

## IR- UND <sup>1</sup>H-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ZIRKON- UND HAFNIUMALLYLEN

### I. ÜBERGANGSMETALLALLYLE

E.G. HOFFMANN, R. KALLWEIT\*, G. SCHROTH, K. SEEVOGEL, W. STEMPFLE und G. WILKE\*\*

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr (Deutschland)*

(Eingegangen den 12. Mai 1975)

#### Summary

A general scheme, utilizing both energetic and kinetic data, has been derived for the classification of allylmetals. On the basis of IR spectral data, three categories 1-3 may be formulated. These may be subdivided into a and b on the basis of their <sup>1</sup>H NMR spectra and hence 6 different types may be distinguished  $\pi$ -,  $\sigma$ -,  $\pi$ - and  $\sigma$ -dynamic or static.

The spectra of allyl-zirconium and -hafnium compounds ( $MA_4$ ,  $COTMA_2$ ,  $COTMMet_2$ ,  $COTMCrot_2$ , M = Zr, Hf; A = allyl; Met = methylallyl; Crot = crotyl; COT = cyclooctatetraene) are discussed and the compounds classified according to the above scheme.

#### Zusammenfassung

Unter Einbeziehung energetischer bzw. kinetischer Größen wird ein allgemein gültiges System zur Charakterisierung von Metallallylen angegeben. Danach lassen sich Metallallyle anhand ihrer IR-Spektren in drei Kategorien 1-3 einordnen und aufgrund ihrer <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in Unterkategorien a und b aufteilen, so dass sechs verschiedene Typen zu unterscheiden sind:  $\pi$ -,  $\sigma$ -,  $\pi$ - und  $\sigma$ -dynamisch oder statisch.

Die Spektren von Zirkon- und Hafniumallylen ( $MA_4$ ,  $COTMA_2$ ,  $COTMMet_2$ ,  $COTMCrot_2$ , M = Zr, Hf; A = Allyl; Met = Methylallyl; Crot = Crotyl; COT = Cyclooctatetraen) werden diskutiert und die Verbindungen den genannten Kategorien zugeordnet.

\* Teil der Dissertation siehe Ref. 38.

\*\* Wegen der Nennung mehrerer Autoren erscheint diese Arbeit in Vol. 97 statt in Vol. 100.

## Einleitung

Metallallylssysteme bilden sich vielfach bei Reaktionen von 1,3-Dienen mit Übergangsmetallkomplexen in homogener Phase [1]. Die Isolierung als Zwischenprodukte katalytischer Prozesse ist in einigen Fällen gelungen [2]. Eine Beobachtung dieser Art führte uns zur Synthese des ersten "reinen" Metallallyls, des Bis- $\pi$ -allylnickels [3], sowie seines Homologen, des Bis( $\pi$ -methylallyl)nickels [4], das laut Röntgenstrukturanalyse [5] als Sandwich vorliegt. Bald erkannten wir, dass "reine" Metallallyle von den meisten Übergangsmetallen zu erhalten sind, wenn auch deren thermische Stabilität sehr unterschiedlich ist. Wir synthetisierten Verbindungen des Typs  $MA_2$  ( $A = C_3H_5$ ) mit  $M = Ni, Pd, Pt$ ,  $MA_3$  mit  $M = Co, Fe, Cr, V$  und  $MA_4$  mit  $M = Mo, W, Zr, Hf, Th$  [1]. Später kamen von anderer Seite  $RhA_3$  [6] und  $IrA_3$  [7] sowie  $UA_4$  [8] hinzu. Fast alle "reinen" Metallallyle sind hochreaktionsfähig und daher geeignet für die Verwendung als Katalysatoren.

Charakterisiert wurden die Metallallyle u.a. anhand der IR- und NMR-Spektren sowie zum Teil durch Röntgenstrukturanalyse (Ni [5], Rh [9], Cr [10]) und Photoelektronenspektren (Ni, Pd [11]). Die Komplexe des Typs  $MA_2$  von Ni, Pd und Pt erregten als einfachste Sandwich-Komplexe das besondere Interesse der Theoretiker [12]. Versuche zur Korrelation der aus den Photoelektronenspektren gewonnenen Energiewerte mit den aus ab initio-Rechnungen erhaltenen Orbitalenergien führten zunächst zu dem Schluss, dass im Falle dieser Verbindungen das Koopmanns Theorem [13] nicht erfüllt ist [12c, d, 14]. Auf diese Problematik werden wir anhand umfangreicheren Versuchsmaterials in einer späteren Mitteilung eingehen.

An dieser Stelle sollen einige spezielle Fälle aus dem Bereich der Übergangsmetallallyle abgehandelt werden, die aufgrund ihrer besonderen Charakteristika allgemein bei dieser Verbindungsklasse beobachtete Phänomene zu schematisieren erlauben. Vergleichende Untersuchungen über Zirkon- bzw. Hafniumkomplexe als Katalysatoren und die Synthese von Modellspezies lieferten uns die Grundlage zu den folgenden allgemeineren Überlegungen.

### 1. Allgemeines zum $\pi, \sigma$ -Austausch in Metallallylen

Aufgrund der bisherigen Erfahrungen kann man davon ausgehen, dass die meisten Metallallyle strukturdynamische Systeme darstellen, deren Grenzformen je nach den äusseren Bedingungen als  $\pi$ - bzw.  $\sigma$ -Allylssysteme auftreten [15-19],  $\pi$ - und  $\sigma$ -Allylmetallverbindungen lassen sich aufgrund ihrer Schwingungsbanden im IR-Spektrum, besonders im Bereich der C=C-Valenzschwingungen unterscheiden [20-24]. Vor allem in ihren  $^1H$ -NMR-Spektren zeigen sie, soweit die Struktur relativ zur NMR-Zeitskala stabil ist, jeweils ein ganz typisches Spektralmuster, nämlich  $AMNX_2$  für die  $\sigma$ - und  $AM_2X_2$  für die  $\pi$ -Form der unsubstituierten Allylgruppen.

Bekannt ist, dass ein Übergang von  $\pi$ -Allylen in  $\sigma$ -Allyle immer dann zu erwarten ist [16,25-27], wenn ein zusätzlicher Ligand eine der beiden Koordinationsstellen des  $\pi$ -Allylrestes am Zentralatom beansprucht (z.B.  $\pi-C_3H_5 \cdot Mn(CO)_4$  und  $\sigma-C_3H_5Mn(CO)_5$  [21,16] oder  $[\pi-C_3H_5Co(CN)_4]^{2-}$  und  $[\sigma-C_3H_5Co(CN)_5]^{3-}$  [28].

Die sogenannten dynamischen Allyle [1,29], deren Verhalten nach allge-

meiner Auffassung [27,30,31] durch einen schnellen Wechsel zwischen  $\pi$ - und  $\sigma$ -Form (Fig. 1) bestimmt wird, zeigen infolge der aus dem Wechsel resultierenden kernmagnetischen Äquilibrierung der endständigen Allylprotonen ein einfaches  $AX_4$ - $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [1,18,27,28,32,33], das aber keinerlei Zuordnung zu einem zugrundeliegenden  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Typ gestattet.

Für  $\text{ZrA}_4$  konnte ein  $\pi, \sigma$ -Übergang als Mechanismus der Strukturdynamisierung in einer 1973 erschienenen Arbeit mittels einer sorgfältigen Lineshape-Analyse am  $^1\text{H-NMR}$ -Signal des *meso*-Protons in Abhängigkeit von der Temperatur bewiesen werden [32]. Im IR-Spektrum sind dynamische Allyle als solche nicht erkennbar. Sie zeigen Schwingungsbanden, die entweder dem  $\sigma$ - oder dem  $\pi$ -Allyltyp zuzuordnen sind.

Zr-Komplexe, in denen  $\sigma$ - und  $\pi$ -gebundene Allylliganden nebeneinander IR-spektroskopisch nachweisbar sind, wurden von Martin, Lemaire und Jellinek dargestellt [34]. Diese Autoren weisen daraufhin, dass es leider nicht möglich war, die aus den IR-Spektren abgeleiteten Schlüsse auch mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu bestätigen (oder zu widerlegen). Unsere Untersuchungen liefern einen klärenden Beitrag zu dieser Frage, denn in einer Reihe von Zirkon- und Hafniumkomplexen fanden wir Systeme, in denen IR-spektroskopisch der stufenweise Übergang vom  $\pi$ - zum  $\sigma$ -gebundenen Allyltyp nachweisbar und in den Grenzfällen  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch korrelierbar ist, wobei Lösungsmittelcharakter und Temperaturänderung als Variable dienten. Auf die Auswertung der Spektren wird später genauer eingegangen.

In Fig. 1 ist der Ablauf eines  $\pi, \sigma$ -Übergangs (ohne Beteiligung des Lösungsmittels) durch das Energieprofil der Reaktionskoordinate dargestellt, wobei an-

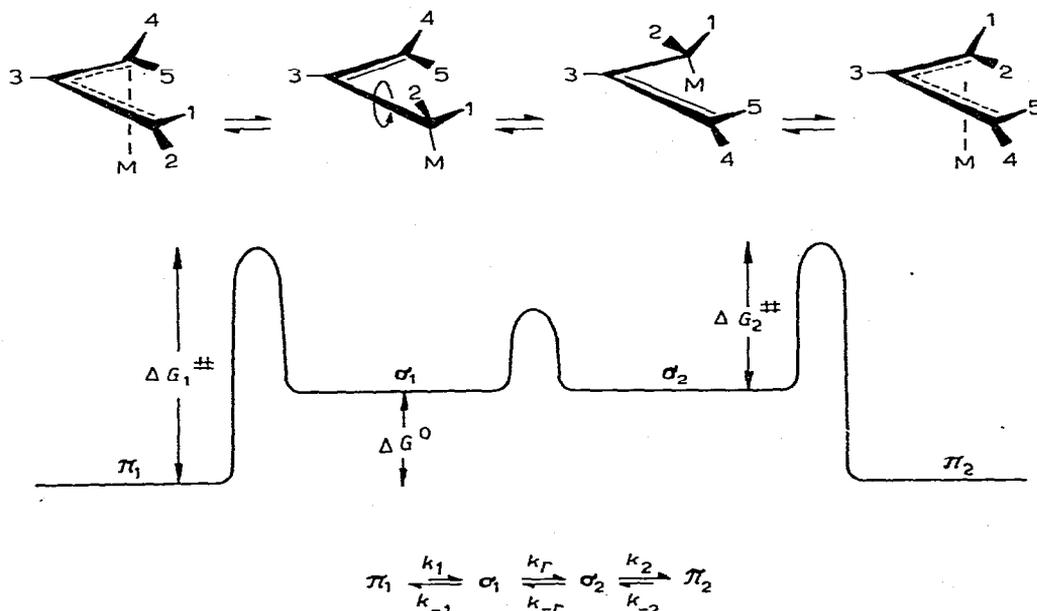


Fig. 1. Energieprofil des  $\pi, \sigma$ -Austausches.

genommen wurde, dass die  $\pi$ -Form stabiler ist als die  $\sigma$ -Form. Der Aktivierungsschritt liegt im Übergang von der *Trihpto*- zur *Monohapto*-Form, d.h. in der Aufhebung der Delokalisierung. Es folgt eine Drehung um die C—C-Einfachbindung und erneute Delokalisierung. Dieser Prozess kann über C(1) oder C(3) ablaufen, so dass schliesslich alle CH<sub>2</sub>-Protonen ihre Plätze wechseln können [30].

Die verschiedenen  $\pi$ - bzw.  $\sigma$ -Formen können natürlich energetisch jeweils nur dann gleich sein, wenn das Allylsystem unsubstituiert oder symmetrisch substituiert und gebunden ist.

In einer Reihe von Fällen liegen Anhaltspunkte über die Grösse der beim Austausch zu überwindenden Aktivierungsschwellen vor. In Abhängigkeit vom Metall, von weiteren Liganden und von den Substituenten an der Allylgruppe sind Werte zwischen 20 und 7 kcal/mol gefunden worden, und zwar in einem Temperaturbereich zwischen etwa  $-160^\circ$  und  $+160^\circ\text{C}$  [24,31,35,36]. Einige Metallallyle jedoch sind über den gesamten Messbereich bis weit unter  $-100^\circ\text{C}$  laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektren dynamisch, also mit  $\Delta G^\ddagger$ -Werten von weniger als 5 kcal/Mol.

Die freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G_1^\ddagger$  und  $\Delta G_2^\ddagger$  (Fig. 1) bestimmen die Geschwindigkeitskonstante  $k$  des Wechsels von der  $\pi$ - in die  $\sigma$ -Form bzw. von der  $\sigma$ - in die  $\pi$ -Form. Für  $k$  gilt nach der Eyring'schen Theorie des Übergangszustandes:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{a})$$

oder nach Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{b})$$

( $k_B$  = Boltzmann-Konstante;  $h$  = Planck'sches Wirkungsquantum;  $R$  = allgemeine Gaskonstante;  $T$  = absolute Temperatur,  $\Delta S^\ddagger$  = Aktivierungsentropie,  $\Delta H^\ddagger = E_a - RT$  = Aktivierungsenthalpie,  $E_a$  = Aktivierungsenergie,  $A$  = Frequenzfaktor).

Die Differenz der freien Aktivierungsenthalpien, die gleich der Differenz der freien Enthalpien der Grundzustände ist, bestimmt andererseits die Lage des Gleichgewichts zwischen  $\pi$ - und  $\sigma$ -Allylform:

$$\Delta G^0 = \Delta G_1^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger = -RT \ln k, \text{ mit } k = C_\sigma / C_\pi \quad (\text{c})$$

( $k$  = Gleichgewichtskonstante;  $C_\sigma, C_\pi$  = Konzentration der  $\sigma$ -,  $\pi$ -Form)

Anhaltspunkte über die Gleichgewichtslage zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Allylform liefert die IR-Spektroskopie. Der Wechsel zwischen den Allylformen beeinflusst das IR-Spektrum nicht, weil die zugehörige Austauschfrequenz um viele Grössenordnungen kleiner ist als die Schwingungsfrequenzen der Allyle. Spektroskopisch nachweisbar ist das gleichzeitige Auftreten ineinander überführbarer Strukturen, jedoch nur dann, wenn sie in vergleichbaren Konzentrationen vorliegen. Wird z.B. die Grenze des sicheren Nachweises einer Struktur bei 10% angesetzt, was in unserem Fall etwa zutreffen sollte, dann ist nach Gl. c die gleichzeitige Nach-

weisbarkeit beider Allylstrukturen bei Raumtemperatur nur möglich, wenn  $\Delta G_0 < 1.5$  kcal/Mol (d) ist.

Wie eingangs erwähnt, werden bei später zu diskutierenden Zr- und Hf-Allylverbindungen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Strukturen IR-spektroskopisch gleichzeitig beobachtet, d.h. diese Systeme erfüllen offenbar die Bedingung d. Die Intensitäten der IR-Banden können allerdings, wie noch genauer ausgeführt wird, nur qualitativ zur groben Schätzung für die Population der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Form genutzt werden.

Die aufgrund ihrer  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren als dynamisch charakterisierten Allylsysteme unterliegen, wie bereits erwähnt, einem schnellen Wechsel zwischen  $\pi$ - und  $\sigma$ -Form (Fig. 1). Ist die Geschwindigkeit des Platztausches der Protonen gross gegen den Unterschied der Signallagen dieser Protonen in Frequenzeinheiten  $\Delta\nu$ , dann sind die Signale ununterscheidbar und verschmolzen. Erst bei langsamem Austausch im Sinne der  $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala mit einer Geschwindigkeitskonstante  $k < \pi\Delta\nu/\sqrt{2}$  erkennt man eine Signalaufspaltung für die unterschiedlichen *syn*- und *anti*-Positionen der Protonen 1 und 2 bzw. 4 und 5. Um  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zwei getrennte Signale erfassen zu können, muss erfahrungsgemäss für Allylsysteme die Austauschrate weit unterhalb von 100 pro Sekunde liegen.

Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren sollte also gestatten, die für den  $\pi, \sigma$ -Übergang massgebenden Schwellen des chemischen Potentials  $\Delta G^\ddagger$  zu bestimmen oder doch einzugrenzen, entweder in Verbindung mit Gl. a aus der sogenannten Koaleszenztemperatur  $T_C$ , für die nach Gutowsky [37] (jeweils gleiche Populationen in den austauschenden Plätzen vorausgesetzt)  $k(T_C) = \pi\Delta\nu/\sqrt{2}$  ist, oder aus einer vollständigen Linienformanalyse der betroffenen Signale über einen Temperaturbereich des mässig schnellen Austausches.

Der Zusammenhang zwischen thermodynamischen und kinetischen Parametern der Allylkomplexe einerseits und dem Typ ihrer NMR- und IR-Erwartungsspektren andererseits, wie er sich aus den vorangehenden Betrachtungen ergibt, lässt sich, wie in Tabelle 1 dargestellt, zusammenfassen.

Folgende Komplexe [38] sollen aufgrund ihrer IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren anhand dieses Schemas diskutiert und eingeordnet werden:

- (a)  $\text{ZrA}_4$  und  $\text{HfA}_4$  (Ia und Ib)  
 (b)  $\text{COTZrA}_2$  und  $\text{COTHfA}_2$  (IIa und IIb)

TABELLE 1  
 KATEGORIEN FÜR DIE EINORDNUNG VON METALLALLYLEN

		NMR-Spektrentyp	IR-Spektrentyp	Kategorie
$\Delta G_1^\ddagger \gg \Delta G_2^\ddagger$	$k \gg \pi\Delta\nu/\sqrt{2}$	$\text{AX}_4$ , dyn. Allyl	$\pi$ -Allylbanden	1a, $\pi$ -dynamisch 1b, $\pi$ -statisch
	$k \ll \pi\Delta\nu/\sqrt{2}$	$\text{AM}_2\text{X}_2$ , $\pi$ -Allyl		
$\Delta G_1^\ddagger \ll \Delta G_2^\ddagger$	$k \gg \pi\Delta\nu/\sqrt{2}$	$\text{AX}_4$ , dyn. Allyl	$\sigma$ -Allylbanden	2a, $\sigma$ -dynamisch 2b, $\sigma$ -statisch
	$k \ll \pi\Delta\nu/\sqrt{2}$	$\text{AMNX}_2$ , $\sigma$ -Allyl		
$\Delta G_1^\ddagger \approx \Delta G_2^\ddagger$	$k \gg \pi\Delta\nu/\sqrt{2}$	$\text{AX}_4$ , dyn. Allyl	$\sigma$ - und $\pi$ -Allylbanden	3a, $\sigma$ - und $\pi$ -dynamisch 3b, $\sigma$ - und $\pi$ -statisch
	$k \ll \pi\Delta\nu/\sqrt{2}$	$\sigma$ -Allyl + $\pi$ -Allyl		

(c) COTZrMet<sub>2</sub> und COTHfMet<sub>2</sub> (IIIa und IIIb)

(d) COTZrCrot<sub>2</sub> und COTHfCrot<sub>2</sub> (IVa und IVb)

(COT = Cyclooctatetraen, A = Allyl, Met = 2-Methylallyl, Crot = Crotyl)

Zunächst werden die aus den Spektren ableitbaren Gesetzmässigkeiten behandelt (Abschn. 2) und anschliessend erfolgt die Korrelation der IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten (Abschn. 3).

## 2. IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Zr- und Hf-Allyle

### 2.1. IR-Spektren. Allgemeine Gesetzmässigkeiten

Untersuchungen an  $\pi$ -Allylverbindungen des Ni, Pd, Rh und Ir haben ergeben, dass zwischen den inneren Schwingungen der einzelnen Allylgruppen in diesen Komplexen keine beobachtbare Kopplung auftritt [39]. Dies wird auch für die hier untersuchten Zr- und Hf-Allyle bestätigt. Die Spektren von Komplexen mit verschiedenartig gebundenen Allylgruppen setzen sich demnach additiv aus den Banden der inneren Schwingungen aller Allylgruppen zusammen. Bei den zu diskutierenden Komplexen mit komplizierten Spektren haben sich zum Nachweis von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Allylstrukturen die Banden im Bereich 1500-1650 cm<sup>-1</sup> als besonders geeignet erwiesen, so dass die IR-spektroskopischen Aussagen im wesentlichen auf diese Banden gestützt werden. Dabei dürfte die der  $\pi$ -Struktur zuzurechnende Absorption, die bei den von uns vermessenen Metallallylkomplexen etwa im Bereich 1500-1550 cm<sup>-1</sup> liegt\*, keiner charakteristischen Schwingung im eigentlichen Sinn entsprechen. Die zugeordnete Normalschwingung sollte näherungsweise als asymmetrische C—C—C-Valenzschwingung in Kopplung mit den Deformationsschwingungen beider CH<sub>2</sub>-Gruppen beschreibbar sein.

Die Wellenzahlen der für die  $\pi$ - bzw.  $\sigma$ -Strukturen charakteristischen Banden variieren innerhalb der Reihe der vermessenen Komplexe um ca. 50 cm<sup>-1</sup>. Da jedoch schwingungsdynamisch bedingte Frequenzverschiebungen bei Substitution der Allylliganden wesentlich sind, sind Rückschlüsse auf Bindungsverhältnisse beim Vergleich der Wellenzahlen von Allyl-, Methylallyl- und Crotylmetallkomplexen vermutlich nicht ohne weiteres möglich.

Die Ermittlung der Gleichgewichtskonstante für das Konzentrationsverhältnis von  $\sigma$ - zu  $\pi$ -Struktur aus den Intensitäten der IR-Banden ist nicht möglich, weil die genauen Extinktionskoeffizienten unbekannt sind. Theoretische Abschätzungen des Verhältnisses der Koeffizienten sind ebenfalls sehr problematisch, weil, wie schon erwähnt, den Indikatorbanden der  $\sigma$ - und der  $\pi$ -Struktur unterschiedliche Schwingungsformen zugrunde liegen und ausserdem veränderte Ladungsverteilungen in den beiden Fällen Unterschiede im Übergangsmoment der Schwingungen bewirken.

Es zeigt sich jedoch, dass die Maximumextinktionskoeffizienten entsprechender Ligandschwingungen bei COTZrMet<sub>2</sub> und COTHfMet<sub>2</sub> ( $\sigma$ -Struktur) einerseits und bei ZrA<sub>4</sub> ( $\pi$ -Struktur) andererseits bezogen auf den einzelnen Liganden sich um weniger als einen Faktor 2 unterscheiden ( $1 < E_{\sigma}/E_{\pi} < 2$ ). Wenn auch

\* Der gleiche Wellenzahlbereich wird auch für  $\pi$ -Allylschwingungen anderer Übergangsmetallkomplexe [34] angegeben.

die Übertragbarkeit der Koeffizienten von einer Verbindung auf die andere problematisch ist, so erscheinen Abweichungen bei allen zur Diskussion stehenden Koeffizienten um mehr als 100 Prozent doch als unwahrscheinlich. Unter Berücksichtigung dieser eingegrenzten Unsicherheit können daher die Bandenintensitäten zu Aussagen über die Bevorzugung einzelner Bindungsstrukturen herangezogen werden.

## 2.2. IR-Spektren von $ZrA_4$ und $HfA_4$

Als erstes wird am Beispiel der Komplexe  $ZrA_4$  (Ia) und  $HfA_4$  (Ib) der IR-spektroskopische Nachweis für das Vorliegen von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Allylstrukturen geführt. Tabelle 2 gibt die wesentlichen Banden beider Komplexe und zum Vergleich auch die Banden des  $NiA_2$  wieder.

Das IR-Spektrum des  $ZrA_4$  weist gegenüber dem Spektrum des  $NiA_2$  deutliche Bandenverschiebungen, aber keine Erhöhung der Bandenzahl auf. In den veränderten Bandenlagen zeigt sich der Einfluss des Metalls auf die Bindungsverhältnisse im Komplex. Die etwa gleiche Bandenzahl andererseits rechtfertigt die Annahme, dass auch in Tetraallylverbindungen die Allylgruppen als schwingungsdynamisch separate Einheiten anzusehen sind. Die im Vergleich zum  $ZrA_4$  erhöhte Bandenzahl beim  $HfA_4$  spricht somit für die Anwesenheit verschiedener Allylstrukturen. Ein Teil der Banden wird in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Banden des  $ZrA_4$  gefunden und kann der  $\pi$ -Allylstruktur zugeord-

TABELLE 2

WELLENZAHLEN ( $cm^{-1}$ ) DER WESENTLICHEN IR-BANDEN VON  $NiA_2$  [40],  $ZrA_4$  UND  $HfA_4$  AUS MESSUNGEN IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN <sup>a</sup> (Sehr schwache Absorptionen werden in der vorliegenden Aufstellung nicht berücksichtigt)

$NiA_2$	$ZrA_4$	$HfA_4$	Zuordnung <sup>c</sup>
1756 (S) 1752 (Cp) <sup>b</sup>			
1695 (S) 1692 (Cp) <sup>b</sup>			
1495 (S) 1490 (Cp)	1518 (B, CH)	1600 (B, THF)	$\sigma$
1456 (S)		1525 (B, THF)	$\pi$
1385 (S)		1450 (B)	
1213 (S) 1209 (Cp)	1241 (B) 1235 (CH)	1385 (B) 1380 (THF)	$\pi$
		1245 (B) 1240 (THF)	
		1215 Schulter (B)	
		1180 (B, THF)	$\sigma$
1012 (S) 1009 (Cp)	1010 (B, CH)	1010 (B) 1005 (THF)	$\pi$
978 (S) 975 (Cp)		980 Schulter (THF)	
		925 (B)	$\sigma$
870 (S) 866 (Cp)	~825 (B, CH)	845 (B) 830 (THF)	
	790 Schulter (B, CH)	800 Schulter (B)	
760 (S, Cp)			
693 (S, Cp)		650 (T)	
	605 (B, CH)	600 (B, THF)	$\pi$
483 (Cp)			

<sup>a</sup> In Substanz (S), Benzol (B), Cyclopentan (Cp), Cyclohexan (CH), Tetrahydrofuran (THF),  $NiA_2$  in Cp bei  $-40^\circ C$ . <sup>b</sup> Ober- bzw. Kombinationsschwingungen, die im  $NiA_2$  im Gegensatz zu den anderen Komplexen besonders intensiv sind. <sup>c</sup> Zuordnung der Banden zu  $\sigma$ - und  $\pi$ -Strukturen aufgrund des Spektrenvergleichs.

net werden\*. Die zusätzlich auftretenden Banden können als Absorptionen einer  $\sigma$ -Allylstruktur gedeutet werden. Als charakteristisch unterscheidbar von den Absorptionen der  $\pi$ -Allylgruppe ist vor allem die Bande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$ , die als C=C-Valenzschwingung einer im Vergleich zur  $\pi$ -Allylstruktur weitgehend lokalisierten Doppelbindung angesehen werden kann, obgleich sie gegenüber den C=C-Valenzschwingungen der reinen Olefine deutlich langwellig verschoben ist, was offensichtlich dem Einfluss des Metallatoms zuzuschreiben ist (C=C-Valenzschwingungen von  $\sigma$ -gebundenen Allylliganden werden im Bereich von etwa  $1630\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$  gefunden\*\*). Die Absorption des  $\text{HfA}_4$  bei  $925\text{ cm}^{-1}$  kann der C-H-Wagging-Schwingung einer Vinylgruppe zugeordnet werden und damit als weiterer Hinweis auf ein  $\sigma$ -Allylsystem gelten.

### 2.3. IR-Spektren von COT-Metallallylen

Die Interpretation der IR-Spektren der Allylkomplexe wird erschwert, wenn die Bandenzahl durch weitere Liganden neben den Allylgruppen wie z.B. COT, bzw. durch die Substitution der Allylgruppen (Methylallyl, Crotyl) erhöht wird. Es gelingt aber in der Regel, durch Spektrenvergleiche Zuordnungen zwischen Banden und Liganden zu treffen und damit auch den Bindungstyp der Allylgruppe IR-spektroskopisch nachzuweisen. Das planare COT-Dianion zeigt im Wellenzahlenbereich  $2000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  nur drei stärkere Banden [41], die sich, gestützt auf Spektren ähnlicher COT-Komplexe [38a], eindeutig zuordnen lassen.

COTZrA<sub>2</sub> (IIa) und COTHfA<sub>2</sub> (IIb) zeigen Spektren, die sowohl vom Lösungsmittel als auch vom Aggregatzustand (z.B. fest) abhängig sind und  $\sigma$ - und/oder  $\pi$ -Banden aufweisen (s. Tabelle 4).

In Tabelle 3 sind die Wellenzahlen der wesentlichen Banden des COTZr-

TABELLE 3

WELLENZAHLEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) DER STARKEN UND MITTELSTARKEN IR-BANDEN EINIGER METALL-2-METHYLALLYLVERBINDUNGEN IN BENZOL-LÖSUNG OHNE BERÜCKSICHTIGUNG DER ABSORPTIONSBEREICHE DES BENZOLS

Ni- $\pi$ -Met <sub>2</sub>	COTZrMet <sub>2</sub>	COTHfMet <sub>2</sub>	COTK <sub>2</sub> [25]	Zuordnung
1742				} $\pi$ -Met (Obertöne)
1672				
	1593	1602		$\sigma$ -Met
1430-1450	1430-1450	1430-1450	1431	$\pi$ , $\sigma$ , COT
	1375	1370		$\pi$ , $\sigma$ , (CH <sub>3</sub> )
1340 } 1320 }	1320	1320		
	1270	1270		$\sigma$ -Met
1018				$\pi$ -Met
	960	965		$\sigma$ -Met
	905	905	880	COT
860 } 832 }				$\pi$ -Met
	820	820		$\sigma$ -Met
760	760	760		
	720	725	684	COT

\* Schwingungszuordnung [22,39].

\*\* Zn- $\sigma$ -A<sub>2</sub> (THF):  $1600\text{ cm}^{-1}$  [40]; Mg- $\sigma$ -A<sub>2</sub> (Äther):  $1575\text{ cm}^{-1}$  [40];  $\sigma$ -AMn(CO)<sub>5</sub>:  $1620\text{ cm}^{-1}$  [16];  $[\sigma\text{-ACo(CN)}_5]^{3-}$ :  $1609\text{ cm}^{-1}$  [28].

TABELLE 4

## ZUSAMMENFASSUNG DER IR-SPEKTROSKOPISCHEN DATEN

Komplex	Lösungsmittel	Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ )		Bevorzugte Struktur	Spektrenausschnitt <sup>a</sup>
		" $\sigma$ "-Bande	" $\pi$ "-Bande		
ZrA <sub>4</sub>	Benzol		1518	$\pi$	A1
	THF		1520		A2
HfA <sub>4</sub>	Benzol	1600	1525	$\pi, \sigma$	B1
	THF	1600	1525	$\pi, \sigma$	B2
COTZrA <sub>2</sub>	Benzol	1590	1518	$\pi, (\sigma)$	C1
	THF	1590	1515	$\pi, \sigma$	C2
	CHCl <sub>3</sub>	1585	1515	$\pi$	
	Benzol, fest ( $-80^\circ\text{C}$ )		1508	$\pi$	C3
	KBr		1510	$\pi$	
COTHfA <sub>2</sub>	Benzol	1595	1500	$\sigma, (\pi)$	D1
	CHCl <sub>3</sub>	1595	1500	$\sigma, \pi$	
	THF	1595	~1500	$\sigma$	D2
	Benzol, fest ( $-80^\circ\text{C}$ )	1592	1498	$\sigma, \pi$	D3
	KBr	1590	1495	$\sigma, \pi$	
COTZrMet <sub>2</sub>	Benzol	1593		$\sigma$	E1
	THF	1593		$\sigma$	
COTHfMet <sub>2</sub>	Benzol	1602		$\sigma$	F1
	THF	1600		$\sigma$	
COTZrCrot <sub>2</sub>	Benzol		1558	$\pi$	G1
	THF	1632/1614	1560	$\pi, (\sigma)$	G2
COTHfCrot <sub>2</sub>	Benzol	1635/1618	1540	$\pi, \sigma$	H1
	THF	1636/1620		$\sigma$	H2

<sup>a</sup> Siehe Fig. 2.

Met<sub>2</sub> und des COTHfMet<sub>2</sub> den Wellenzahlen des Ni- $\pi$ -Met<sub>2</sub> gegenübergestellt.

Die  $\pi$ -gebundene 2-Methylallylgruppe im Ni-Komplex zeigt keine nennenswerte Bande im C-C-Doppelbindungsbereich oberhalb von  $1450\text{ cm}^{-1}$ \*. Sie ist aber durch eine charakteristische Bande im Bereich  $1000\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ , die der symmetrischen C-C-C-Valenzschwingung zugeordnet wird [22,39], ausgewiesen. Bei den aufgeführten Zr- und Hf-Komplexen fehlt diese Absorption, andererseits weisen sie aber die für eine  $\sigma$ -Struktur typische C-C-Valenzbande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  auf.

Bemerkenswert ist, dass die der  $\pi$ -Struktur zuzuordnende Bande bei den Zr- und Hf-Komplexen im Vergleich zur Ni- $\pi$ -Crot<sub>2</sub> (" $\pi$ "-Bande:  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) um ca.  $50\text{ cm}^{-1}$  kurzweilig verschoben ist. Die hier untersuchten Metallcrotylverbindungen mit  $\sigma$ -Struktur zeigen ein Bandendublett um  $1625\text{ cm}^{-1}$ \*\* . Die Ursache für die Aufspaltung ist vermutlich die Ausbildung von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen. Die aus den IR-Spektren ableitbaren Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

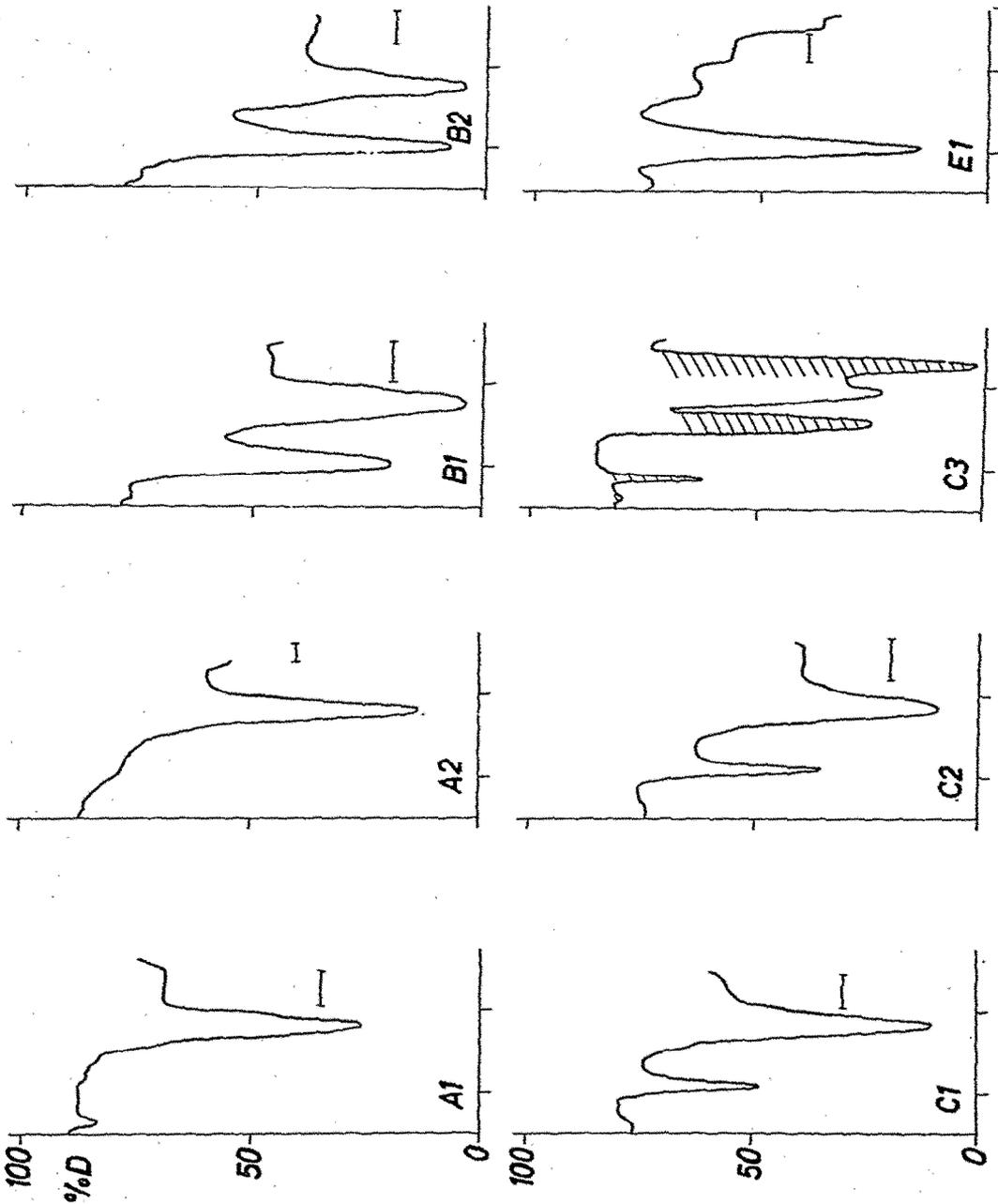
#### 2.4. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe Ia-IVb

Alle <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen Ia bis IVb zeigen bei Normaltemperatur ( $35^\circ\text{C}$ ) dynamisches Verhalten der Allylgruppen (z.B. Ia, Ib und IIa,

(Fortsetzung s. S. 194)

\* Für Cp<sub>2</sub>ZrMet<sub>2</sub> wurde eine Bande bei  $1520\text{ cm}^{-1}$  der  $\pi$ -Struktur zugeordnet [39].

\*\* Für Zn- $\sigma$ -Crot<sub>2</sub> wurde eine Bande bei  $1635\text{ cm}^{-1}$  gefunden [23b].



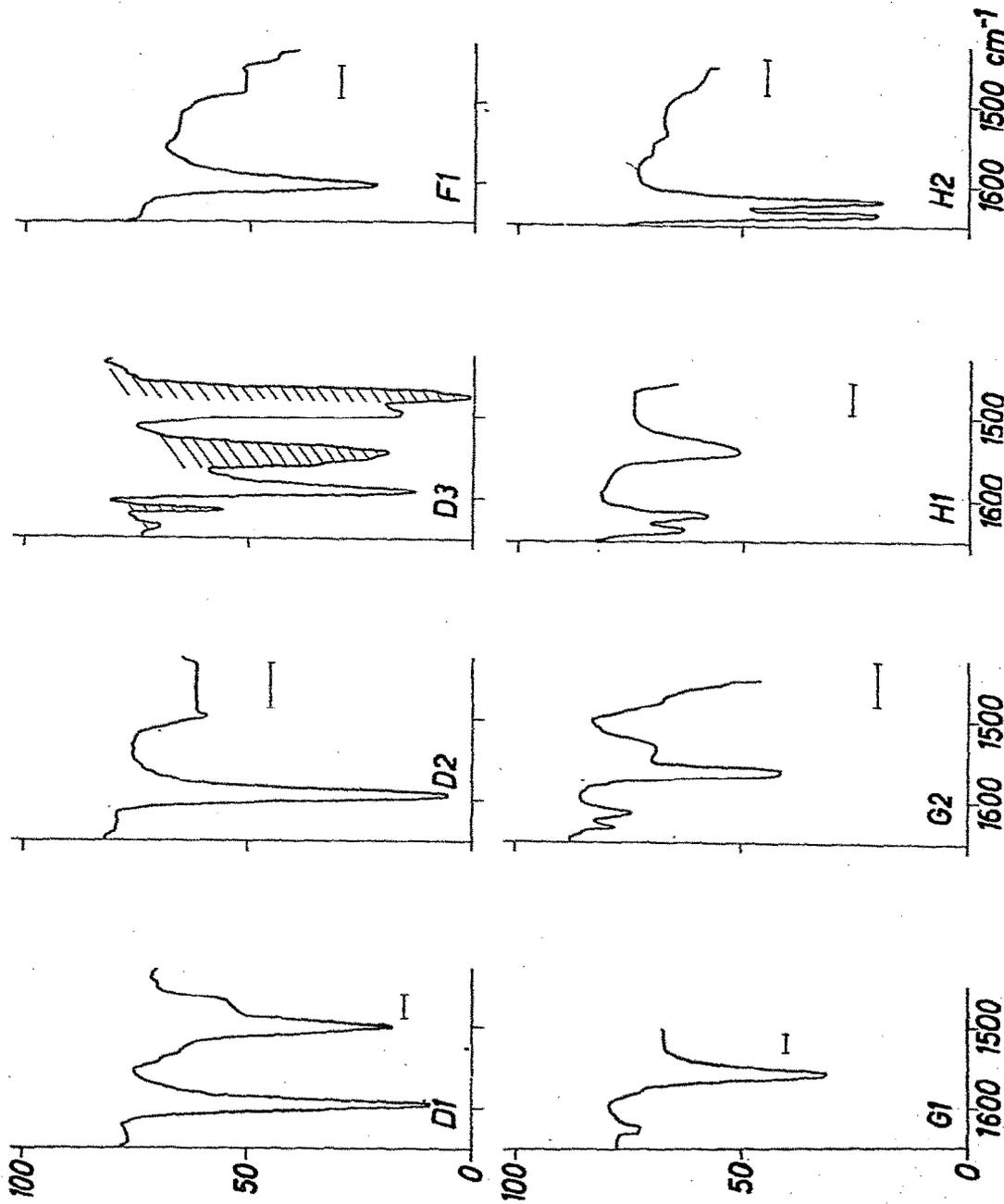


Fig. 2. IR-Spektrenauschnitte von (A1)  $ZrA_4$  in Benzol; (A2)  $ZrA_4$  in THF; (B1)  $HfA_4$  in Benzol; (B2)  $HfA_4$  in THF; (C1)  $COTZrA_2$  in Benzol; (C2)  $COTZrA_2$  in THF; (C3)  $COTZrA_2$  fest in Benzol,  $-80^\circ C$ ; (D1)  $COTHfA_2$  in Benzol; (D2)  $COTHfA_2$  in THF; (D3)  $COTHfA_2$  fest in Benzol,  $-80^\circ C$ ; (E1)  $COTZnMet_2$  in Benzol; (F1)  $COTHMet_2$  in Benzol; (G1)  $COTZrCro_2$  in Benzol; (G2)  $COTZrCro_2$  in THF; (H1)  $COTHfCro_2$  in Benzol; (H2)  $COTHfCro_2$  in THF. Spektralbereiche, die infolge der Kompensation starker Lösungsmitteleabsorption keine Information liefern, sind durch  $\text{---}$  gekennzeichnet. Schraffierte Bandenflächen bedeuten nicht kompensiertes Lösungsmittel.

Iib, Spektraltyp  $AX_4$ ). Dies bedeutet aber nicht, wie früher zunächst angenommen, dass dieser bei Metallallylen am AMgBr erstmalig festgestellte Spektraltyp  $AX_4$  [33] zwangsläufig für eine in schnellem Konstitutionswechsel befindliche  $\sigma$ -Struktur [v.a. 25] beweisend ist, da es inzwischen gelungen ist, durch Temperaturniedrigung eine Reihe von Allylkomplexen vom  $AX_4$ -Typ entweder  $\sigma$ -Strukturen ( $AMNX_2$ -Muster)\* oder  $\pi$ -Strukturen ( $AM_2X_2$ -Muster) zuzuordnen.

Bei einigen der Verbindungen Ia bis IVb lässt sich der Austausch durch Temperaturniedrigung einfrieren und der ihnen zugrunde liegende Allyltyp sichtbar machen. In diesen Fällen wird die Aktivierungsenergie des Austausches über eine Linienformanalyse ermittelt.

Die aus Koaleszenztemperaturen  $T_C$  bestimmten  $\Delta G_C^\ddagger$ -Werte der freien Enthalpie lassen sich nur dann zu vernünftigen Vergleichen heranziehen, wenn der in ihnen enthaltene Entropieanteil verschwindet oder für eine Verbindungsklasse konstant bleibt, was hier nicht ohne weiteres zu erwarten ist. Ausserdem lassen sich Koaleszenztemperaturen nur in den Fällen einigermaßen sicher feststellen, in denen der Austausch zwischen relativ eng benachbarten Signalen ( $\Delta\nu$  klein) erfolgt. Wie Fig. 5 veranschaulicht, kann für grosse chemische Verschiebungen ein Koaleszenzsignal nahezu im Untergrund untergehen, da, gleiche Population vorausgesetzt, bei  $T_C$  die Halbwertsbreite des Signals gleich der chemischen Verschiebungsdifferenz  $\Delta\nu$  wird [42].

Die Linienformanalyse ist mit folgenden Unsicherheiten behaftet, die vor allem systematischer Natur sind:

(a) Die Genauigkeit, mit der  $\Delta\nu$  als Shiftdifferenz der austauschenden Plätze bestimmt werden kann, hängt davon ab, ob man ausreichend tiefe Temperaturen zur vollständigen Einfrierung des Austausches erreichen kann.

(b) Die in die Berechnung nach (a) eingehende extrapolierte Shiftdifferenz  $\Delta\nu$  kann im untersuchten Bereich temperaturabhängig sein, wobei auch die Wahl des Lösungsmittels eine Rolle spielt.

(c) Die Linienbreite der Signale bei fehlendem Austausch ist oft schwer abzuschätzen. (In unserem Fall wurde mit 4-6 Hz Halbwertsbreite gerechnet.)

(d) Die Genauigkeit der Temperaturmessung ist beschränkt; sie wirkt sich vor allem auf den entropiebestimmten Frequenzfaktor  $A$  (Gl. 1.2.b.) aus.

Wir haben die Lineshape-Methode nach dem Hahn—Maxwell—McConnell-Ansatz in der Matrixformulierung von Binsch [43] programmiert, d.h. die vorhandenen Spin—Spin-Kopplungen vernachlässigt.

Der dadurch bedingte Fehler ist nicht bedeutend, so lange die Kopplungen klein sind gegenüber den chemischen Verschiebungen, insbesondere, wenn die Kopplungen in den untersuchten Linien nicht von gegenseitiger Wechselwirkung, sondern von einem dritten Kern (*meso*-Proton) herrühren [42].

Die Berechnung der in der  $\pi$ -Allylstruktur vorhandenen beiden Dubletts erfolgte unter der Annahme eines 4-Platz-Austausches und ergab mit entsprechend gleichen Geschwindigkeitskonstanten und Populationen keinen bemerkenswerten Unterschied gegenüber einen 2-Platz-Austausch. Eine letzte Anpassung brachte die Einbeziehung auch von  $\Delta\nu$  in die Parametervariation. Letzteres erschien vor allem dann wichtig, wenn das Austauschgleichgewicht nicht bis zur vollständigen

\* 1963 gelang es erstmalig am  $ZnA_2$  ein dynamisches Allyl bei  $-100^\circ C$  als  $\sigma$ -Struktur zu erkennen (E.G. Hoffmann, unveröffentlicht, vgl. [1]).

TABELLE 5

ZUSAMMENFASSUNG DER <sup>1</sup>H-NMR-SPEKTROSKOPISCHEN DATEN

Verbindung	Lösungs- mittel <sup>a</sup>	Temp. (°C)	τ <sub>1</sub>	τ <sub>2</sub>	τ <sub>4</sub>	τ <sub>5</sub>	τ(COT)	J <sub>23</sub>	J <sub>13</sub>	J <sub>34,35</sub>	Typ	Kat.
Ia ZrA <sub>4</sub>	Tol	0	5.08	7.47					12.6		AX <sub>4</sub>	1a
		-80	6.16	6.90		8.22			15.5		AM <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	1b
	THF	0 <sup>c</sup>	4.65	7.27				9.0	12.6		AX <sub>4</sub>	1a
Ib HfA <sub>4</sub>	Tol	-80	4.64	6.66		8.04		9.0	15.5		AM <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	1b
		+35	4.40	7.17					12.2		AX <sub>4</sub>	3a
	THF	-80	5.04	7.51					12.5		AX <sub>4</sub>	3a
		0	4.27	7.12					11.8		AX <sub>4</sub>	3a
IIa COT·ZrA <sub>2</sub>	Tol	-80	4.26	7.08					11.5		AX <sub>4</sub>	3a
		+35	3.54	7.46		4.32			12.4		AX <sub>4</sub>	3a
	THF	-80	3.32	7.52		4.56			12.5		AX <sub>4</sub>	3a
		0	3.24	7.50		3.89			12.3		AX <sub>4</sub>	3a
	Tol	-80	3.89	7.53		3.90			12.2		AX <sub>4</sub>	3a
IIb COT·HfA <sub>2</sub>	THF	+35	3.86	7.68					12.1		AX <sub>4</sub>	3a
		-80	3.70	7.53		4.01			12.2		AX <sub>4</sub>	3a
	Tol	-90	3.84	7.78		3.51			11.3		AX <sub>4</sub>	2b
IIIa COT·ZrMet <sub>2</sub>	Tol	+35	8.13 <sup>b</sup>	5.98 <sup>e</sup>		9.61 <sup>e</sup>					AMNX <sub>2</sub>	2b
		-80	8.11	7.54 <sup>e</sup>							X <sub>4</sub> (Z <sub>3</sub> )	2a
	THF	+35	8.06	7.44 <sup>e</sup>							X <sub>4</sub> (Z <sub>3</sub> )	2a
		-90	8.09	7.65 <sup>e</sup>		3.56					X <sub>4</sub> (Z <sub>3</sub> )	2a→b
	Tol	0	8.12	7.66 <sup>e</sup>							X <sub>4</sub> (Z <sub>3</sub> )	2a→b
IIIb COT·HfMet <sub>2</sub>	THF	-70	8.14	7.71							X <sub>4</sub> (Z <sub>3</sub> )	2a→b
		+10	8.15	7.67 <sup>e</sup>		4.02					X <sub>4</sub> (Z <sub>3</sub> )	2a→b
	Tol	-90	8.23	7.83		3.54					X <sub>4</sub> (Z <sub>3</sub> )	2a→b
IVa COT·ZrCrot <sub>2</sub>	Tol	+35	5.70	6.03 <sup>e</sup>		9.63 <sup>e</sup>					MNX <sub>2</sub> (Z <sub>3</sub> )	2b
		-70	4.2	8.35 <sup>b</sup>		8.53			15.0	11.0	AMX <sub>2</sub> (Z <sub>3</sub> )	1a
	THF	+20	3.96	8.37 <sup>b</sup>		8.58			15.0	11.0	AMX <sub>2</sub> (Z <sub>3</sub> )	1a
		-70	4.0	8.24 <sup>b</sup>		8.80			14.5	10.5	AMX <sub>2</sub> (Z <sub>3</sub> )	3a
	Tol	+35	4.18	8.22 <sup>b</sup>		8.93			14.5	10.5	AMX <sub>2</sub> (Z <sub>3</sub> )	3a
IVb COT·HfCrot <sub>2</sub>	THF	0	4.21	8.22 <sup>b</sup>		8.99			13.5	10.5	AMX <sub>2</sub> (Z <sub>3</sub> )	3a→b
		-75	4.24 <sup>e</sup>	8.24 <sup>b</sup>		8.99			13.5	10.5	AMX <sub>2</sub> (Z <sub>3</sub> )	3a→b
	THF	0	4.24	8.24 <sup>b</sup>		9.60			12.5	8.5	AMX <sub>2</sub> (Z <sub>3</sub> )	2a
		-75	4.24 <sup>e</sup>	8.17 <sup>b</sup>		9.76 <sup>e</sup>					AMX <sub>2</sub> (Z <sub>3</sub> )	2b

<sup>a</sup> Tol = Toluol-d<sub>6</sub>, THF = Tetrahydrofuran-d<sub>8</sub>. <sup>b</sup> Die Werte in ( ) gelten für CH<sub>3</sub>-Signallagen. <sup>c</sup> Dublett mit Kopplung 6.5 Hz. <sup>d</sup> Das Spektrum zeigt allgemein breite sowie zusätzliche Signale. <sup>e</sup> Verbreiterte Signale.

Auflösung der Multipletts eingefroren werden konnte (Fig. 4). Die Korrekturen sind jedoch gering, da sich die Linienlagen bei sehr langsamem Austausch und besonders bei grossem  $\Delta\nu$  nur noch wenig mit der Temperatur ändern.

Das zur Zeit vorliegende Messmaterial reicht allerdings noch nicht aus, um die unter (a) bis (d) genannten Möglichkeiten der Verfälschung sicher genug auszuschalten. Es wurde deshalb auf die Angabe von Entropiewerten und Frequenzfaktoren verzichtet.

Die mit Hilfe einer PDP-10 Rechenanlage für den Bereich mittlerer Austauschgeschwindigkeiten simulierten Spektren der endständigen Allylprotonen wurden nach Normierung mittels eines Plotterprogramms auf den Massstab der gemessenen Spektren\* ausgeschrieben und die Geschwindigkeitskonstante  $k$  solange variiert, bis Deckung erreicht wurde.

Vermessen wurden ca. 15%ige Toluol- $d_8$ - oder Tetrahydrofuran- $d_8$ -Lösungen. Toluol dürfte auf die Komplexbildung praktisch keinen Einfluss haben; es ist zwar chemisch inert, ruft aber spektroskopisch nicht unbeträchtliche temperaturabhängige Solventshifts (vgl. Tab. 5) hervor. Tetrahydrofuran ist als mittelstarker  $n$ -Donor bekannt und unter Umständen in der Lage, unmittelbar die Koordinationssphäre, insbesondere der kryptoionischen COT-Komplexe zu beeinflussen. In Tabelle 5 sind die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten der Verbindungen Ia bis IVb zusammengefasst.

### 3. Diskussion. Korrelation der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten

#### 3.1. $\text{ZrA}_4$ (Ia) und $\text{HfA}_4$ (Ib)

Die IR-Spektren des  $\text{ZrA}_4$  in Benzol und THF zeigen nur eine einzige Bande bei ca.  $1520\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 2, A1, A2), d.h. nur die Absorption eines  $\pi$ -gebundenen Allylsystems. Der Wechsel des Lösungsmittels hat kaum einen Einfluss auf die Allylstruktur, d.h. auf die Energiedifferenz zwischen der  $\pi$ - und der  $\sigma$ -Form, von denen nur die  $\pi$ -Form nachweisbar ist.

Dementsprechend ergeben sich aus der Linienformanalyse (vgl. Fig. 3) die Aktivierungswerte\*\*  $E_a = 15.7 \pm 0.8$  in Toluol und  $14.5 \pm 0.8$  kcal/Mol in THF nur wenig unterschiedlich (mit einer Standardabweichung von 0.01 für 5 Messwerte zwischen  $-35$  und  $-55^\circ\text{C}$  für Toluol + TMS als Lock, bzw. von 0.03 für 12 Messwerte zwischen  $-20$  und  $-60^\circ\text{C}$  für THF + Benzol als Lock). Für die freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G_C^\ddagger$  am Koaleszenzpunkt  $T_C = -42^\circ\text{C}$  (100 MHz) wurden mit  $10.8 \pm 0.2$  kcal/Mol für beide Lösungsmittel gleiche Werte ermittelt, für Toluol in Übereinstimmung mit einer Messung von Steinrücke [24].

*$\text{ZrA}_4$ : Kategorie 1, und zwar bei  $0^\circ\text{C}$  1a, bei  $-80^\circ\text{C}$  1b*

Wie bereits erwähnt, sind beim  $\text{HfA}_4$   $\pi$ - und  $\sigma$ -Strukturen im IR (Fig. 2, B1, B2) nebeneinander nachweisbar. Die relativen Intensitäten der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bande werden beim Wechsel von Benzol zu THF etwas beeinflusst, jedoch sollte der Einfluss des Lösungsmittels auf die Maximum-Extinktionskoeffizienten gering sein, da die Bandenlagen in beiden Lösungsmitteln genau gleich sind. Die Ände-

\* Gerät Varian HA-100 (100 MHz).

\*\* Abweichend von Becconsall et al. [44], die für  $E_a$ , nicht  $\Delta G_C^\ddagger$ , einen Wert von 10.5 kcal/Mol angeben.

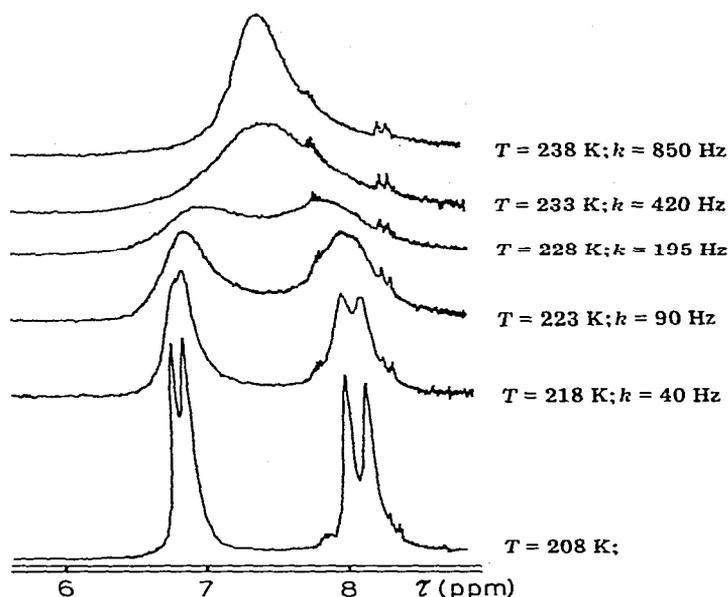


Fig. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von  $\text{ZrA}_4$  in Toluol- $d_8$  (nur endständige Allylprotonen) bei verschiedenen Temperaturen.

zung des Intensitätsverhältnisses spricht daher für eine leichte Verschiebung des Gleichgewichtes durch THF zugunsten der  $\sigma$ -Struktur. Offenbar ist in der Hf-Verbindung (vgl. Fig. 1) das  $\pi$ - gegenüber dem  $\sigma$ -Niveau angehoben, so dass einmal ein  $\pi, \sigma$ -Gleichgewicht sichtbar wird, andererseits die Aktivierungsschwelle  $\Delta G^\ddagger$  soweit erniedrigt wird, dass es nicht mehr gelingt, durch Temperaturerniedrigung bis  $-80^\circ\text{C}$  das Allylsystem statisch zu machen. Der Bindungstyp ist daher nur aus den IR-Spektren abzuleiten.

*HfA<sub>4</sub>: Kategorie 3, und zwar 3a von  $+35^\circ\text{C}$  bis  $-80^\circ\text{C}$*

Das Nebeneinanderbestehen von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Formen (Kategorie 3) muss nicht zwangsläufig mit erniedrigten Aktivierungsschwellen verbunden sein, d.h. Kategorie 3a bedeuten, denn im Bis-allyl-cyclopentadienylkobalt z.B. ist eine Allylgruppe  $\pi$ - und die andere  $\sigma$ -gebunden, und beide existieren gemäss  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum statisch nebeneinander [45].

### 3.2. $\text{COTZrA}_2$ (IIa) und $\text{COTHfA}_2$ (IIb)

Im IR-Spektrum des  $\text{COTZrA}_2$  (in THF,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol) ist neben der intensiven Absorption bei  $1516\text{ cm}^{-1}$  eine mittelstarke Bande bei  $1590\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen (Fig. 2, C1-C3).  $\text{COTZrA}_2$  und  $\text{ZrA}_4$  unterscheiden sich formal nur durch den Ersatz zweier Allylgruppen gegen COT. Dennoch treten hier im Gegensatz zu  $\text{ZrA}_4$  anteilig  $\sigma$ -Allylgruppen auf, d.h. im  $\text{COTZrA}_2$  sollte im Vergleich zu  $\text{ZrA}_4$  das  $\sigma$ -Niveau in die Nähe des  $\pi$ -Niveaus rücken.

Es ist bemerkenswert, dass jedoch im festen Zustand (Benzol:  $-85^\circ\text{C}$  und KBr) das Gleichgewicht noch ganz auf der Seite der  $\pi$ -Struktur liegt (Fig. 2, C3), was sich aus dem Fehlen der  $\sigma$ -Bande ergibt. In Lösung zeigt auch diese Verbindung bis zu  $-80^\circ\text{C}$  in Toluol und THF strukturdynamisches Verhalten.

**COTZrA<sub>2</sub>: In Lösung Kategorie 3a bei +35 bis -80°C. Im festen Zustand Kategorie 1.**

COTHfA<sub>2</sub> zeigt in Benzol, CHCl<sub>3</sub>, aber auch im festen Zustand (Benzol: -85°C und KBr) ähnlich wie das HfA<sub>4</sub> zwei intensive Banden im IR (Fig. 2, D1, D3) die wiederum auf nebeneinander auftretende  $\pi$ - und  $\sigma$ -Strukturen schliessen lassen. Die Intensitätsänderung der genannten Banden in THF lässt erkennen, dass das Gleichgewicht in diesem Lösungsmittel stark zugunsten der  $\sigma$ -Form verschoben wird (Fig. 2, D2). In diesem Fall tritt offensichtlich eine Vertauschung der relativen Energieniveaulagen von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Form ein (Fig. 1). Ausserdem wird jetzt  $\Delta G_2^\ddagger$  so beträchtlich vergrössert, dass es erstmalig wieder gelingt, den Austausch bis zur <sup>1</sup>H-NMR-Signaltrennung der endständigen Allylprotonen zu verlangsamen, allerdings nicht bis zur Auflösung der Spinkopplungsaufspaltung, die eine direkte Zuordnung zum zugrundeliegenden Allyltyp erlauben würde. Jedoch liefert hier der Signalabstand  $\Delta\tau$  (bzw.  $\Delta\nu$ ) einen unmittelbaren Hinweis: Eine Statistik über zahlreiche eigene und Literaturdaten ergibt für  $\sigma$ -Allyle einen durchschnittlichen Unterschied der chemischen Verschiebung zwischen der MN- und der X<sub>2</sub>-Signalgruppe von  $2.8 \pm 0.6$  ppm (19 Verbindungen), während in  $\pi$ -Allylverbindungen der verschiedensten Art (48 Verbindungen) der Abstand zwischen der M<sub>2</sub>- und der X<sub>2</sub>-Gruppe nur  $1.2 \pm 0.5$  ppm beträgt.

Für COTHfA<sub>2</sub> in THF (+ Benzol als Lock) beträgt der Shiftunterschied (Tab. 5) 3.6 ppm. Die Zuordnung zum  $\sigma$ -Typ ist daher eindeutig. Die Linienformanalyse ergibt eine Aktivierungsenergie  $E_a = 12.9 \pm 0.8$  kcal/Mol (mit einer

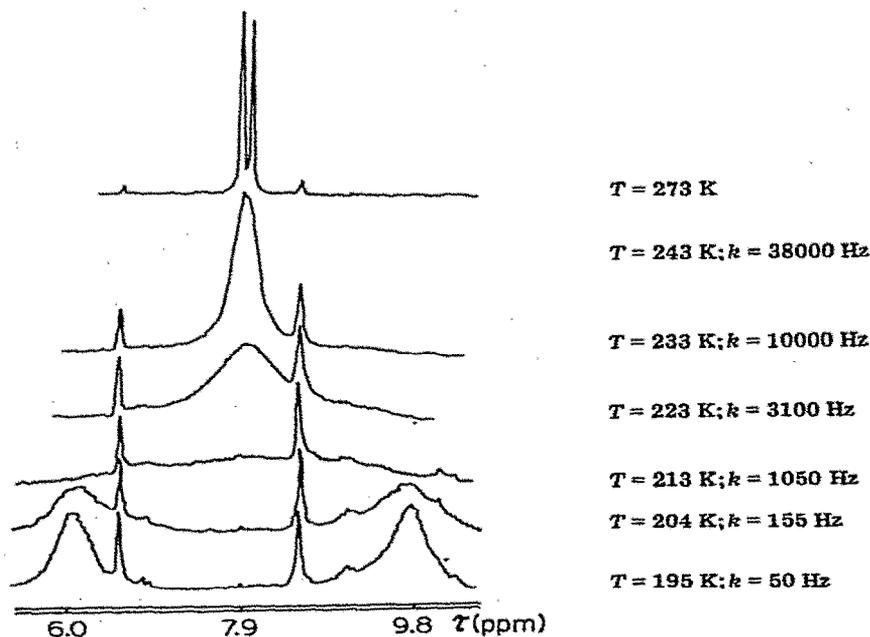


Fig. 4. <sup>1</sup>H-NMR-Signale von COTHfA<sub>2</sub> in THF-d<sub>8</sub> (nur die endständigen Allylprotonen) bei verschiedenen Temperaturen. Die Signale bei  $\tau$  6.6 und 8.5 stammen vom Lösungsmittel.

Standardabweichung von 0.1 für 6 Messwerte zwischen  $-30$  und  $-78^\circ\text{C}$ ) mit einem  $\Delta G_{\ddagger\text{C}} = 9.5 \pm 0.2$  kcal/Mol bei  $T_{\text{C}} = -60^\circ\text{C}$  (100 MHz).

$\text{COTHfA}_2$ : In Toluol Kategorie 3a bei  $-10$  bis  $-80^\circ\text{C}$ ; in THF Kategorie 2a bei  $+35^\circ\text{C}$ , 2b bei  $-90^\circ\text{C}$ .

### 3.3. $\text{COTZrMet}_2$ (IIIa) und $\text{COTHfMet}_2$ (IIIb)

Die IR-Spektren von  $\text{COTZrMet}_2$  (Fig. 2, E1) und  $\text{COTHfMet}_2$  (Fig. 2, F1) in Benzol (Tab. 3) ergaben, dass die Methylallyl-Liganden bereits überwiegend  $\sigma$ -Struktur aufweisen. Erwartungsgemäss bewirkt THF keine sichtbare Veränderung des ohnehin völlig auf der Seite der  $\sigma$ -Struktur liegenden Gleichgewichts.

Die Aktivierungsschwellen für den  $\pi, \sigma$ -Austausch sind durch den COT-Liganden ähnlich wie für  $\text{COTMA}_2$  beträchtlich erniedrigt, denn trotz der einseitigen Gleichgewichtslage findet man beim  $\text{COTZrMet}_2$  in Toluol auch bei  $-80^\circ\text{C}$  noch rein dynamische Methylallyl-Gruppen (gemeinsames Signal für alle Allylprotonen mit einer Halbwertsbreite (HWB) von  $\sim 10$  Hz). In THF wird der Austausch etwas langsamer, denn bei tiefer Temperatur ( $\sim -90^\circ\text{C}$ ) nimmt die HWB des gemeinsamen Allylsignals auf  $\sim 18$  Hz zu. Diese Tendenz (Anhebung der Aktivierungsschwelle) setzt sich fort beim Übergang zum  $\text{COTHfMet}_2$ : In Toluol beträgt die HWB bei  $-70^\circ\text{C}$  schon 40 Hz und in THF-Lösung (+ Benzol als Lock) lässt sich die Austauschgeschwindigkeit durch Abkühlung so stark verringern, dass eine Linienformanalyse möglich wird mit dem Ergebnis  $E_{\text{a}} = 11.6 \pm 1$  kcal/Mol (mit einer Standardabweichung von 0.5 für 5 Messwerte zwischen  $-40$  und  $-83^\circ\text{C}$ ). Koaleszenz tritt bei  $T_{\text{c}} = -61^\circ\text{C}$  (100 MHz) ein, woraus sich  $\Delta G_{\ddagger\text{C}} = 9.4 \pm 0.3$  kcal/Mol ergibt. Bei tiefer Temperatur liegen die beiden Singulets der Allylprotonen 3.6 ppm auseinander, womit auch durch NMR bewiesen ist (s.o.), dass dem Allylsystem ein  $\sigma$ -Typ zugrunde liegt (Fig. 5).

$\text{COTZrMet}_2$ : In Toluol Kategorie 2a bei  $+35$  bis  $-80^\circ\text{C}$ ; in THF Kategorie 2a**→**b bei  $+35$  bis  $-90^\circ\text{C}$ .

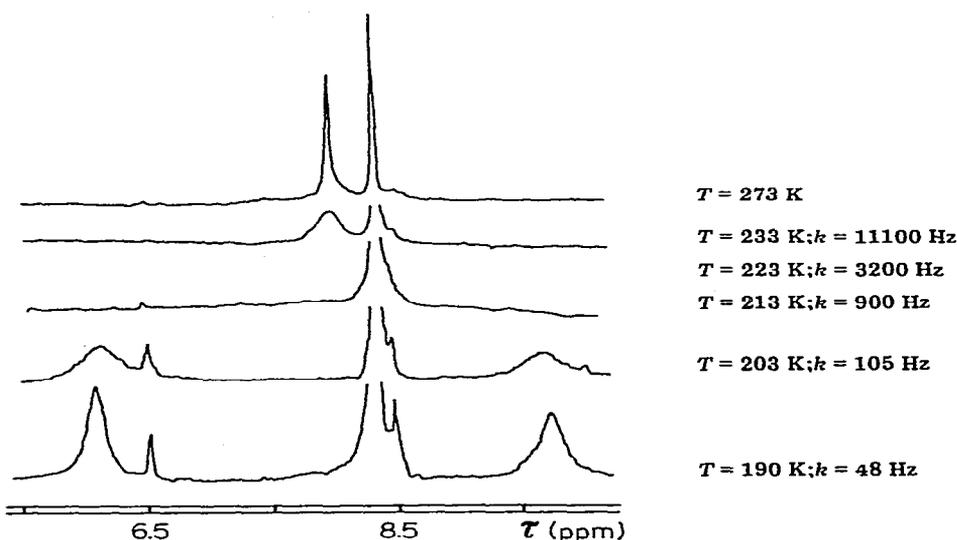


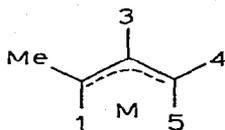
Fig. 5.  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von  $\text{COTHfMet}_2$  in THF (ohne COT-Protonen) bei verschiedenen Temperaturen.

$\text{COTfMet}_2$ : In Toluol Kategorie 2a→b bei 0 bis  $-70^\circ\text{C}$ ; in THF Kategorie 2a bei  $+10^\circ\text{C}$ , 2b bei  $-90^\circ\text{C}$ .

### 3.4. $\text{COTZrCrot}_2$ (IVa) und $\text{COTfCrot}_2$ (IVb)

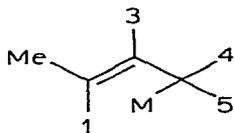
Alle Crotylkomplexe erweisen sich über fast den ganzen Temperaturbereich als strukturdynamisch. Die IR-Spektroskopie zeigt einen stufenweisen Übergang von vorwiegend  $\pi$ -Struktur zu vorwiegend  $\sigma$ -Struktur der Crotylliganden in der Reihenfolge: IVa in Benzol → IVa in THF → IVb in Benzol → IVb in THF (Fig. 2, G1, G2, H1, H2).

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten lassen sich mit den IR-Befunden in Einklang bringen, obwohl wegen der Unsymmetrie der Allylgruppe und der dadurch in Betracht zu ziehenden Isomeriefälle gewissen Schwierigkeiten resultieren. Für die Fälle, für die die infrarotspektroskopische Aussage eindeutig ist, nämlich für  $\text{COTZrCrot}_2$  in Toluol, fast reiner  $\pi$ -Allyltyp, und  $\text{COTfCrot}_2$  in THF, reiner  $\sigma$ -Allyltyp, ist auch die Interpretation der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eindeutig. Man muss allerdings voraussetzen, dass die Methylgruppe in der  $\pi$ -Form des Allylsystems fast ausschliesslich in *syn*-Stellung steht:



Das ergibt sich aus der Tatsache, dass die Spinkopplung des Protons 1 mit dem *Meso*-Proton 3 praktisch dem Wert einer *anti*-Kopplung ( $\sim 15$  Hz) entspricht.  $J_{3/4,5}$  entspricht einem Mittelwert aus der restlichen *syn*- und *anti*-Kopplung ( $\sim 11$  Hz), woraus ein schneller *syn/anti*-Platzwechsel für die Positionen 4 und 5 folgt. Die Entschirmung des einzelnen *anti*-Protons 1 müsste dann auf eine durch die Substitution hervorgerufene Unsymmetrie der  $\pi$ -Ladungsdichte im Allylsystem und/oder die  $d$ - $\pi$ -Rückbindung zurückgeführt werden.

Die reine  $\sigma$ -Form ist in der THF-Lösung des  $\text{COTfCrot}_2$  verwirklicht (Fig. 2, H2) und sollte ausschliesslich einer Struktur gemäss



entsprechen, die beim Austausch jedoch eine schnelle *cis/trans*-Isomerisierung zulässt. Die auftretenden Kopplungen entsprechen in etwa Mittelwerten für *cis*- und *trans*-Protonen in mittelständigen Doppelbindungen, wenn man der *cis*- und der *trans*-Konfiguration genähert gleiches Gewicht beimisst. Die stark zu hohem Feld erfolgte chemische Verschiebung der zum Metall  $\alpha$ -ständigen Protonen ( $\tau$  9.60) entspricht einer  $\sigma$ -Bindung der Methylengruppe zu einem Metall mit geringer Elektronegativität, etwas abgeschwächt durch die Nachbarschaft der Doppelbindung. Die Kopplung dieser Gruppe zum benachbarten Olefinproton ist der vicinalen Kopplung in gesättigten Kohlenwasserstoffen vergleichbar.

Zwischen diesen Extremen liegen die Systeme  $\text{COTZrCrot}_2$  in THF und

TABELLE 6

BEISPIELE FÜR DIE KATEGORIEN 1a-3b (vgl. Tab. 1)

Komplex	Bedingungen	Kategorie
ZrA <sub>4</sub> (Ia)	Toluol, 0°C	1a, $\pi$ -dynamisch
ZrA <sub>4</sub>	Toluol, -80°C	1b, $\pi$ -statisch
COTZrMet <sub>2</sub> (IIIa)	Toluol, +35°C	2a, $\sigma$ -dynamisch
COTHfA <sub>2</sub> (IIb)	THF, -90°C	2b, $\sigma$ -statisch
COTZrA <sub>2</sub> (IIa)	THF, -80°C	3a, $\sigma$ - und $\pi$ -dynamisch
COTHfCrot <sub>2</sub> (IVb)	Toluol, -70°C	3b, $\sigma$ - und $\pi$ -statisch

COTHfCrot<sub>2</sub> in Toluol, die laut IR-Spektren als Mischungen aus  $\sigma$ - und  $\pi$ -Formen vorliegen (Fig. 2, G2, H1).

Einige Systeme liefern temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: COTHfCrot<sub>2</sub> in THF, reiner  $\sigma$ -Fall, zeigt bei -50°C Koaleszenz für das  $\tau_{4,5}$ -Dublett. Bei dieser Temperatur ist das Dublett der CH<sub>3</sub>-Gruppe in mindestens 2 um etwa 0.1 ppm auseinanderliegende Signalgruppen aufgespalten. In diesem Fall wird offensichtlich der *cis/trans*-Wechsel an der Doppelbindung früher eingefroren als der Platztausch der Protonen an der Metall-Kohlenstoffbindung.

Die Toluollösung der gleichen Verbindung lässt ab -50°C deutliche Anzeichen dafür finden, dass die Signalgruppen sowohl der  $\sigma$ - als auch der  $\pi$ -Spezies, wenn auch noch stark verbreitert, nebeneinander auftauchen.

COTZrCrot<sub>2</sub>: In Toluol Kategorie 1a bei +35 bis -70°C; in THF Kategorie 3a bei +20 bis -70°C.

COTHfCrot<sub>2</sub>: In Toluol Kategorie 3a→b bei +35 bis 0°C, 3b bei -70°C; in THF Kategorie 2a bei 0°C, 2b bei -75°C.

#### 4. Schlussbetrachtung

In der vorliegenden Abhandlung werden allgemeine Kriterien für die Klassifizierung von Metallallylen angegeben. Unter Einbeziehung energetischer bzw. kinetischer Größen werden drei Kategorien 1-3 gefunden, die ihrerseits je zwei Unterkategorien a und b bilden (vgl. Tab. 1). Die Einordnung beliebiger Metallallyle in die Kategorien 1-3 ist aufgrund der IR-Spektren möglich, während sie für die Unterkategorien a und b aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren resultiert. Legt man die <sup>1</sup>H-NMR-Zeitskala als Bezugsgrösse zugrunde, so lassen sich Metallallyle als  $\pi$ - bzw.  $\sigma$ -dynamische oder  $\pi$ - bzw.  $\sigma$ -statische Systeme charakterisieren.

Bei den Zirkon- bzw. Hafniumallylen Ia-IVb fanden sich Beispiele für alle Kategorien. Tabelle 6 zeigt eine entsprechende Zusammenstellung typischer Fälle.

#### Literaturverzeichnis

- G. Wilke et al., *Angew. Chem.*, 78 (1966) 157-172; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 5 (1966) 151-164.
- (a) G. Wilke, M. Kröner und B. Bogdanović, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 755.  
(b) I. Lydon, I.K. Nicholson, B.L. Shaw und M.R. Truter, *Proc. Chem. Soc. (London)*, (1964) 421.  
(c) B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E.G. Hoffmann und J. Brandt, *Liebigs Ann. Chem.*, 727 (1969) 143.  
(d) P.W. Jolly, I. Tkatschenko und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 329; *Angew. Chem. Intern. Edit.*, 10 (1971) 329.

- (e) B. Barnett, B. Büssermeier, P. Heimbach, P.W. Jolly, C. Krüger, I. Tkatschenko und G. Wilke, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1457.
- (f) H.-J. Kablitz und G. Wilke, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) 241.
- 3 G. Wilke und B. Bogdanović, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 756.
- 4 W. Keim, Dissertation, TH Aachen 1963, s.a. Ref. 1.
- 5 H. Dietrich und R. Uttech, *Naturwissensch.* 50 (1963) 613; *Z. Kristallogr.*, 122 (1965) 60.
- 6 I. Powell und B.L. Shaw, *Chem. Commun.*, (1966) 323.
- 7 P. Chini und S. Martinengo, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 837.
- 8 G. Lugli, W. Marconi, A. Mazzei, N. Paladino und U. Pedretti, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 253.
- 9 C. Krüger und Y.-H. Tsay, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, noch nicht veröffentlicht.
- 10 H. Dietrich, *Acta Cryst. Suppl. A*, 25 (1969) 160.
- 11 D.R. Lloyd und N. Lynaugh in D.E. Shirley (Hrsg.), *Electron Spectroscopy*, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, (1972) S. 445.
- 12 (a) A. Veillard, *Chem. Commun.*, (1969) 1022; (1969) 1427.  
(b) D.A. Brown und A. Owens, *Inorg. Chim. Acta*, 5 (1971) 675.  
(c) M.-M. Rohmer und A. Veillard, *Chem. Commun.*, (1973) 250.  
(d) M.-M. Rohmer, J. Demuynck und A. Veillard, *Theoret. Chim. Acta*, 36 (1974) 93.
- 13 T. Koopmans, *Physica*, 1 (1934) 104.
- 14 F. Brogli, P. Clark, E. Heilbronner und M. Neuenschwander, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 414; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 12 (1973) 422.
- 15 R.F. Heck und D.S. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 75.
- 16 W.R. McClellan, H.H. Hoehn, H.N. Cripps, E.L. Muetterties und B.L. Howk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1601.
- 17 M.L. Green und P.L.I. Nagy, *Advan. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 325.
- 18 L.A. Federov, *Russian Chem. Rev.*, 39 (1970) 655.
- 19 G. Wilke, Proc. Robert A. Welch Foundation Conf. Chem. Res., IX. Organometallic Compounds, 1965.
- 20 E.J. Lanpher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5578.
- 21 H.D. Kaesz, R.B. King und F.G.A. Stone, *Z. Naturforsch. B*, 15 (1960) 682.
- 22 H.P. Fritz, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1217.
- 23 (a) K.-H. Thiele und P. Zdunneck, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 10.  
(b) K.-H. Thiele, G. Engelhardt, J. Köhler und M. Amstedt, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 385.
- 24 E. Steinrück, Dissertation, Köln, 1966.
- 25 J.C.W. Chien und H.C. Dehm, *Chem. Ind. (London)*, (1961) 754.
- 26 D. Walter und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 941.
- 27 K. Vrieze und P.W.N.M. von Leeuwen, *Progr. Inorg. Chem.*, 14 (1971) 1.
- 28 J. Kwiatek und J.K. Seyler, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 421.
- 29 G. Wilke, *Chem. Chem. Ind. Japan*, 20 (1967) 1308.
- 30 G. Wilke, *Pure Appl. Chem.*, 17 (1968) 179.
- 31 J.W. Faller, M.E. Thomsen und N.J. Mattina, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2642.
- 32 J.K. Krieger, J.M. Deutch und G.M. Whitesides, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1535.
- 33 J.E. Nordlander und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1769.
- 34 H.A. Martin, P.J. Lemaire und F. Jellinek, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 149.
- 35 G.M. Whitesides, J.E. Nordlander und J.D. Roberts, *Discussions Faraday Soc.*, 34 (1962) 185.
- 36 H.C. Volger und K. Vrieze, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 527, 537.
- 37 H.S. Gutowski und C.H. Holm, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 1228.
- 38 (a) H.-J. Kablitz und G. Wilke, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) 241.  
(b) R. Kallweit, Dissertation, Bochum, 1974.  
(c) R. Kallweit und G. Wilke, unveröffentlicht.
- 39 D.C. Andrews und G. Davidson, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 383.
- 40 Spektrensammlung, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.
- 41 H.P. Fritz und H. Keller, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 158.
- 42 I.O. Sutherland in E.F. Mooney (Hrsg.), *Ann. Rep. NMR Spectr.*, 4 (1971) 71.
- 43 G. Binsch, *Top. Stereochem.*, 3 (1968) 97.
- 44 I.K. Becconsall, B.E. Job und S. O'Brien, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 423.
- 45 H. Bönnemann, C. Grard, W. Kopp, W. Pump, K. Tanaka und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 123; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 12 (1973) 964.