C_5H_5Cr(CO)(NO)C_2H_4$ (II) verändern sich nur die Signale des Äthylen-Liganden. Bei etwa -40° geht die ursprüngliche Linienstruktur in ein breites, unstrukturiertes Signal über. Unterhalb -70° entsteht wieder ein sehr linienreiches Spektrum, das jedoch nicht mehr symmetrisch aufgebaut ist und als ABCD-Spinsystem angesehen werden muss. Eine Analyse dieses ABCD-Spinsystems im Tieftemperaturspektrum von II ist nicht ohne weiteres durchführbar, doch lassen sich mit Hilfe der Daten für den *trans*-D₂-Äthylenkomplex IID auch die Parameter des ABCD-Spektrums bestimmen (siehe unten). In Anlehnung an die oben getroffene, willkürliche Zuordnung soll angenommen werden, dass beim Abkühlen das Protonenpaar H_A/H_{A'} in H_A/H_C übergeht, während das Paar H_B/H_{B'} in H_B/H_D umgewandelt wird. Die beiden enantiomeren Formen von $C_5H_5Cr(CO)(NO)C_2H_4$ (II) besitzen natürlich identische Spektren; eine Umkehrung der Konfiguration am Chromatom ist mit einer Umkehrung der Reihenfolge der vier Äthylenprotonen in die spiegelbildliche Anordnung gekoppelt.





(II)

(d) $C_5H_5Cr(CO)(NO)(trans\text{-}CHD=CHD)$ (IID)

Im 1H -NMR-Spektrum von IID in CS_2 -Lösung werden bei Raumtemperatur wie im Falle des Äthylenkomplexes II drei Signale bei δ 4.92 (S, 5), 2.50 (S, 1) und 2.17 (S, 1) ppm beobachtet. Die Struktur der beiden olefinischen Protonensignale hat sich jedoch zu zwei Singulets vereinfacht, die geringfügig durch 1H - 2D -Spin-Spin-Kopplung verbreitert sind. Bedingt durch das Chiralitätszentrum am Chrom und die beiden C-Atome mit zwei verschiedenen Substituenten (H bzw. D) liegen insgesamt 4 stereoisomere Komplexe vor, die zwei diastereomere Enantiomerenpaare bilden. Jeweils ein Enantiomeres der beiden Paare enthält die beiden *trans*-ständigen Protonen in derselben ausgemittelten räumlichen Umgebung; d.h. in zwei Enantiomeren besetzen die Protonen die Positionen A und A' des Komplexes II, in den beiden anderen die Positionen B und B'. Im Temperaturbereich, in dem der *trans*- D_2 -Äthylen-Ligand rasch rotiert, werden für die Olefinprotonen daher nur zwei Singulets (ein A_2 - und ein B_2 -Spektrum) beobachtet. Es ist bemerkenswert, dass immer nur ein einziges Cyclopentadienylprotonensignal auftritt. Offenbar ist die Änderung der elektronischen Verhältnisse im Komplex bei der Einführung von Deuterium zu gering, um bei diastereomeren Komplexen von IID verschiedene chemische Verschiebungen der Fünfringprotonen hervorzurufen.

Erwartungsgemäss zeigen die Signale der olefinischen Protonen von IID wiederum eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit; bei -70° sind die beiden Singulets von A_2 bzw. B_2 jeweils in ein einfaches Zweispin-System aufgespalten. In Analogie zu der für II getroffenen Bezeichnung der Protonen sollen hier $H_A/H_{A'}$ in H_A/H_C und $H_B/H_{B'}$ in H_B/H_D übergegangen sein. Die Linien der einfachen Teilspektren überlagern sich teilweise, jedoch lassen sich die chemischen Verschiebungen von H_A , H_B , H_C und H_D sicher aus den Spektren entnehmen. Es ist aber unbestimmt, welches der beiden Signale, die aus dem Singulett von $H_A/H_{A'}$ entstehen, H_A und welches H_C entspricht; dasselbe gilt für die Zuordnung von H_B und H_D .

Insgesamt enthält das Tieftemperaturspektrum von IID fünf Signale bei δ 5.02 (S, 5) [Cyclopentadienylprotonen], 2.57 (D, 0.5) und 2.43 (D, 0.5) [H_A bzw. H_C], sowie 2.35 (D, 0.5) und 1.95 (D, 0.5) [H_B bzw. H_D]. Aus den Aufspaltungen der Dubletts ergeben sich zwei etwas verschiedene *trans*-Kopplungskonstanten, $J_{A,C} = 13.1$ Hz und $J_{B,D} = 14.3$ Hz.

TABELLE I
¹H-NMR-PARAMETER DER KOMPLEXE I, II UND IID

Komplex	Temp. (°C)	$\delta(C_5H_5)$ (ppm)	$\delta(C_2H_4)$ bzw. $\delta(C_2H_2D_2)$ (ppm)	$J(cis)$ (Hz)	$J(trans)$ (Hz)	$J(germ)$ (Hz)
$C_5H_5Mn(CO)_2C_2H_4$ ^a (I)	-40°	4.81	2.37			
	-120°	4.93	2.82	7.2	13.0	0.5
$C_5H_5Mn(CO)_2C_2H_2D_2$ ^a (ID)	-40°	4.80	2.37			
	-120°	4.93	2.82	13.0		
$C_5H_5Cr(CO)(NO)C_2H_4$ ^b (II)	15°	4.92	2.50	9.5	12.8	-0.7
	-70°	5.02	2.67 2.43	9.5	13.6	-0.7
				9.5	13.1	0.4
$C_5H_5Cr(CO)(NO)C_2H_2D_2$ ^b (IID)	20°	4.92	2.50	9.5	13.1	-1.0
	-70°	5.02	2.67 2.43	9.5	14.3	
					13.1	
					14.3	

^a In D_6 -Dimethyläther. ^b In CS_2 .

Berechnet man für die beiden Anordnungen A und B die theoretischen Spektren*, so gleicht das der Anordnung A sehr stark dem beobachteten Tieftemperaturspektrum der Äthylenprotonen von II und kann durch kleine Änderungen der Kopplungskonstanten mit dem experimentellen Spektrum zur Deckung gebracht werden. Das für die Anordnung B berechnete Spektrum sieht dagegen dem beobachteten Muster nicht ähnlich und kann auch durch Änderung der eingegebenen Parameter nicht angeglichen werden. Für die Anordnung A ergibt sich die beste Übereinstimmung zwischen berechnetem und beobachtetem Spektrum mit folgenden Werten: $\delta(H_A)$ 2.57, $\delta(H_B)$ 2.35, $\delta(H_C)$ 2.43, $\delta(H_D)$ 1.95 ppm; $J_{A,B}$ 0.4, $J_{A,C}$ 13.1, $J_{A,D}$ 9.5, $J_{B,C}$ 9.5, $J_{B,D}$ 14.3, $J_{C,D}$ -1.0 Hz.

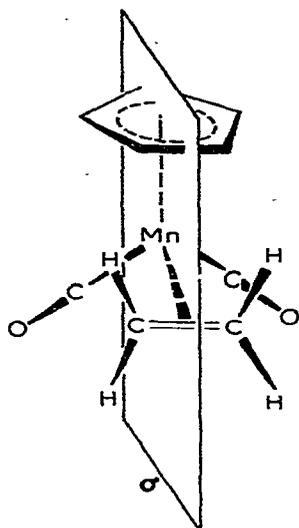
Diskussion der Ergebnisse

Aus der Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ - $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ (I) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ (*trans*-CHD=CHD) (ID) ergibt sich, dass der Olefin-Ligand in diesen Komplexen bei Raumtemperatur gegenüber den anderen Liganden beweglich ist, bei ausreichend tiefen Temperaturen aber in einer definierten Vorzugslage einfriert. Anhand der Tieftemperaturspektren lassen sich Aussagen über die Symmetrie der Komplexe machen, in denen die Bewegung des Äthylen-Liganden zum Stillstand gekommen ist; dabei werden als Sonde die Protonen des Äthylens benutzt, die die Geometrie ihrer Umgebung getreu widerspiegeln. Demgegenüber liefert das Hochtemperaturspektrum nur die ausgemittelte Symmetrie der Umgebung der Äthylen-Liganden; bei den Komplexen I und ID werden durch die Rotation des Olefins alle Äthylenprotonen im zeitlichen Mittel der gleichen chemischen Umgebung ausgesetzt.

Komplexe des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ (olefin) wie I oder III besitzen eine Spiegelebene, wenn man den Cyclopentadienylring als rotationssymmetrisch annimmt; dies ist aufgrund der sehr niedrigen Rotationsbarriere π -gebundener Cyclopentadienyl-Liganden gerechtfertigt. Aus der Analyse des bei tiefer Temperatur für I beobachteten AA'BB'-Spektrums der Äthylenprotonen ergibt sich weiterhin, dass eine Spiegelebene senkrecht zur C=C-Doppelbindung vorliegt. Diese Spiegelebene muss mit der des Gesamtkomplexes I identisch sein. Bei dieser Anordnung des Olefin-Liganden senkrecht zur Spiegelebene des Moleküls I liegen zwei *cis*-ständige Protonen näher am Cyclopentadienylring, die beiden anderen näher an den Carbonyl-Liganden; die sehr unterschiedliche chemische Verschiebung der beiden Protonensorten wird so verständlich. Nach Untersuchungen an Modellkomplexen sollten die dem Cyclopentadienylring näher benachbarten Protonen stärker entschirmt sein (δ 2.82 ppm).

Die aus dem ^1H -NMR-Spektrum abzuleitende Tieftemperaturstruktur von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4$ (I) in Lösung ergibt somit eine Orientierung des Olefins zu den übrigen Liganden, wie sie auch in den Kristallstrukturen der $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ - (olefin)-Komplexe III [21] und IV [22] gefunden wurde. Es ist anzunehmen, dass auch im π -Äthylen-Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$, das mit I isoelektronisch ist, eine Anordnung des Olefins senkrecht zur Spiegelebene des Moleküls energetisch bevorzugt ist (vgl. dagegen Ref. 27).

* NMR-CAL, Nicolet Instrument Corporation, Madison, Wisc., NIC-80/S-7117-D.



In Lösungen von $C_5H_5Mn(CO)_2C_2H_4$ (I) rotiert das π -gebundene Äthylen bereits oberhalb -80° rasch um die Metall—Olefin-Bindung als Achse. Aus einer vollständigen Berechnung der Form der C_2H_4 -Protonensignale in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit [28] * ergibt sich die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG_{168}^\ddagger der Äthylenrotation zu 8.4 ± 0.2 kcal/Mol.

Für den *trans*- D_2 -Äthylenkomplex $C_5H_5Mn(CO)_2$ (*trans*-CHD=CHD) (ID) ist bei tiefer Temperatur eine analoge Molekülstruktur anzunehmen, bei der die C=C-Achse senkrecht zur Spiegelebene des Fragments $[C_5H_5Mn(CO)_2]$ steht. Wegen der geringeren lokalen Symmetrie des *trans*-CHD=CHD-Liganden im Vergleich zum $CH_2=CH_2$ -Liganden ist eine eindeutige Aussage über die Orientierung der C=C-Achse in ID aus den 1H -NMR-Spektren nicht möglich.

Das 1H -NMR-Spektrum des Chromkomplexes $C_5H_5Cr(CO)(NO)(CH_2=CH_2)$ (II), das im Hochtemperaturbereich ($\sim 20^\circ$) zwei diastereotopie Äthylen-Protonenpaare erkennen lässt, ist ein klarer Beweis, dass es sich bei der Bewegung des Olefin-Liganden um eine Rotation um die Metall—Olefin-Bindung handelt. Nur eine solche Bewegung, bei der die Ebene des Olefin-Liganden stets dieselbe Seite dem Metall zuwendet, ist mit der beobachteten Diastereotopie vereinbar. Eine zusätzliche Rotation um die C=C-Achse, die notwendigerweise zu einer Spaltung und erneuten Knüpfung der Metall—Olefin-Bindung führen müsste, würde einen Austausch geminaler Protonen und somit anstelle eines $AA'BB'$ -Spektrums ein A_4 -Muster ergeben.

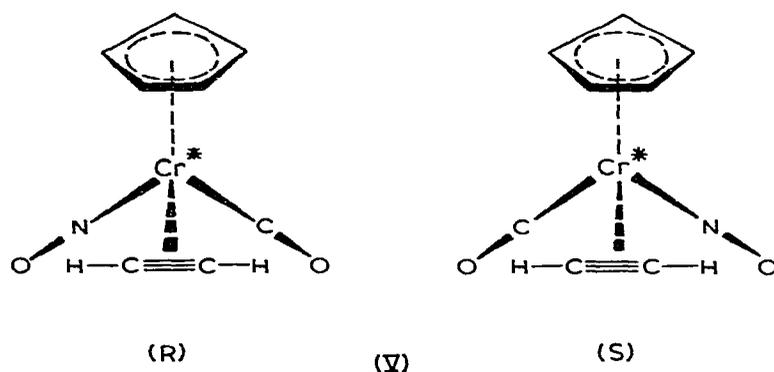
Das Grenzspektrum von II im Tieftemperaturbereich ($\sim -70^\circ$) erlaubt keine Aussage über die Orientierung des Olefins relativ zu seinen Nachbarliganden. Da nur ein ABCD-System für die vier Äthylenprotonen auftritt, lässt sich jedoch mit Sicherheit sagen, dass nur eine Orientierung bei tiefer Temperatur bevorzugt sein kann. Jede weitere Einstellung des Olefins würde zu mehr ABCD-Systemen und sehr wahrscheinlich auch zu mehr Cyclopentadienylsignalen führen. Es erscheint sinnvoll, für II in Analogie zum isoelektronischen Komplex I eine Anordnung der Liganden

* Das Programm DNMR wurde uns freundlicherweise von Herrn Professor G. Binsch, Universität München, überlassen.

anzunehmen, bei der die C=C-Achse des Olefins bei tiefer Temperatur parallel zur Ebene des Cyclopentadienylringes steht. Wie die Zuordnung der vier verschiedenen chemischen Verschiebungen zu den vier Äthylenprotonen in II zu treffen ist, lässt sich vorläufig noch nicht angeben. Durch Berechnung der Signalform für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten [28] kann die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG_{238}^\ddagger der Äthylenrotation in II zu 11.4 ± 0.2 kcal/Mol bestimmt werden. Das bedeutet, dass die Rückbindung vom Metall zum Äthylen-Liganden in $C_5H_5Cr(CO)(NO)C_2H_4$ (II) stärker ausgeprägt ist als in $C_5H_5Mn(CO)_2C_2H_4$ (I), bzw. dass die Ladungsdichte am Metall im Chromkomplex II höher sein muss als im isoelektronischen Mangankomplex I. Es ist bemerkenswert, dass auch die Ladungsdichte in den Kobalthydriden $HCo(PEt_3)_3L$ ($L = CO$ oder N_2) höher ist als in den isoelektronischen Nickelkomplexen des Typs $Ni(PEt_3)_3L$ [29].

Die Analyse der 1H -NMR-Spektren von $C_5H_5Cr(CO)(NO)(trans\text{-}CHD=CHD)$ (IID) führt ebenfalls zu dem Schluss, dass die Olefinbewegung eine Rotation um die Chrom—Olefin-Bindung sein muss. Der Komplex liegt als äquimolares Gemisch von 4 Stereoisomeren vor, er zeigt auch im Temperaturbereich der Olefinrotation ein Signalmuster, das zwei diastereomeren Enantiomerenpaaren entspricht. Eine Aussage über die Orientierung des *trans*-D₂-Äthylens in IID bei tiefer Temperatur ist nicht möglich, jedoch kann das für $C_5H_5Mn(CO)_2C_2H_4$ (I) abgeleitete Molekülmodell sicherlich auf die analogen, isoelektronischen Komplexe ID, II und IID übertragen werden.

Die an $C_5H_5Mn(CO)_2C_2H_4$ (I) gewonnenen Erkenntnisse und ihre Übertragung auf $C_5H_5Cr(CO)(NO)C_2H_4$ (II) machen eine erneute Interpretation der 1H -NMR-Messungen am Acetylenkomplex $C_5H_5Cr(CO)(NO)(CH\equiv CH)$ (V) [20] notwendig.



Wir nehmen nunmehr an, dass sich auch in V bei tiefer Temperatur der Acetylen-Ligand mit der C≡C-Achse parallel zur Ebene des Cyclopentadienylringes einstellt und somit eine ähnliche Position einnimmt wie der Äthylen-Ligand in I. Im Propinkomplex $C_5H_5Cr(CO)(NO)(CH_3C\equiv CH)$ werden bei tiefer Temperatur (in D₆-Aceton) zwei Isomere im Verhältnis 69/31 beobachtet, die sich bei höheren Temperaturen rasch ineinander überführen lassen. Eine noch stärkere Bevorzugung eines der beiden Tieftemperatur-Rotameren tritt beim Phenylacetylenkomplex $C_5H_5Cr(CO)(NO)(PhC\equiv CH)$ auf ($\sim 9/1$ in D₈-Toluol) [30]. Es ist denkbar, dass die beiden Cr—C-Abstände in den Komplexen der unsymmetrisch substituierten Alkine etwas unterschiedlich sind und somit rein sterisch zu Tieftemperatur-Rotameren verschiedener Energie führen.

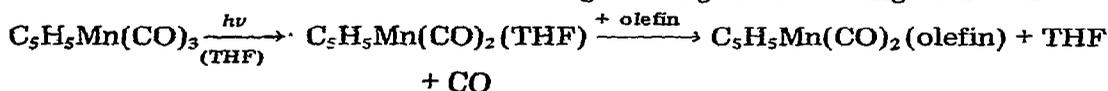
Beschreibung der Versuche

(1) Darstellung des Liganden *trans*-D₂-Äthylen

Durch Hydrolyse von Calciumcarbid, CaC₂, mit Deuteriumoxid, D₂O (99.7%), wurde zunächst D₂-Acetylen, C₂D₂, dargestellt [31], das anschliessend mit salzsaurer CrCl₂-Lösung zum partiell deuterierten Olefin *trans*-CHD=CHD umgesetzt wurde [32].

(2) Darstellung der Olefinkomplexe

(a) Die Mangankomplexe C₅H₅Mn(CO)₂(CH₂=CH₂) (I) [17, 18] und C₅H₅Mn(CO)₂(*trans*-CHD=CHD) (ID) wurden photolytisch aus C₅H₅Mn(CO)₃ dargestellt. Bestrahlung einer Lösung von C₅H₅Mn(CO)₃ in Tetrahydrofuran ergab eine rote Lösung des reaktiven Ätherkomplexes C₅H₅Mn(CO)₂(THF), der in einer anschliessenden Dunkelreaktion mit dem gasförmigen Olefin umgesetzt wurde:

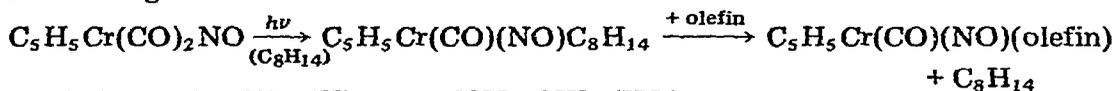


olefin = CH₂=CH₂ (I), *trans*-CHD=CHD (ID)

Die Trennung der Olefinkomplexe I bzw. ID von C₅H₅Mn(CO)₃ gelang durch Säulenchromatographie, die abschliessende Reinigung erfolgte durch HV-Sublimation.

C₅H₅Mn(CO)₂(*trans*-CHD=CHD) (ID). In einer Bestrahlungsapparatur wurden 1.09 g (5.35 mMol) C₅H₅Mn(CO)₃ in 300 ml THF 1.5 Stdn. lang bestrahlt. Die Lösung wurde in einen 1l-Kolben überführt, dessen Gasraum 15.2 mMol *trans*-D₂-Äthylen enthielt, und bei Raumtemperatur 3 Stdn. mechanisch geschüttelt. Nach Abziehen des nicht umgesetzten *trans*-D₂-Äthylens wurde die THF-Lösung von ID zur Trockne gebracht, der Rückstand wurde im HV sublimiert. Das Sublimat wurde bei -10° an Kieselgel chromatographiert; bei der Elution mit n-Pentan/Benzol (7/1) erschien in der ersten Zone der Ausgangskomplex C₅H₅Mn(CO)₃, während die zweite Zone den gelben Komplex ID enthielt. Das Produkt ID wurde abschliessend nochmals im HV bei Raumtemperatur an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger sublimiert. Ausbeute 0.33 g (30%). (Gef.: C, 52.48; H+D, 5.40; Mn, 26.57. MnC₉H₇D₂O₂ ber.: C, 52.45; H+D, 5.38; Mn, 26.65%).

(b) Die Chromkomplexe C₅H₅Cr(CO)(NO)(CH₂=CH₂) (II) und C₅H₅Cr(CO)(NO)(*trans*-CHD=CHD) (IID) wurden photolytisch aus C₅H₅Cr(CO)₂NO erhalten. Durch Bestrahlung von C₅H₅Cr(CO)₂NO in Cycloocten als Lösungsmittel wurde zuerst der braun-rote π-Komplex C₅H₅Cr(CO)(NO)C₈H₁₄ [19] dargestellt, der gereinigt [19] und dann in Benzol mit dem gasförmigen Olefin zur Reaktion gebracht wurde:



olefin = CH₂=CH₂ (II), *trans*-CHD=CHD (IID).

Die Olefinkomplexe II und IID liessen sich durch Kristallisation aus n-Pentan oder durch HV-Sublimation (bei Raumtemperatur) reinigen.

C₅H₅Cr(CO)(NO)(*trans*-CHD=CHD) (IID). In einem 1l-Kolben wurden 1.81 g (6.35 mMol) C₅H₅Cr(CO)(NO)C₈H₁₄ in 100 ml Benzol gelöst. Der Gasraum wurde mit 21.6 mMol *trans*-D₂-Äthylen gefüllt, anschliessend wurde der verschlossene

Reaktionskolben 3 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie für ID beschrieben, durch Sublimation des Rohprodukts, Säulen-chromatographie an Kieselgel und nochmalige Sublimation. Ausbeute 0.10 g (7.7%). (Gef.: C, 47.16; H+D, 5.41; N, 6.88. $\text{CrC}_8\text{H}_7\text{D}_2\text{NO}_2$ ber.: C, 46.83; H+D, 5.41; N, 6.83%).

(3) Durchführung der $^1\text{H-NMR}$ -Messungen

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Spektrometer des Typs Varian A60 mit Temperaturkontrolle V 6057 aufgenommen. Die Temperatur der Messprobe wurde bis zu -90° mit Hilfe der Signalaufspaltung von Methanol bestimmt, das in einer Kapillare dem Proberöhrchen zugesetzt wurde. Bei noch tieferen Temperaturen wurde die im Bereich von 0 bis -90° gegen Methanol geeichte Temperaturanzeige des Spektrometers verwendet.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung unserer Arbeiten zu grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 C.G. Kreiter, S. Stüber und L. Wackerle, *J. Organometal. Chem.*, **66** (1974) C49.
- 2 M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. France*, (1951) C79.
- 3 J. Chatt und L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2939.
- 4 F.R. Hartley, *Angew. Chem.*, **84** (1972) 657; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11** (1972) 596.
- 5 M. Herberhold, *Metal π -Complexes, Vol. 2. Complexes with Mono-olefinic Ligands, Part 2, Specific Aspects*; Elsevier, Amsterdam, 1974, Chapter IX, S. 173 ff.
- 6 A.R. Brause, F. Kaplan und M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** (1967) 2661.
- 7 C.E. Holloway, G. Hulley, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 53.
- 8 C.E. Holloway, G. Hulley, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1653.
- 9 J. Ashley-Smith, I. Douek, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1776.
- 10 J. Ashley-Smith, Z. Douek, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 128.
- 11 R. Cramer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 217.
- 12 R. Cramer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** (1967) 5377.
- 13 R. Cramer, J.B. Kline und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 2519.
- 14 R. Cramer und J.J. Mrowca, *Inorg. Chim. Acta*, **5** (1971) 528.
- 15 R. Cramer und G.S. Reddy, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 346.
- 16 B.F.G. Johnson und J.A. Segal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 1312.
- 17 H.P. Kögler und E.O. Fischer, *Z. Naturforsch. B*, **15** (1960) 676.
- 18 E.O. Fischer und M. Herberhold, *Essays in Coordination Chemistry, Exper. Suppl. IX* (1964) 259; R.J. Angelici und W. Loewen, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 682.
- 19 M. Herberhold und H. Alt, *J. Organometal. Chem.*, **42** (1972) 407.
- 20 M. Herberhold, H. Alt und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, **42** (1972) 413.
- 21 B. Granoff und R.A. Jacobson, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 2328.
- 22 M. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **355** (1967) 12.
- 23 R.S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5** (1966) 385.
- 24 J.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, 1965, S. 392 ff.
- 25 R.M. Lynden-Bell und N. Sheppard, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A269** (1962) 385.
- 26 M. van Gorkom und G.E. Hall, *Quart. Rev.*, **22** (1968) 14.
- 27 M.L.H. Green und P.L.I. Nagy, *J. Organometal. Chem.*, **1** (1963) 58.
- 28 G. Binsch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 1304.
- 29 C.A. Tolman, D.H. Gerlach, J.P. Jesson und R.A. Schunn, *J. Organometal. Chem.*, **65** (1974) C23.
- 30 H. Alt, *Dissertation TU München*, 1973.
- 31 L.C. Leitch und A.T. Morse, *Can. J. Chem.*, **30** (1952) 924.
- 32 W. Traube und W. Passarge, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **49** (1916) 1692.