

ZUR KOMPLEXCHEMIE VON 4-ZENTREN- π -SYSTEMEN

XII*. GLYOXALDIIMINKOMPLEXE: ^1H -NMR-SPEKTREN UND LONG RANGE-KOPPLUNGEN

H. TOM DIECK*, I.W. RENK und K.D. FRANZ

Institut für Anorganische Chemie, Universität Frankfurt/Main, 6 Frankfurt, Theodor-Stern-Kai 7 (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Februar 1975)

Summary

Glyoxaldiimines (I) $\text{RN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NR}$ show in the NMR a downfield shift of glyoxalic protons (H_{gly}) when complexed to $\text{>M}(\text{CO})_4$ (II: $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), but increasing high field shifts when going to $\text{>M}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ (III) and $\text{>M}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$ complexes (IV). In the tungsten complexes II $\text{H}_{\text{gly}}-\text{W}$ coupling satellites are resolved ($J(\text{W}-\text{H}) \sim 4-6 \text{ Hz}$); in the phosphine compounds III, IV long range $\text{P}-\text{H}_{\text{gly}}$ coupling is clearly visible. Mechanisms of spin-spin interaction are briefly discussed in connection with the EPR results on monoanionic radicals of II-IV.

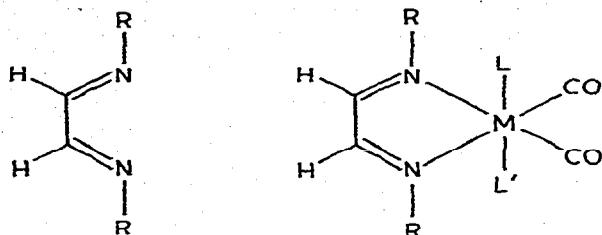
Zusammenfassung

Glyoxaldiimine (I) $\text{RN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NR}$ zeigen im NMR-Spektrum bei Komplexierung an $\text{>M}(\text{CO})_4$ (II: $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) eine Tieffeldverschiebung der glyoxalischen Protonen (H_{gly}), jedoch zunehmend Hochfeldverschiebungen bei Übergang zu $\text{>M}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ -Komplexen (III) und $\text{>M}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$ -Komplexen (IV). In den Wolframverbindungen II werden die Satelliten der $\text{H}_{\text{gly}}-\text{W}$ -Kopplung aufgelöst ($J(\text{W}-\text{H}) \sim 4-6 \text{ Hz}$); in den Phosphinkomplexen III, IV findet man deutlich die long range-Kopplung $\text{P}-\text{H}_{\text{gly}}$. Mechanismen der Spin-Spin-Wechselwirkung werden kurz im Zusammenhang mit den ESR-Resultaten monoanionischer Radikale von II-IV diskutiert.

Chelatliganden vom Typ der Diazabutadiene I zeigen starke π -Wechselwirkungen mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen. Die relativen Akzeptorfähigkeiten konnten IR-spektroskopisch charakterisiert werden, lösungsmittelabhängige Elektronenspektren gestatten die quantitative Bestimmung der π -Wechsel-

* XI. Mitteilung siehe Ref. 1.

wirkung in Metallcarbonylkomplexen [2,3]. Vergleich der Reduktionspotentiale freier und komplexierter Liganden geben Hinweise auf den σ -Effekt [4], während ESR-spektroskopische Messungen an Radikalanionen der Metallcarbonyle II-IV Aussagen über die Delokalisation im Komplex ermöglichen [5].



(I)

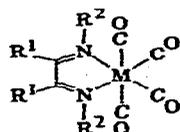
- (II) $L = L' = \text{CO}$
 (III) $L = \text{CO}, L' = \text{PR}'_3$
 (IV) $L = L' = \text{PR}'_3$

Wir konnten dabei zeigen, wie sich die π -Wechselwirkung (back-donation) infolge Substitution am Diazabutadien (DAB) und am Metall erheblich ändert. Eine gute Möglichkeit für direkte Informationen aus $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen bieten die Glyoxaldüimin-Derivate, da sie an den 2/3-Positionen des Dien-Systems Protonen tragen.

Nach Aussage der ESR-Spektren haben die äquatorialen CO-Gruppen (bezogen auf DAB) einen starken Einfluss auf die Konformation der Stickstoffsub-

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ (ppm), t -TMS) DER GLYOXALISCHEN PROTONEN IN DAB-LIGANDEN UND $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -KOMPLEXEN (LÖSUNGSMITTEL CDCl_3)



Nr.	R^1	R^2	I Ligand	II $\text{LMo}(\text{CO})_4$
a	H, H	CH_3	—	8.18
b	H, H	cyclo- C_3H_5	8.09	8.31
c	H, H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	8.00	8.33
d	H, H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	7.92	8.17
e	H, H	cyclo- C_6H_{11}	7.97	8.25
f	H, H	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	—	8.27
g	H, H	C_6H_5	—	8.44
h	H, H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-o}$	8.33	8.31
i	H, H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}$	8.33	8.50 ^a
j	H, H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH-p}$	8.83	8.46
k	H, H	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{-o,o'}$	8.15	8.30
l	H, H	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{-o,m}$	8.33	8.28
m	H, H	NH_2	7.46	—
n	H, CH_3	cyclo- C_6H_{11}	—	8.27

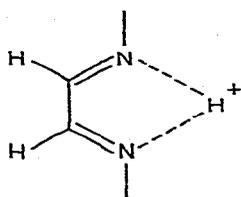
^aMessung in Pyridin.

stituenten R. Bei ungleichen axialen Liganden L (III: $L = CO$, $L' = PR_3'$) werden am *N*-Substituenten chirale Zentren aufgebaut (wenn das verknüpfende C-Atom sp^3 -hybridisiert ist), die die NMR-Spektren verkomplizieren. Über die Temperaturabhängigkeit dieser NMR-Signale wird in anderem Zusammenhang berichtet.

Tab. 1 gibt die chemischen Verschiebungen der glyoxalischen Protonen in DAB-Liganden und den entsprechenden Tetracarbonylmolybdänkomplexen. Durch die Komplexbildung werden die im Bereich von δ 7.5-8.5 ppm auftretenden Signale um ~ 0.2 ppm nach tieferem Feld verschoben, was ein Überwiegen des σ -Effekts, d.h. eine induktiv durch Koordination bewirkte Entschirmung, anzeigt. Aromatische *N*-Substituenten entschirmen wie erwartet stärker als aliphatische, *N*-Aminogruppen haben in Übereinstimmung mit den elektronenspektroskopischen Erfahrungen eine stark abschirmende Wirkung.

Einen interessanten Effekt beobachtet man bei aromatischen DAB mit *o*-Substituenten. Die sterische Wechselwirkung im freien Liganden ermöglicht für *mono-ortho*-substituierte Systeme offenbar immer noch eine ziemlich planare Einstellung des Ringes, bei der Komplexbildung wird durch die zusätzliche Wechselwirkung mit der äquatorialen CO-Gruppe eine kräftige Verdrillung erzwungen. Die dadurch verminderte Entschirmung durch den Aromaten ist sogar grösser als der sonst sichtbare σ -Effekt. Der bereits stark verdrillte, doppelt *o*-substituierte Ligand Ik zeigt bei Komplexbildung wieder das "normale" Verhalten.

Eine Besonderheit bietet die *p*-Hydroxyverbindung Ij. Neben dem scharfen Signal bei δ 8.83 findet man zwei breitere bei δ 5.5 und 10.1, was auf ein inneres



(A)

Chelat hinweist. Durch eine Chelatbildung vom Typ A liesse sich auch die extreme chemische Verschiebung der glyoxalischen Protonen von Ij erklären [6].

Dass eine Komplexbildung primär durch den σ -Effekt die Protonen am Chelatsystem entschirmt, kann man auch an anderen Systemen zeigen, wo jedenfalls "aromatische Ringströme" ausgeschlossen sind.

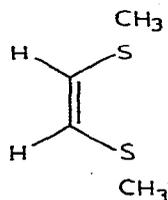
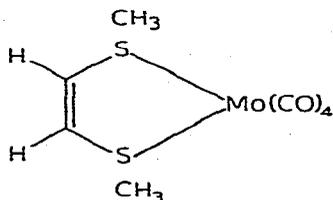
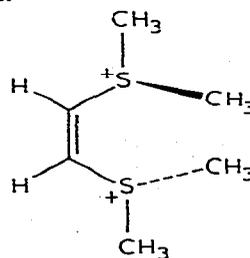
 δ 6.02 ppm δ 6.97 ppm δ 7.73 ppm

TABELLE 2

¹H-NMR-WERTE (δ (ppm), t -TMS) VON GLYOXALBIS(t -BUTYLIMIN)TETRACARBONYLMOLYBDÄN (II_d)

Lösungsmittel	2/3-Protonen	t -Butylprotonen
Aceton	8.52	1.60
DMF	8.49	1.59
2-Nitropropan	8.41	
Methanol	8.39	1.58
DMSO	8.36	
Acetonitril	8.30	1.57
Dioxan	8.27	1.58
CDCl ₃	8.17	1.60

Durch Komplexbildung am Mo⁰ wird also ein Zustand erreicht, der zwischen den Extremen eines neutralen und eines doppelt-positiven Systems liegt.

Besonders problematisch ist die Diskussion chemischer Verschiebungen in verschiedenen Lösungsmitteln, da die Komplexe eine erhebliche Lösungsmittelabhängigkeit zeigen, die in der Grössenordnung der von Bayer diskutierten "Ringstromeffekte" liegt [7].

Lösungsmittelabhängigkeit wurde für die Komplexmoleküle II sowohl im elektronischen Grundzustand (IR-spektroskopisch anhand der CO-Frequenzen) als auch für angeregte Zustände elektronenspektroskopisch nachgewiesen [2-4, 8]. Nur CO-Gruppen mit Dipolkomponenten oder Elektronenübergänge mit Übergangsmomenten in oder gegen die Richtung des Gesamtdipolmoments sind von diesen Solvatochromien betroffen. Die Abhängigkeit von PMR-Signalen von Protonen nahe der Dipolachse deutet auch hier auf beträchtliche lösungsmittelabhängige Ladungsverschiebungen in der DAB-M(CO)₂-Ebene des Moleküls. Protonen an den *N*-Substituenten sind nicht oder kaum von Solvenseffekten betroffen.

Metall-Kopplungen

In den Molybdänkomplexen II-IV kann trotz der relativen Häufigkeit der Kerne ⁹⁵Mo ($I = 5/2$; 15.7%) und ⁹⁷Mo ($I = 5/2$; 9.5%) keine Mo-H-Kopplung beobachtet werden. Die ESR-Spektren der Komplexmonoanionen zeigen meist Satellitenkopplungskonstanten von ~ 3 Gauss. An entsprechenden DAB-Wolfram-tetracarbonylen II, bei denen im ESR-Spektrum der Radikalanionen eine W-Kopplungskonstante von ~ 7 Gauss sichtbar ist, treten neben der Hauptlinie der glyoxalischen Protonen im NMR mit ca. je 8% Intensität die Satellitenbanden infolge $J(H-W)$ -Kopplung auf (Tab. 3).

Der verantwortliche Kern ¹⁸³W mit $I = 1/2$ hat 14.4% natürliche Häufigkeit. Dass man 2 Wolframsatelliten, nicht aber 6 Molybdänsatelliten findet, kann mit dem Quadrupolmoment des Mo zusammenhängen. Die Kopplungen sind mit 4-6 Hz verhältnismässig gross, da die koppelnden Kerne immerhin über drei Bindungen entfernt sind (W-N=C-H). Im System cpW-CH₂-CH₃ beträgt sie z.B. nur 3.2 Hz [9]. Auch dieses Resultat stützt die Annahme einer besonders starken Wechselwirkung zwischen Metallen und DAB. Falls π -Mechanismen für die Spin-

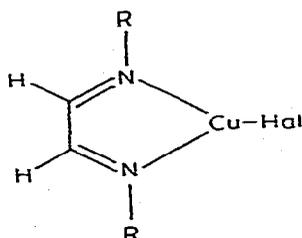
TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ (ppm), t -TMS) UND SATELLITENKOPPLUNGSKONSTANTEN $J(W-H)$ (Hz) VON GLYOXALISCHEN PROTONEN IN DAB-WOLFRAMTETRACARBONYLEN II ($R^1 = H$) (Lösungsmittel $CDCl_3$)

R^2	δ	$J(W-H)$
$t-C_3H_7$	8.64	4.8
$t-C_4H_9$	8.66	4.0
cyclo- C_6H_{11}	8.58	5.2
$C_6H_4CH_3$, <i>p</i>	9.1 ^a	6.0

^aMessungen in Dimethylformamid- d_7 .

Spin-Wechselwirkung wichtig sind, liesse sich die grössere $J(W-H)$ -Kopplung im p - $CH_3C_6H_4$ -Komplex verstehen.



(V)

In DAB-Kupfer(I)-halogeniden V findet man ebenfalls keine Metallkopplung am glyoxalischen Proton [10]. Doch genügen Spuren Cu^{II} , um die Resonanzen zu verbreitern und bei einem Verhältnis von $Cu^I/Cu^{II} = 10^3$ bereits zum Verschwinden zu bringen. Für $R = t$ -Butyl findet man im ^{13}C -Spektrum auch das Verschwinden der Azomethin-Kohlenstoffe, eine starke Verbreiterung des quartären C-Signals und auch eine Beeinflussung der Methyl-C-Signale. Hierdurch wird gleichfalls nahegelegt, dass sich elektronische Effekte wegen der starken Delokalisation im Grundzustand auch an den entfernteren glyoxalischen Protonen bemerkbar machen.

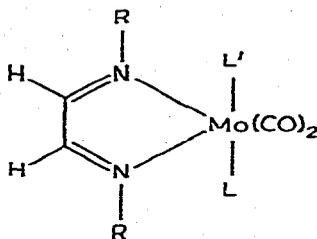
Phosphor-Kopplungen

Die starke Koordinationspolarität führte (Tab. 1 und 3) in $DAB-M(CO)_4$ -Verbindungen zu einer Verschiebung der H_{gly} -Resonanzen zu niederem Feld. Besonders durch Bestimmung der Reduktionspotentiale kann man nun zeigen, dass die Einlagerungen eines zusätzlichen Elektrons (überwiegend in ein Ligand- π^* -Orbital) durch Substitution von Kohlenoxid gegen Phosphine (II \rightarrow III \rightarrow IV) erheblich erschwert wird [4]. Über Rückbindungsmechanismen wird die Elektronendichte im niedrigsten unbesetzten Orbital des Liganden vergrössert. (Möglicherweise sind aber bei Komplexen III, IV die σ -Bindungen schwächer und damit die σ -bedingte Entschirmung kleiner.)

Die Resonanzen von H_{gly} wandern für Monophosphintricarbonyle III bzw.

TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ (ppm), f-TMS) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(\text{P-H})$ (Hz) DER GLYOXALISCHEN PROTONEN IN KOMPLEXEN III, IV (Lösungsmittel CDCl_3)



(III) $L = \text{CO}$ $L' = \text{PR}'_3$ oder CH_3CN

(IV) $L' = L = \text{PR}'_3$

Nr.	R	L'	δ	$J(\text{P-H})$
IIIa	CH_3	PPh_3	7.75	2.0
IIIa(N)	CH_3	CH_3CN	8.22	—
IIIb	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_5$	PPh_3	7.78	2.5
IIIc	$\text{i-C}_3\text{H}_7$	PPh_3	8.07	2.5
IIIc	$\text{t-C}_4\text{H}_9$	PBu_3		
IIIe	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$	PPh_3	8.02	2.5
IIIe(N)	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$	CH_3CN	8.33	—
IIIf	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	PPh_3	7.75	2.0
IIIg	C_6H_5	PPh_3	8.07	3.3
IIIh	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}$	PPh_3	8.03	3.0
IIIo	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-p}$	PPh_3	8.00	3.0
IIIp	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-p}$	PPh_3	7.90	2.5
IVc	$\text{i-C}_3\text{H}_7$	PBu_3	7.70	2.9
IVd	$\text{t-C}_4\text{H}_9$	PBu_3	7.80	2.8
IVe	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$	PBu_3	7.95	2.4
IVm	NH_2	PBu_3	7.32	1.75
IVo	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-p}$	PBu_3	7.7	2.0

Diphosphindicarbonyl IV nach höherem Feld (Tab. 4). Aus Löslichkeitsgründen wurden bei IV Tributylphosphinkomplexe herangezogen.

Bemerkenswerter als diese vorhersehbare Verschiebung ist die bei allen Phosphinkomplexen deutliche Kopplung des Phosphors mit H_{gly} . Die Kopplungskonstanten über vier Bindungen sind beträchtlich (P-Mo-N=C-H). Phosphintricarbonyl III zeigen ein scharfes Dublett, Bisphosphindicarbonyl IV ein $1/2/1$ -Triplet (Fig. 1). Mit Acetonitril als axialem Liganden (Komplexe III(N), Tab. 4) findet man keine Kopplung, gleichfalls wurde keine messbare $^{13}\text{C-H}$ -Kopplung in Komplexen II gefunden, die mit ^{13}CO angereichert sind [11].

Auch dieses Ergebnis hat eine Parallele in den ESR-Spektren der Radikalanionen von II-IV. Während sich die Kopplungskonstanten der Ligandenatome (a_{H} , a_{N}) beim Übergang vom freien Liganden I zu den Komplexen nur wenig ändern, tritt beim Einbau von Phosphin eine dominierende P-Kopplung auf ($a_{\text{P}} \sim 50$ Gauss; $a_{\text{N}} \sim 7$ Gauss!). Da besonders Phosphor- σ -Radikale oft sehr grosse ESR-Kopplungskonstanten aufweisen, gibt die Grösse allein keinen Hinweis auf den Mechanismus der Spinfortleitung im ESR-Fall.

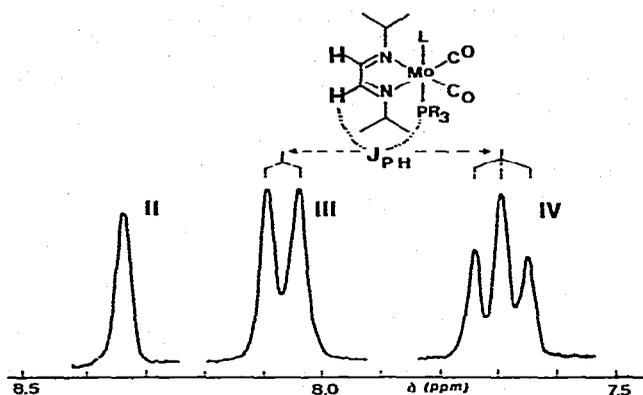


Fig. 1. NMR-Signale der glyoxalischen Protonen von IIIc, IIIc, IVc (M = Mo).

Eine Entscheidung lässt sich hier allerdings auf anderem Wege herbeiführen (Fig. 2). Die Symmetrie des niedrigsten Liganden-LUMOs, das bei der Reduktion wesentlich beteiligt ist, gestattet bei III^- eine gute hyperkonjugative Wechselwirkung mit den axialen Metall-L-Bindungen und dadurch mit Phosphor-Orbitalen. Im Falle der Naphthyridin-Verbindung VI^- ist das Liganden-LUMO dagegen von a_2 -Symmetrie und verhindert hyperkonjugative Wechselwirkungen, die P-Kopplungskonstante ist nur 1.1 Gauss. Bei einer Spinfortleitung über σ -Polarisationsmechanismen wäre eine P-Kopplung von über 15 Gauss erwartet worden, entsprechend der Spindichte an den Koordinationszentren. Da das oberste besetzte Molekülorbital in den neutralen Komplexen III, IV wesentlich auch durch Beiträge des gleichen Ligandenorbitals (s. Fig. 2, III^-) und durch Metall-*d*-Orbitale charakterisiert ist, nehmen wir an, dass auch in den NMR-Spektren Spineinflüsse über das π -System fortgeleitet werden.

Während P-M-H-Kopplungen (M = Metall) viel grösser sind (bis 300 Hz), wobei ihre Grösse von der "cis" oder "trans" Stellung der koppelnden Atome abhängt [12], findet man für P-M-P-H-Kopplungen in Molybdän-Phosphinkomplexen bei *cis*-Stellung etwa 10 Hz [13], für P-M-C-H-Kopplungskonstanten an Alkylmangancarbonylen 8 Hz [14] und für Iridiumalkyl-Komplexe 6-7 Hz [15].

Kopplungen über vier Bindungen sind dagegen, auch in organischen Mole-

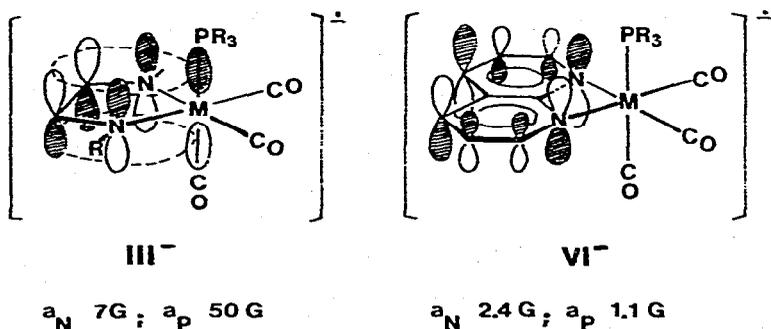


Fig. 2. Symmetrie des Liganden-LUMOs und hyperkonjugative Wechselwirkung bei III^- und VI^- .

külen, selten und sehr klein (0.5-3.5 Hz) [16]. P—M—P—C—H-Kopplungen beitragen in Iridium-Komplexen bei "trans"-Stellung der Phosphoratome 4.5 Hz, bei "cis"-Stellung nur 1.1 Hz [17,18]. Sie haben damit die gleiche Größenordnung wie die von uns beobachteten Kopplungskonstanten $J(\text{P—H})$ und stützen die Annahme einer P—Mo—N=C—H-Kopplung in den phosphinsubstituierten Tri- und Dicarbynylen.

Dank

Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und durch den Fonds der Chemischen Industrie sowie durch grosszügige Chemikalienspenden der BASF, Ludwigshafen, und der Farbwerke Hoechst, Frankfurt am Main. Einer von uns (K.D.F.) erhielt dankenswerterweise ein Promotionsstipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes, Bad Godesberg.

Literatur

- 1 K.D. Franz, H. tom Dieck, K.A. Ostojca Starzewski und F. Hohmann, *Tetrahedron*, eingereicht.
- 2 H. tom Dieck, K.D. Franz und F. Hohmann, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 163.
- 3 I.W. Renk und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1403; *Chem. Ber.*, 104 (1971) 110.
- 4 H. tom Dieck und I.W. Renk, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1419.
- 5 K.D. Franz, H. tom Dieck, U. Krynitz und I.W. Renk, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 361.
- 6 J.M. Kliegman und R.K. Barnes, *Tetrahedron*, 26 (1970) 2555.
- 7 E. Bayer, E. Breitmaier und V. Schurig, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 1954; vgl. aber auch G. Häfelinger, R.G. Weissenhorn, F. Hack und G. Westermayer, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 769.
- 8 (a) D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 405 (1974) 8; *J. Prakt. Chem.*, 316 (1974) 604. (b) J. Burgess und S.F.N. Morton, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1972) 1704.
- 9 A. Davidson, J.A. McCleverty and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1133.
- 10 H. tom Dieck und I.W. Renk, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 92; B. Bruder, H. tom Dieck und D. Leibfritz, unveröffentlicht.
- 11 D. Leibfritz, W. Majunke, H. tom Dieck und Th. Mack, *Chemiedozententagung, Düsseldorf 1975*; *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- 12 K.C. Dewhirst, W. Keim und C. Reilly, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 546; J.M. Jenkins, M.S. Lupin und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)*, (1966) 1787.
- 13 E. Moser und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 157; *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 9.
- 14 C.S. Kraihanzel und P.K. Maples, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5267.
- 15 B.L. Shaw und A.C. Smithies, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 1047.
- 16 S. Sternhell, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 14 (1964) 15.
- 17 A. Pidcock, *Chem. Commun.*, (1968) 92.
- 18 R.G. Goodfellow, *Chem. Commun.*, (1968) 114.