

## GEHINDERTE ROTATION EINES $\pi$ -GEBUNDENEN ACETYLEN-LIGANDEN

MAX HERBERHOLD, HELMUT ALT und CORNELIUS G. KREITER

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

(Eingegangen den 23. März 1972)

### SUMMARY

Temperature-dependent  $^1\text{H}$  NMR measurements on  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})-(\text{C}_2\text{H}_2)$  indicate intramolecular mobility of the  $\pi$ -bonded acetylene ligand in solution. The alkyne appears to assume a favoured rotameric position in the complex at low temperatures, while a propeller-like rotation of the  $\text{C}_2\text{H}_2$  ligand about the metal-alkyne bond axis takes place above room temperature. The free activation enthalpy of the acetylene rotation ( $\Delta G^\ddagger \sim 12-14$  (kcal/mole)) depends somewhat on the nature of the solvent.

### ZUSAMMENFASSUNG

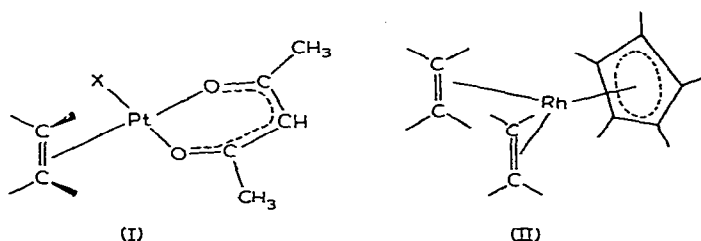
Anhand temperatur-abhängiger  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen lässt sich eine intramolekulare Beweglichkeit des  $\pi$ -gebundenen Acetylenliganden in  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})-(\text{C}_2\text{H}_2)$  nachweisen. Bei tiefer Temperatur ist das Alkin im Komplex in einer bevorzugten Lage eingefroren, oberhalb Raumtemperatur rotiert der Ligand  $\text{C}_2\text{H}_2$  propellerartig um die Metall-Alkin-Bindung als Achse. Die Freie Aktivierungsenthalpie der Acetylenrotation ( $\Delta G^\ddagger \sim 12-14$  (kcal/Mol)) hängt etwas von der Natur des Lösungsmittels ab.

---

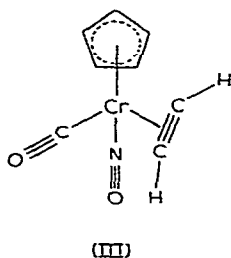
### EINFÜHRUNG

Die Rotation  $\pi$ -gebundener Äthylenliganden um die Metall-Olefin-Koordinationsbindung als Achse lässt sich bei kinetisch stabilen Komplexen durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur nachweisen. In den Äthylenplatin(II)-acetylacetonat-halogeniden,  $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{acac})\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^{1,2}, \text{Br}^{2,3}$ ) (I), steht das Olefin bei tiefer Temperatur senkrecht zur Koordinationsebene des  $dsp^2$ -hybridisierten Zentralmetalls; daher haben die beiden *cis*-ständige Wasserstoffatome unterschiedliche Nachbarliganden, und das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des fixierten Äthylens entspricht dem AA'BB'-Typ. Mit steigender Temperatur beginnt das Olefin propellerartig zu rotieren, und die einzelnen Protonensignale koaleszieren zu einem gemeinsamen Singulett, wie es bei einem kontinuierlichen Übergang eines AA'BB'-Spektrums in ein  $A_4$ -Spektrum zu erwarten ist. In derselben Weise lassen sich die temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Cyclopentadienyl-bis-

(äthylen)-rhodiums,  $C_5H_5Rh(C_2H_4)_2$ <sup>3,4</sup> (II), und verwandter Rhodiumkomplexe<sup>4,5</sup> durch eine starre Anordnung der Äthylenliganden bei tiefer Temperatur deuten; beim Aufwärmen beginnen die Olefinliganden zu rotieren. Die Energiebarriere, die der Rotation der Äthylenliganden entgegensteht, wird um so höher, je stärker die Metall-Olefin-Rückbindung ausgeprägt ist<sup>4,5</sup>.

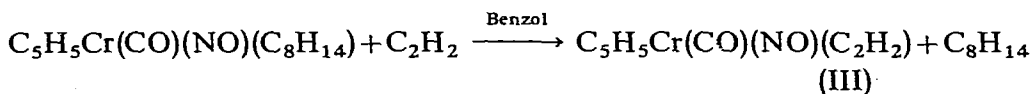


Am Beispiel des  $\pi$ -Acetylenkomplexes  $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_2H_2)$  (III) konnten wir nun erstmals eine gehinderte Rotation eines Acetylenliganden nachweisen.



#### CHARAKTERISIERUNG DES $\pi$ -ACETYLENKOMPLEXES $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_2H_2)$

Komplex (III) entsteht in mässiger Ausbeute bei der Umsetzung des  $\pi$ -Cyclo-octen-Komplexes  $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_8H_{14})$  mit gasförmigem Acetylen in benzolischer Lösung<sup>6</sup>:



Durch die  $\pi$ -Komplexbildung verschiebt sich das Signal der Acetylenprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sehr stark zu niederem Feld ( $\tau(C_2H_2) \sim 7-8.3$  im freien Acetylen\*,  $\tau(C_2H_2) \sim 3-4$  im Komplex (vgl. Tabelle 1)); eine ähnlich starke Entschirmung der Acetylenprotonen wurde auch bei anderen Acetylenkomplexen beobachtet (vgl.  $[P(C_6D_5)_3]_2Pt(C_2H_2)$   $\tau 2.91$  (in  $C_6D_6$ )<sup>9</sup>,  $(PPh_3)_2Ir(SnCl_3)(CO)(C_2H_2)$   $\tau 5.40$ <sup>10</sup>,  $Co_2(CO)_6(C_2H_2)$   $\tau 6.00$  (in  $CS_2$ )<sup>11a</sup>,  $Co_2(CO)_5(PPh_3)(C_2H_2)$   $\tau 4.75$  (in  $CS_2$ )<sup>11a</sup>). In (III) ist bei tiefer Temperatur die Äquivalenz der Acetylenprotonen aufgehoben; bei

\* Die chemische Verschiebung der Acetylenprotonen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Acetylen und seinen monosubstituierten Derivaten hängt stark vom Solvens und von der Konzentration ab<sup>7</sup>. Bei unendlicher Verdünnung ist  $\tau(C_2H_2) = 8.20$  (in  $CCl_4$ )<sup>8</sup>.

– 50° treten zwei Dubletts auf. Die  $^1\text{H}$ – $^1\text{H}$ -Spin-Spin-Kopplungskonstante,  $J(\text{H,H})$ , des  $\pi$ -gebundenen Acetylens beträgt 1.1 Hz; für freies Acetylen ergibt sich anhand von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen ein  $J(\text{H,H})$ -Wert von 9.5 Hz<sup>12</sup>. Dies deutet darauf hin, dass die beiden Wasserstoffatome des Acetylenliganden im Komplex (III) nicht mehr auf der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Achse liegen, sondern eine *cis*-artige Stellung zueinander einnehmen (vgl. refs. 13, 11). Eine derartige Struktur wurde bei Komplexen, die disubstituierte Acetylene als einzähnige Liganden enthalten, mehrfach durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt (vgl. refs. 14–18).

Für den Platinkomplex  $[\text{P}(\text{C}_6\text{D}_5)_3]_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_2)$  liess sich aus der  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Spin-Spin-Kopplungskonstante ein CCH-Winkel von 139° ableiten<sup>9</sup>; eine halbempirische MO-Berechnung ergab für das Molekül “ $(\text{PH}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_2)$ ” einen CCH-Winkel von etwa 148–150°<sup>19</sup>. Die Bestimmung des CCH-Winkels aus Spin-Spin-Kopplungskonstanten ist jedoch problematisch, weil der Einfluss des Metalls auf die Kopplungskonstanten nicht bekannt ist.

Der Bindungsgrad der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung ist im Komplex (III) vermindert, wie sich aus dem Absinken der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzfrequenz von 1973.8  $\text{cm}^{-1}$  (Raman)<sup>20</sup> im gasförmigen Acetylen auf 1720  $\text{cm}^{-1}$  (IR in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) in (III) ergibt. Diese Frequenzerniedrigung ist jedoch kleiner als bei anderen Acetylenkomplexen, in denen das Acetylen nicht mehr eindeutig als einzähniger Ligand angesehen werden kann (vgl.  $(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(\text{SnCl}_3)(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)$  1678  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CHCl}_3$ )<sup>10</sup>,  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$  1402.5  $\text{cm}^{-1}$ <sup>11</sup>).

#### BEWEGLICHKEIT DES $\pi$ -GEBUNDENEN ACETYLENLIGANDEN

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $\pi$ -gebundenen Acetylens im Komplex (III) ist temperaturabhängig; oberhalb etwa – 50° (223K) verbreitern sich die Signale allmählich und laufen schliesslich reversibel in ein neues Singulett zusammen. Dies

TABELLE 1

$^1\text{H}$ -NMR-PARAMETER VON  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})(\text{C}_2\text{H}_2)$ (III) IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN

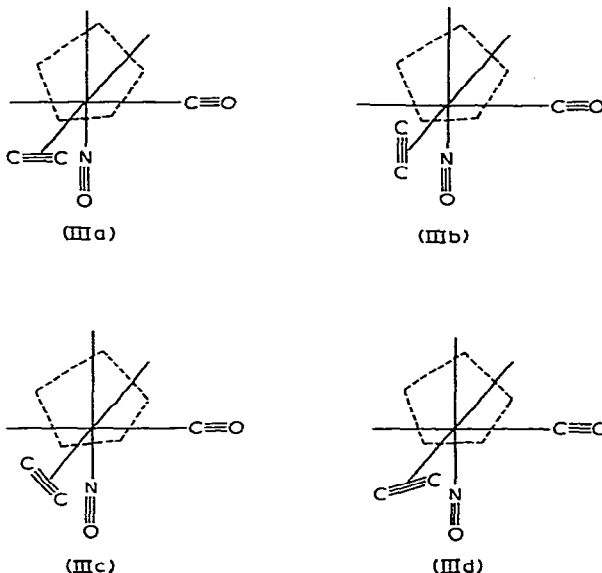
Solvens	Dipolmoment $\mu(\text{D})$	$\tau(\text{C}_5\text{H}_5)^a$	$\tau(\text{C}_2\text{H}_2)^a$	$T_K(\text{K})$	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/ Mol) <sup>b</sup>
n-Hexan	0	5.02	3.29 4.25	293	13.8
$\text{CCl}_4$	0	4.87	3.07 4.14	293	13.8
$\text{CS}_2$	0	4.97	3.12 4.17	290	13.7
$\text{DCCl}_3$	1.02	4.98	3.00 4.03	288	13.6
$\text{C}_7\text{D}_8$	0.36	5.50	3.67 4.55	280	13.3
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	3.96	(4.72)	(3.08)	> 273	> 12.9
$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$	2.1	4.80	2.37 3.22	269.5	12.8
$\text{CD}_3\text{CN}$	3.92	4.97	2.85 3.85	265.5	12.6
$\text{CD}_3\text{OD}$	1.70	4.98	2.81 3.89	265	12.5
$\text{CD}_3\text{COCD}_3$	2.88	4.97	2.83 3.83	264	12.5
$\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$	1.63	4.98	2.75 3.72	256	12.1

<sup>a</sup> Chemische Verschiebung in  $\tau$ (rel. int. TMS) kurz unterhalb der Koaleszenztemperatur,  $T_K$ , der beiden  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Protonensignale. <sup>b</sup> Die Freie Aktivierungsenthalpie,  $\Delta G^\ddagger$ , bezieht sich auf die Aktivierung der Rotation des  $\pi$ -gebundenen  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Liganden; Fehlergrenze etwa 0.2 [kcal/Mol].

lässt sich mit einer gehinderten Rotation des Acetylenliganden deuten, deren Geschwindigkeit von der Temperatur abhängt. Die Koaleszenztemperatur,  $T_K$ , und damit auch die Freie Aktivierungsenthalpie,  $\Delta G^\ddagger$ , der Rotationsbewegung<sup>21</sup> hängen etwas vom Lösungsmittel ab (Tabelle 1); in unpolaren Solvenzien sind die  $\Delta G^\ddagger$ -Werte am höchsten. Eine direkte Korrelation zwischen dem Dipolmoment,  $\mu$ , des Solvens und der Freien Aktivierungsenthalpie,  $\Delta G^\ddagger$ , besteht nicht, jedoch weist der Einfluss des Solvens auf  $\Delta G^\ddagger$  deutlich auf eine Wechselwirkung des Solvents mit dem  $\pi$ -gebundenen Acetylen hin. Die Freien Aktivierungsenthalpien,  $\Delta G^\ddagger$ , für die Acetylenrotation in (III) (12–14 kcal/Mol) liegen in derselben Größenordnung, die auch für die Äthylenrotation in den  $dsp^2$  bzw.  $dsp^3$ -hybridisierten Komplexen des Platins<sup>2</sup> und Rhodiums<sup>5</sup> charakteristisch ist.

In den zu  $C_5H_5Cr(CO)_2NO$  isoelektronischen Komplexen wie  $C_6H_6Cr(CO)_3$ <sup>22</sup> oder  $C_5H_5Mn(CO)_3$ <sup>23</sup> stehen die drei Metall–CO-Bindungen nahezu senkrecht aufeinander, was einer Anordnung der CO-Liganden wie in einem Oktaeder entspricht; die drei übrigen Oktaederplätze sind formal mit dem aromatischen Ring besetzt. Ähnliche geometrische Verhältnisse können auch für den  $\pi$ -Acetylenkomplex (III) angenommen werden.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Befunde zeigen nun, dass der Acetylenligand in (III) bei tiefen Temperaturen eine bevorzugte Lage einnimmt, was in den sehr unterschiedlichen Abschirmungen der beiden Alkinwasserstoffatome zum Ausdruck kommt. Eine bei tiefen Temperaturen bevorzugte geometrische Anordnung des  $\pi$ -gebundenen Acetylens lässt sich mit Hilfe des heute allgemein anerkannten Modells der Metall–Olefin-<sup>24,25</sup> bzw. Metall–Alkin-Bindung<sup>25,26</sup> erklären, das ein synergistisches Zusammenwirken eines  $\sigma$ - und eines  $\pi$ -Bindungsanteils annimmt. Eine bevorzugte Orientierung eines ungesättigten Liganden hängt demnach in erster Linie von der Geometrie der  $\pi$ -rückbindenden Metallorbitale ab. In einem oktaedrischen Komplex sind für die  $\pi$ -Rückbindung nur die  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ -Orbitale geeignet, die im Falle des Komplexes (III) den Acetylenliganden zwangsläufig mit seiner C–C-Achse parallel zu den Hauptachsen des Koordinationsoktaeders ausrichten sollten (IIIa bzw. IIIb). Falls diese Vorstellung zutrifft, wäre für den  $\pi$ -Acetylenkomplex (III) das Vorliegen von zwei Rotameren zu erwarten, die zusammen maximal vier verschiedene Alkin-Protonensignale zeigen sollten. Da nur zwei Signale beobachtet werden, könnte eines der beiden Rotameren sehr stark bevorzugt sein oder—was weniger wahrscheinlich ist—beide Rotamere könnten identische <sup>1</sup>H-NMR-Protonensignale besitzen. Stellt man in Rechnung, dass in IIIa der CO-Ligand, in IIIb der NO-Ligand gleichzeitig mit dem Acetylenliganden am gleichen  $d$ -Orbital um die Rückbindung konkurrieren und dass der NO-Ligand eine deutlich stärkere Rückbindung als der CO-Ligand ausbildet, so liegt die Annahme nahe, dass der  $\pi$ -Acetylenkomplex (III) bei tiefen Temperaturen in der Form IIIa eingefroren ist. Ebenfalls denkbare Orientierungen des Acetylenliganden sind in IIIc und IIId dargestellt: in diesen Fällen bildet die  $C\equiv C$ -Bindung mit den Oktaeder-Hauptachsen Winkel von etwa 45°. Allerdings fehlen bei diesen Anordnungen geeignete Orbitale für die Rückbindung. Die beträchtlichen Unterschiede in der chemischen Verschiebung der beiden Acetylenprotonen, die im Komplex III bei tiefen Temperaturen beobachtet werden, sind plausibel mit den Rotameren IIIa, IIIb und IIIc in Einklang zu bringen. Die schematischen Molekülmodelle lassen erkennen, dass sich in diesen Rotameren jeweils ein Proton des Acetylenliganden mehr in der Nähe des Cyclopentadienyl-



ringes, das andere aber deutlich im Einflussbereich des CO- bzw. NO-Liganden befindet. Versuchsweise ordnen wir das stärker abgeschirmte Signal dem Proton in der Nachbarschaft des Cyclopentadienylringes zu. Weitere Untersuchungen an ähnlichen Systemen sollen Aufschluss geben, welche geometrische Anordnung tatsächlich im eingefrorenen Molekül (III) vorliegt.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

##### Darstellung von $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_2H_2)$ (III)

In die gelb-braune Lösung von 1.28 g (0.0045 Mol) des Cyclooctenkomplexes  $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_8H_{14})^6$  in 50 ml  $N_2$ -gesättigtem Benzol wird 3 Stdn. lang bei etwa  $30^\circ$  gasförmiges Acetylen eingeleitet: dabei hellt sich die Farbe etwas auf. Anschliessend wird das Benzol abgezogen, und das freigesetzte Cycloocten wird am Hochvakuum entfernt. Der braune Rückstand wird in n-Pentan aufgenommen, die Lösung wird über Filterflocken filtriert und auf  $-80^\circ$  gekühlt, bis ein Gemisch des Ausgangskomplexes  $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_8H_{14})$  und des Acetylenkomplexes (III) auskristallisiert. Die pentan-feuchten Kristalle werden am Wasserstrahlvakuum getrocknet, dann wird der  $\pi$ -Acetylenkomplex (III) aus dem Gemisch bei etwa  $30^\circ$  an einen gekühlten Sublimationsfinger sublimiert. Das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial  $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_8H_{14})$  bleibt zurück und kann erneut eingesetzt werden. Ausbeute an  $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_2H_2)$  (III) 0.22 g (24%). Die gelben Kristalle schmelzen an Luft bei etwa  $70^\circ$ . (Gef.: C, 47.59; H, 3.50; N, 6.79; Cr, 25.76; Mol.-Gew. (massenspektroskopisch), 201.  $C_8H_7CrNO_2$  ber.: C, 47.77; H, 3.51; N, 6.96; Cr, 25.85%; Mol.-Gew., 201.15).

##### $^1H$ -NMR-Messungen

Die  $^1H$ -NMR-Spektren wurden an einem Varian A60 Spektrometer mit Temperaturkontrollgerät V-6057 aufgenommen. Als Bezugssignal diente int. TMS.

## DANK

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

## LITERATUR

- 1 C. E. Holloway, G. Hulley, B. F. G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 53.
  - 2 C. E. Holloway, G. Hulley, B. F. G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc., A*, (1970) 1653.
  - 3 R. Cramer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 217.
  - 4 R. Cramer, J. B. Kline und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2519.
  - 5 R. Cramer und J. J. Mrowca, *Inorg. Chim. Acta*, 5 (1971) 528.
  - 6 M. Herberhold und H. Alt, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 407.
  - 7 J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. II*, Pergamon Press, Oxford, 1966, S. 754–749 bzw. 848–851.
  - 8 M. M. Kreevoy, H. B. Charman und D. R. Vinard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1978.
  - 9 C. D. Cook und K. Y. Wan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2595.
  - 10 M. Camia, M. P. Lachi, L. Benzone, C. Zanzottera und M. Tacchi Venturi, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 251.
  - 11 (a) Y. Iwashita, F. Tamura und A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1179; (b) Y. Iwashita, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1178.
  - 12 R. M. Lynden-Bell und N. Sheppard, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 269 (1962) 385.
  - 13 A. C. Blizzard und D. P. Santry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5749.
  - 14 G. R. Davies, W. Hewertson, R. H. B. Mais, P. G. Owston und C. G. Patel, *J. Chem. Soc., A*, (1970) 1873.
  - 15 J. O. Glanville, J. M. Stewart und S. O. Grim, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) P9.
  - 16 C. Panattoni und R. Graziani, in M. Cais (Ed.), *Proc. XIth I.C.C.C., Haifa und Jerusalem*, 1968, Elsevier Publishing Company, New York, N.Y., 1968, S. 310; vgl. W. H. Baddley und G. L. McClure, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 261.
  - 17 A. N. Nesmeyanov, A. I. Gusev, A. A. Pasynskii, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und Yu. T. Struchkov, *Chem. Commun.*, (1969) 277; A. I. Gusev und Yu. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.*, 10 (1969) 294; *J. Struct. Chem. (USSR)*, 10 (1969) 270.
  - 18 A. N. Nesmeyanov, A. I. Gusev, A. A. Pasynskii, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und Yu. T. Struchkov, *Chem. Commun.*, (1969) 739; A. I. Gusev und Yu. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.*, 10 (1969) 515; *J. Struct., Chem. (USSR)*, 10 (1969) 426.
  - 19 J. H. Nelson, K. S. Wheelock, L. C. Cusachs und H. B. Jonassen, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 422.
  - 20 G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. II, Van Nostrand-Reinhold Company, New York-Cincinnati-Toronto-London-Melbourne, 1945, S. 288 ff.
  - 21 H. Kessler, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 219.
  - 22 P. Corradini und G. Allegra, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2271; M. F. Bailey und L. F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1314.
  - 23 A. F. Berndt und R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 118.
  - 24 J. Chatt und L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2939.
  - 25 J. H. Nelson, K. S. Wheelock, L. C. Cusachs und H. B. Jonassen, *Chem. Commun.*, (1969) 1019; *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7005.
  - 26 E. O. Greaves, C. J. L. Lock und P. M. Maitlis, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 3879.
- J. Organometal. Chem.*, 42 (1972)