

Preliminary communication

GEHINDERTE LIGANDBEWEGUNGEN IN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

II*. ^{13}C -NMR-UNTERSUCHUNGEN AN 1,3-BUTADIEN-TRICARBONYL-EISEN(0)-KOMPLEXEN

CORNELIUS G. KREITER, SIEGFRIED STÜBER and LORENZ WACKERLE

Anorganisch- und organisch-chemische Laboratorien der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 7. Dezember 1973)

Vor kurzem haben wir über Puls-Fourier-Transform (PFT) ^{13}C -NMR-Spektren von Tricarbonyl-1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) und -molybdän(0) berichtet [1]. Wir konnten erstmalig zeigen, dass diese Komplexe in Lösung keine starren Ligandenanordnungen besitzen, vielmehr bereits bei Raumtemperatur eine Bewegung der Tricarbonyl-Gruppierung relativ zum Cycloolefin rasch erfolgt, wodurch die chemischen Verschiebungen der beiden Carbonylligand-Sorten zeitlich ausgemittelt werden. Ähnliche Ligandbewegungen wurden auch an anderen Metallcarbonylkomplexen nachgewiesen [2] und wir möchten in diesem Zusammenhang die PFT- ^{13}C -NMR-Ergebnisse an einigen 1,3-Butadien-tricarbonyl-eisen(0)-Komplexen diskutieren.

Die Molekülstruktur von 1,3-Butadien-tricarbonyl-eisen(0)(I) ist seit längerer Zeit bekannt [3]. Das Koordinationspolyeder kann als tetragonale Pyramide charakterisiert werden. Im Inneren befindet sich das Eisenatom, je zwei basale Positionen sind durch das Diensystem und zwei Carbonylliganden besetzt, die apikale Position nimmt der dritte Carbonylligand ein. Dieser Aufbau bedingt eine Differenzierung der Carbonylliganden in zwei verschiedene Gruppen.

Eine ^{13}C -NMR-Untersuchung an I wurde bereits vor einigen Jahren publiziert [4]. Ihr Ziel war die Bestimmung der ^1H - ^{13}C -Spin-Spin-Kopplungskonstanten des 1,3-Butadienliganden. Aus deren Grösse konnte mit einiger Sicherheit auf eine sp^2 -Hybridisierung aller vier Kohlenstoffatome des Olefinliganden geschlossen werden. Das Erscheinen nur eines ^{13}C -Carbonylligand-Signals wurde nicht näher diskutiert, obwohl es mit der Molekülstruktur nicht zu vereinbaren ist.

Wir konnten nun an den PFT- ^{13}C -NMR-Spektren von I und zwei seiner Derivate nämlich ψ -endo-Tricarbonyl-3,5-heptadien-2-ol-eisen(0) (II) und Tricarbonyl-3,5-heptadien-2-on-eisen(0) (III) [5] eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit feststellen. Bei den untersuchten Komplexen beobachtet man oberhalb von 273 K nur je ein Carbonylligandensignal (siehe Tabelle 1), kühlt man aber die Proben ab, so stellt man für I nach einer Signalverbreiterung eine Aufspaltung in zwei Signale mit den relativen Intensitäten 1/2 fest, für II und III hingegen eine Aufspaltung in drei

*I. Mitteilung siehe Ref. 1.

gleichintensive Signale. Die gemessenen Koaleszenztemperaturen der Carbonylsignale sind offenbar von der Art der Substituenten am Dienliganden abhängig. Elektronenziehende Gruppen, wie die Alkohol- oder Ketofunktion bewirken ein Ansteigen der Koaleszenztemperatur. Ein Elektronenmangel im Diensystem erhöht also die Energiebarriere, die für die Bewegung der Liganden überwunden werden muss.

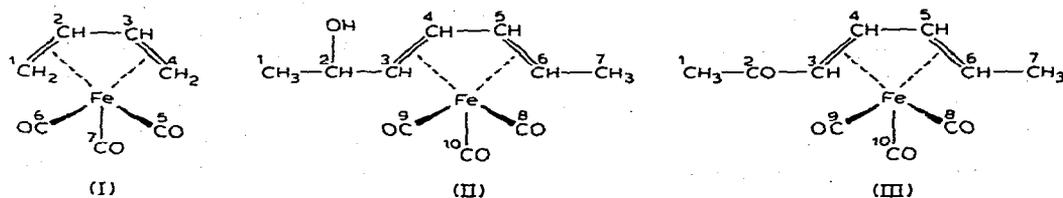
Im untersuchten Temperaturbereich ist an den übrigen ^{13}C -NMR-Signalen der Komplexe I, II und III praktisch kein Einfluss zu verzeichnen, sieht man von geringfügigen Änderungen der chemischen Verschiebungen ab (s. Tab. 1). Die Zuordnung der Dienligandensignale konnte mit Hilfe der teilkoppelten Spektren, in einzelnen Fällen auch mit den normalen, hochaufgelösten Spektren getroffen werden. Besonders im Falle von II war dies wichtig, da das Signal des Methinkohlenstoffatoms im gleichen Bereich liegt wie die Signale der am Metall koordinierten Kohlenstoffatome des Diensystems. Die Zuordnung der vier Signale zu den Kohlenstoffatomen 3, 4, 5 und 6 wurde unter der Annahme getroffen, dass ähnlich wie bei Olefinen ein Substituent am substituierten Kohlenstoffatom einen entschirmenden Effekt, dagegen beim β -ständigen Kohlenstoffatom eine zusätzliche Abschirmung bewirkt [6,7]. Stellt man nun in Rechnung, dass ein elektronenziehender Substituent auf beide Positionen eine zusätzliche Entschirmung bewirken dürfte, so ergeben sich die in Tab. 1 versuchsweise getroffenen Zuordnungen.

Problematisch ist die Zuordnung der Carbonylligandensignale im Tieftemperaturbereich für die Komplexe II und III. Während bei I das Signal bei 216.6 ppm dem

TABELLE 1

^{13}C -NMR-SPEKTREN VON 1,3-BUTADIEN-TRICARBONYL-EISEN(0) (I), TRICARBONYL-3,5-HEPTADIEN-2-OL-EISEN(0) (II) UND TRICARBONYL-3,5-HEPTADIEN-2-ON-EISEN(0) (III) IN ACETON- d_6 BEI ZWEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN IN GEGENWART VON CHROM(III)-ACETYLACETONAT [10].

Chemische Verschiebungen in ppm rel. i. TMS, Koaleszenztemperaturen T_c der Carbonylsignale und Messtemperaturen T in K. Aufnahmegerät HFX-90 der Firma Bruker.



		$\delta(\text{C}_{1,4})$	$\delta(\text{C}_{2,3})$	$\delta(\text{C}_{5,6})$	$\delta(\text{C}_7)$	T	T_c					
I		41.1	86.2	212.4	212.4	273	208 ± 3					
		41.2	86.3	210.5	216.6	193						
		$\delta(\text{C}_1)$	$\delta(\text{C}_2)$	$\delta(\text{C}_3)$	$\delta(\text{C}_4)$	$\delta(\text{C}_5)$	$\delta(\text{C}_6)$	$\delta(\text{C}_7)$	$\delta(\text{C}_{8,9})$	$\delta(\text{C}_{10})$	T	T_c
II		26.6	72.5	68.1	85.4	81.2	57.6	19.2	213.6	213.6	275	257 ± 3
		27.0	72.3	67.8	85.2	81.0	57.4	19.5	212.4	217.9	222	
III									211.1			
		29.4	202.5	60.7	89.8	81.9	54.8	19.3	211.4	211.4	290	260 ± 3
		29.6	203.3	61.0	89.9	82.0	54.3	19.6	211.0	216.1	210	
		208.1										

apikalen Carbonylliganden, das bei 210.5 ppm den beiden basalen Carbonylliganden zugeordnet werden muss, scheint zwar eine Zuordnung des am stärksten entschirmten Signals zu den apikalen Carbonylliganden als sinnvoll, doch ist es schwierig abzuschätzen, ob sich ein elektronenziehender Substituent stärker entschirmend auf den *trans*- oder *cis*-ständigen basalen Carbonylliganden auswirkt.

Der Mechanismus der Ligandenbewegung bei den 1,3,5-Cycloheptatrien-tricarbonyl-chrom(0) und -molybdän(0)-Komplexen ist sehr wahrscheinlich mit einer ruckartigen Drehbewegung des Trienliganden relativ zu der Tricarbonylgruppierung zu beschreiben, wobei ein quasi trigonal-prismatischer Übergangszustand durchschritten wird. Ähnlich sollte auch die Umlagerung der 1,3-Butadien-tricarbonyl-eisen(0)-Komplexe ablaufen. Als Übergangszustand wird eine verzerrte trigonal-bipyramidale Ligandenanordnung durchschritten, die wieder in eine tetragonal-pyramidale umgelagert wird. Dadurch kommt einer der beiden basalen Carbonylliganden in die apikale Position und der apikale Carbonylligand nimmt eine basale Position ein. Insgesamt sollten sich die elektronischen Verhältnisse bei dieser Ligandenbewegung wenig ändern, was mit den temperaturunabhängigen ^{13}C -NMR-Signalen des koordinierten Butadiensystems im Einklang ist. Umlagerungen an fünffach koordinierten Systemen sind in der Literatur bereits häufig diskutiert worden, jedoch wurden sie in erster Linie an trigonal-bipyridinalen Molekülen studiert [8,9].

Das Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes I beweist schliesslich auch, dass in Lösung die gleiche Ligandenanordnung bevorzugt eingenommen wird, wie im Kristall. Das Auftreten der zwei Carbonylsignale ist nur mit der tetragonal-pyridinalen Geometrie zu vereinbaren, bei welcher das Diolefin zwei basale Koordinationsstellen besetzt. Jede andere Anordnung würde zu drei unterschiedlichen Carbonylsignalen führen. Die einzige Information, die das Spektrum nicht liefert, ist ein Hinweis, ob die Kohlenstoffatome C_1 und C_4 in Richtung der Pyramiden-spitze weisen, was aus der Röntgenstruktur hervorgeht, oder nicht.

Es kann mit Sicherheit erwartet werden, dass viele andere formal fünffach koordinierte Carbonylkomplexe ebenfalls ähnliche Ligandenbewegungen in Lösungen ausführen, die man ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachweisen kann, falls die Aktivierungsbarrieren hierfür zwischen 5 und 25 kcal/Mol liegen. Eine Ausdehnung auf Komplexe mit hochsymmetrischen π -Liganden, wie Benzol, Cyclopentadienylanion oder Cyclobutadien sollte demgegenüber nicht möglich sein, da hier niedere Aktivierungsenergien ausreichen dürften, um diese Liganden relativ zu den übrigen Liganden in solchen Komplexen zu drehen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg und dem Fonds der Chemischen Industrie (Verband der Chemischen Industrie), Frankfurt/M, für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 C.G. Kreiter und M. Lang, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) C27.
- 2 G. Rigatti, G. Boccalon, A. Ceccon und G. Giacometti, *Chem. Commun.*, (1972) 1165.
- 3 O.S. Mills und G. Robinson, *Acta Cryst.*, 16 (1963) 758.

- 4 H.L. Retcofsky, E.N. Frankel und H.S. Gutowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 2710.
- 5 N.A. Clinton und C.P. Lilly, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 3065.
- 6 J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York - London, 1972, S. 71 u.f.
- 7 M. Anderson, A.D.H. Clague, L.P. Blaauw und P.A. Couperus, *J. Organometal. Chem.*, **56** (1973) 307.
- 8 E.L. Muetterties, *Accounts Chem. Res.*, **3** (1970) 266.
- 9 J.R. Shapley und J.A. Osborn, *Accounts Chem. Res.*, **6** (1973) 305 und dort zitierte Literatur.
- 10 S. Barcza und N. Engstrom, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 1762.