

INTRAMOLEKULARER LIGANDENAUSTAUSCH IN EINKERNIGEN HETERODIEN-EISENTRICARBONYLKOMPLEXEN

DIETER LEIBFRITZ*

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt, D-6 Frankfurt/Main, Theodor-Stern-Kai 7 (West Germany)

und HEINDIRK tom DIECK

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, D-6 Frankfurt/Main, Theodor-Stern-Kai 7 (West Germany)

(Eingegangen den 18. August 1975)

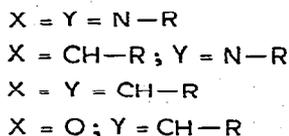
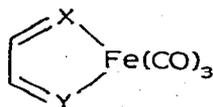
Summary

The intramolecular CO-exchange in several dieneiron tricarbonyls with heteroatoms in 1- and/or 4-position is studied by temperature dependent ^{13}C NMR spectroscopy. π, π -Bonded polar dienes show the highest barriers (10-14 kcal mol $^{-1}$), while the investigated σ, π - and σ, σ -diazadiene chelates have barriers of activation < 9 kcal mol $^{-1}$. This is in agreement with the local C_{3v} -symmetry of the $\text{Fe}(\text{CO})_3$ moiety in these complexes.

Zusammenfassung

An mehreren Dien-Eisen-tricarbonylen mit Heteroatomen in 1- und/oder 4-Position wird der intramolekulare CO-Austausch mit Hilfe von temperaturabhängigen ^{13}C -FT-NMR-Spektren untersucht. Die höchsten Barrieren weisen π, π -gebundene polare Diene auf (10-14 kcal Mol $^{-1}$), während die untersuchten σ, π - und σ, σ -Diazadienchelate Aktivierungsbarrieren < 9 kcal Mol $^{-1}$ haben. Das stimmt mit der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - C_{3v} -Lokalsymmetrie dieser Komplexe überein.

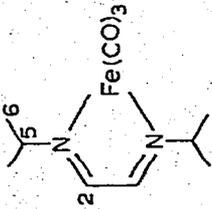
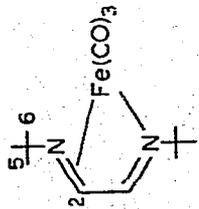
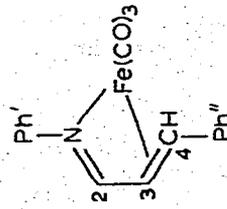
Konformative Beweglichkeiten und Ligandenaustauschreaktionen an Eisenkomplexen wurden, begünstigt durch die gute Löslichkeit dieser Verbindungen, schon mehrfach untersucht [1]. Die folgenden Untersuchungen beschränken sich auf einkernige Eisen-tricarbonylkomplexe von Vierzentren- π -Systemen,



(Fortsetzung s. S. 258)

TABELLE 1

 ^{13}C -NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNG IN DIEN-EISENTRICARBONYLEN ^a

	CO	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)
 (I)	Ligand	—	169.7	—	—	61.2	23.8	—
	Komplex (30°C)	215.5	141.6	—	—	63.6	15.9	—
	Komplex (-80°C)	215.5	141.6	—	—	63.6	15.9	—
 (II)	Ligand	—	157.8	—	—	58.1	29.4	—
	Komplex (30°C)	216.3	142.9 (σ)	—	—	64.0 (σ)	33.7 (σ)	—
	Komplex (-80°C)	216.3	142.9 (σ)	—	—	64.0 (σ)	33.7 (σ)	—
 (III)	Ligand	—	161.4	129.5	143.9	—	—	—
	Komplex (30°C)	209.4	104.4	62.6	74.9	—	—	—
	Komplex (-70°C)	212.5	104.4	62.6	62.3	—	—	—
	209.5							
	206.1							
		C(1)'		C(1)''				
			151.7	135.6				
			153.9	139.1				
			111	139.3				

wobei die Positionen 1 und/oder 4 von Heteroatomen besetzt sein können.

Im Falle von Butadienliganden ohne Heteroatome muss der Chelatligand π -gebunden sein, während bei Heterodienen sowohl π - als auch σ -Bindung zum Metallatom möglich ist [2]. Diese Frage lässt sich sehr bequem mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie klären, wenn man neben der Komplexverbindung zum Vergleich den freien Liganden vermisst.

Der chemische Verschiebungsunterschied der Kohlenstoffe in Position 2 (bzw. 3) zwischen freiem Ligand und komplexiertem Ligand ist charakteristisch für den Bindungstyp (s. Tab. 1). Der Azomethinkohlenstoff in Glyoxal-bis(isopropylimin) (I) wird durch die Komplexbildung von 159.7 ppm um 18.1 ppm nach höherem Feld verschoben. Eine Hochfeldverschiebung kleiner als 20 ppm wird generell für den Azomethinkohlenstoff beobachtet, wenn der Ligand eine σ,σ -Komplexbildung erfährt, so auch bei den (DAB)M(CO)₄-Komplexen der VIB-Metalle [3].

Im Glyoxal-bis(t-butylimin) (II) wird dagegen im ^{13}C -NMR-Spektrum (s. Fig. 1) nach der Komplexbildung eine Verdopplung der Signale für die Ligand-Kohlenstoffe beobachtet. So beträgt die Hochfeldverschiebung für einen Azomethinkohlenstoff 14.9 ppm, für den anderen dagegen 51.3 ppm. Dieser Umstand lässt sich nur damit erklären, dass sowohl eine σ -Bindung als auch eine π -Bindung vom Eisen zum Chelatliganden ausgebildet wird [2]. Bei Monoazabutadienliganden, in denen die C=C-Doppelbindung in jedem Fall π -gebunden sein muss, stellt sich nun die Frage, ob der Iminteil in Abhängigkeit vom Substituenten am Stickstoff auch σ - oder π -gebunden wird. Man findet jedoch, dass sowohl in Zimtanil (III) als auch in Crotonaldehyd-t-Butylimin (IV) beide Doppelbindungen π -gebunden sind. In beiden Fällen wird der Azomethinkohlenstoff um über 50 ppm nach hohem Feld verschoben (57.0 ppm bzw. 51.3 ppm).

Im π,π -Komplex Isopreneisentricarbonyl (V) werden Hochfeldverschiebungen von 39 ppm [C(2)] bzw. 55.1 ppm [C(3)] beobachtet. Wesentlich stärker sind allerdings die Hochfeldshifts für die terminalen Kohlenstoffe C(1) (72.5 ppm) bzw. C(4) (74.9 ppm). Zimtaldehydisentricarbonyl (VI) bildet ebenfalls einen π,π -Komplex aus, denn der aldehydische Kohlenstoff erfährt eine Hochfeldverschiebung von 70 ppm der Komplexbildung.

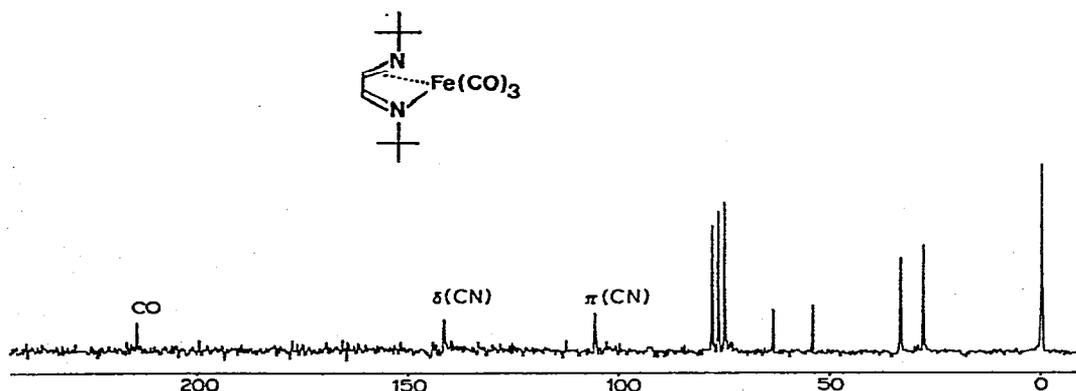


Fig. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum von Glyoxal-bis(t-butylimin)eisentricarbonyl mit σ - und π -Koordination.

Die starke Hochfeldverschiebung der Kohlenstoffe in π -komplexierten Doppelbindungen liegt daran, dass durch die Überlappung des Ligand- π -Orbitals mit einem freien Metall-Orbital die höchste Elektronendichte hauptsächlich in der Verbindungslinie Metall-Kohlenstoff zu finden ist und nicht mehr parallel zur Richtung der Kohlenstoffbindung.



Dadurch ändert sich der chemische Verschiebungstensor sehr stark und ähnelt eher demjenigen des Kohlenstoffs in gesättigten Verbindungen; der durch die Doppelbindung verursachte Abschirmterm fällt nämlich weg. Dass sich dabei die Hybridisierung am Kohlenstoff kaum ändert, kann man daran ablesen, dass die ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstante 1J bei der Komplexierung unverändert bleibt [4].

Die π,π -koordinierten Eisentricarbonyle unterscheiden sich in ihrer konformativen Beweglichkeit sehr deutlich von den σ,σ - bzw. σ,π -koordinierten Komplexen (s. Tab. 2). Alle drei Klassen zeigen bei Raumtemperatur (30°C) nur ein Carbonylsignal, d.h. die CO-Liganden tauschen ihre Positionen sehr rasch aus. Kühlt man die Verbindungen im NMR-Spektrometer ab, so zeigen die σ,σ -Komplexe und σ,π -Komplexe bis -80°C nach wie vor nur ein Carbonylsignal, m.a.W. der Ligandenaustausch verläuft nach wie vor sehr rasch. Im Gegensatz dazu spaltet das CO-Signal in den π,π -Komplexen auf (s. Tab. 2). Je nach Chelatligand beobachtet man entweder zwei CO-Signale (im Verhältnis 2 : 1) oder drei CO-Signale (im Verhältnis 1 : 1 : 1).

Die Tieftemperaturspektren werden verständlich, wenn man als Koordinationspolyeder eine tetragonale Pyramide annimmt, wobei sich das Eisen im Innern der Pyramide befindet und je zwei basale Positionen durch das Diensystem und zwei Carbonylliganden besetzt sind, während die apikale Position durch

TABELLE 2

BINDUNGSTYP, TIEFTEMPERATURAUFSPALTUNGSMUSTER DER CO-SIGNALE UND KOALESCENZTEMPERATUR DES CO-AUSTAUSCHES IN HETEROBUTADIENEISENTRICARBONYLEN

Komplex	Bindungstyp	Tieftemp. CO-Signal	T_c ($^\circ\text{C}$)	ΔG_c^\ddagger (Kcal mol $^{-1}$)
I	σ,σ	1 (-80°C)	—	<9.0
II	σ,π	1 (-80°C)	—	<9.0
III	π,π	1 : 1 : 1 (-70°C)	+20	13.7
IV	π,π	1 : 1 : 1 (-70°C)	-23	11.8
V	π,π	2 : 1 (-70°C)	-45	10.6
VI	π,π	1 : 1 : 1 (-50°C)	+25	14.0

den dritten CO-Liganden eingenommen wird [5]. Diese Anordnung wurde für Butadien-Eisentricarbonyl durch Röntgenstrukturuntersuchung bestimmt [6].

Ist das Diensystem symmetrisch, so müssen zwei CO-Signale im Verhältnis (2 : 1) auftreten, ist es unsymmetrisch, so sollten drei Signale auftreten.

Bei Isopreneisentricarbonyl (V) reicht die Störung offensichtlich noch nicht aus, um die beiden basalen CO-Liganden so stark zu unterscheiden, dass sie im Spektrum unterschiedliche Signale zeigen. Bei sämtlichen π,π -gebundenen Heterobutadienen beobachtet man dagegen drei Carbonylsignale im ^{13}C -NMR-Spektrum.

Je polarer die Dienkomponente und je verschiedener damit der Donatorcharakter der beiden π -Bindungen ist (vgl. Tab. 2, Lit. cit. 5, 11) umso höher sind die Koaleszenztemperaturen in den Komplexen. Sie ist bei weitem am höchsten in den π,π -Heterodienkomplexen. Dies sollte bedeuten, dass in den polaren Dienkomplexen die Kraftkonstanten der Metal-Carbonylschwingungen bzw. die Deformationskraftkonstanten für die einzelnen CO-Liganden verschieden sind. Unterstützt wird diese Annahme durch Röntgenstrukturdaten des Zimtaldehyd- [7] bzw. Zimtanil-Eisentricarbonylkomplexes [8], in denen wesentlich kürzere Abstände zwischen Eisen und dem Heteroatom als zwischen Eisen und C(4) der Dienkomponente gefunden wurden. Ausserdem sind die drei OC-Fe-CO-Winkel deutlich verschieden. Diese Komplexe besitzen daher weder die Struktur einer regelmässigen tetragonalen Pyramide noch einer trigonalen Bipyramide. Ob der Ligandenaustausch einfach durch Drehung der Dien- bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Hälfte geschieht oder durch eine Art Berry-Pseudorotation [9] oder Turnstile-Rotation [10], lässt sich gegenwärtig noch nicht entscheiden. In jedem Falle kann aus dem Fehlen der C_3 -Symmetrie des Carbonylteils bei den π -gebundenen Heterodienen (dies folgt auch aus den unterschiedlichen Fe-CO-Abständen in III und VI) geschlossen werden, dass die Deformationsbewegungen der Liganden unterschiedlich energiereich sein müssen je polarer die Heterodienkomponente ist. Dies erklärt, warum im unsubstituierten Butadienkomplex [5, 11] die Barriere für den Ligandenaustausch am geringsten ist. Noch geringer muss die Barriere für das trigonal bipyramidale Eisenpentacarbonyl sein, denn diese konnte im ^{13}C -NMR-Spektrum bislang nicht beobachtet werden [12]. Die niedrige Barriere für den CO-Platzwechsel in den σ,σ - bzw. σ,π -Chelatkomplexen überrascht zunächst, da die stärkere Donatoreigenschaft dieser Liganden zur verstärkten Rückbindung auf die CO-Gruppen führt. Möglicherweise bewirkt aber die zunehmende Elektronendichte eine Symmetrisierung der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe infolge elektrostatischer Abstossung. Hochaufgelöste IR-Spektren in n-Hexan zeigen für die Diazadien-Eisentricarbonyle I und II nur zwei scharfe CO-Banden (A_1, E) der ungefähren Intensität 1 : 2 [2], wie sie für lokale C_{3v} -Symmetrie zu erwarten sind, während die π -Komplexe jeweils drei getrennte Banden zeigen. Ob die Aktivierungsbarrieren für den CO-Platzwechsel streng mit der Aufspaltung der "E-Schwingung" und damit also mit der Abweichung von der C_{3v} -Symmetrie der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe korrelierbar sind, wird zur Zeit untersucht.

Experimenteller Teil

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-HX 90/4-15'' Puls Fourier Transform-Spektrometer aufgenommen. Bei den temperaturabhängigen

Spektren wurden 4-8 k Interferogramme gespeichert. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem externen Thermoelement, welches mit einem Quecksilberthermometer in einem nicht rotierenden, mit CDCl_3 gefüllten Probenröhrchen überprüft wurde. Der Messfehler bei der Temperaturmessung ist kleiner als $\pm 2^\circ\text{C}$.

Die Zuordnung der Signale wurde mit Hilfe von off-resonance und teilweise über die gekoppelten Spektren getroffen. Die Synthesen der untersuchten Verbindungen sind bereits in der Literatur beschrieben: Glyoxal-bis(isopropylimin) Eisentricarbonyl [2], Glyoxal-bis(t-butylimin) Eisentricarbonyl [2], Crotonaldehyd-t-butylimin-Eisentricarbonyl analog Lit. [13], Zimtanil-Eisentricarbonyl [13], Isopren-Eisentricarbonyl [14], Zimtaldehyd-Eisentricarbonyl [15].

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für ein Habilitationsstipendium (D.L.) gedankt. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für ihre Unterstützung, der BASF AG, Ludwigshafen, und der Hoechst AG, Frankfurt, für Sachspenden.

Literatur

- 1 B.E. Mann, *Adv. Organomet. Chem.*, **12** (1974) 135; L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organometal. Chem.*, **77** (1974) 1.
- 2 H. tom Dieck und A. Orlopp, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 246; *Int. Ed.*, **14** (1975) 251.
- 3 W. Majunke, D. Leibfritz, Th. Mack und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, **108** (1975) 3025; W. Majunke, Diplomarbeit, Universität Frankfurt, 1974.
- 4 H.L. Retcofsky, E.N. Frankel und H.S. Gutowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 2710.
- 5 C.G. Kreiter, S. Stüber und L. Wackerle, *J. Organometal. Chem.*, **66** (1974) C49.
- 6 O.S. Mills und R. Robinson, *Acta Cryst.*, **16** (1963) 758.
- 7 A. DeCian und R. Weiss, *Acta Cryst. B*, **28** (1972) 3273.
- 8 A. DeCian und R. Weiss, *Chem. Commun.* (1968) 348.
- 9 R.S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **32** (1960) 933.
- 10 P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfahl, F. Ramirez, E.A. Tsohis und I. Ugi, *Angew. Chem.*, **83** (1971) 691; *Int. Ed.*, **10** (1971) 687.
- 11 L. Kruczynski und J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 932.
- 12 O.A. Gansow, A.R. Burke und W.D. Vernon, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 2550.
- 13 S. Otsuka, T. Yoshida und A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 20.
- 14 R.B. King, T.A. Manuel und F.G.A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16** (1962) 233.
- 15 K. Stark, J.E. Lancaster, H.D. Murdoch und E. Weiss, *Z. Naturforsch. B*, **19** (1964) 283.