

Journal of Organometallic Chemistry, 191 (1980) 193–204
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

¹³C-NMR-SPEKTREN UND DYNAMISCHES VERHALTEN VON OLEFIN-ISONITRIL-EISENDICARBONYL-KOMPLEXEN *

MATTHIAS MÖLL *, HANS-JÜRGEN SEIBOLD und WERNER POPP

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, 8520 Erlangen (B.R.D.)

(Eingegangen den 15. Oktober 1979)

Summary

The ¹³C NMR spectra of the isonitrile complexes $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNR}$ (R = Me, EMe_3 ; E = Si, Ge, Sn) with butadiene, penta-1,3-diene, cyclohexa-1,3-diene, 2,3-dimethylbutadiene, cyclohepta-1,3-diene as olefinic ligands indicate the fluctuational behaviour of these compounds in solution. At low temperature there is a conformational preference in all cases so that one CO group occupies the apical position of a square pyramid whereas the isonitrile ligand together with a CO and the olefin part are in the basal positions. Depending on the various olefin ligands and the CNR groups the pseudorotation process is discussed on the basis of ΔG^\ddagger values for the CO/CNR ligand exchange.

Zusammenfassung

Die ¹³C-NMR-Spektren der Isonitrilkomplexe $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNR}$ (R = Me, EMe_3 ; E = Si, Ge, Sn) mit den Olefinliganden Butadien, Penta-1,3-dien, Cyclohexa-1,3-dien, 2,3-Dimethylbutadien und Cyclohepta-1,3-dien zeigen, dass diese Verbindungen in Lösung alle fluktuierende Strukturen besitzen. Bei tiefen Temperaturen wird dabei in Lösung stets diejenige konformative Ligandenanordnung bevorzugt, bei der eine CO-Gruppe die apikale Position einer quadratischen Pyramide einnimmt, während der Isonitrilligand zusammen mit einem CO- und dem Olefinrest die basalen Positionen besetzen. Die Abhängigkeit des Pseudorotationsprozesses von den verschiedenen Olefinliganden und dem CNR-Resten wird auf der Basis der ΔG^\ddagger -Werte für den CO/CNR Austausch diskutiert.

* Herrn Professor Helmut Behrens zu seinem 65. Geburtstag am 30. Mai 1980 gewidmet.

Einleitung

Dien-eisentricarbonyl-Komplexe wurden in einer Reihe von Arbeiten anhand ihrer NMR-Spektren ausführlich beschrieben [1–4]. Diese Tricarbonylverbindungen zeigen alle fluktuierendes Verhalten (Nonrigidity), das formal durch eine Pseudorotation des $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Restes relativ zum Diensystem beschrieben werden kann [4–6]. Die Abhängigkeit dieser Pseudorotation von der elektronischen Struktur des Diensystems, die etwa durch Variation elektronenziehender Substituenten oder durch Heterodiene verändert werden kann, ist gut untersucht [7–12]. Dagegen sind bis auf ^{31}P -NMR-Untersuchungen [3,13] keine ^{13}C -NMR-Arbeiten bekannt, die den Einfluss einer $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{L} \neq \text{CO}$) Gruppe auf den Mechanismus dieser Ligandenbewegung beschreiben. Dies mag unter anderem damit zusammenhängen, dass von Verbindungen des Typs $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{olen} = 1,3\text{-Dien}$, $\text{L} = \text{einzähniger Ligand} \neq \text{CO}$) bisher nur P-, As-, Sb-substituierte Derivate bekannt sind [11,13,14–16]. In neuerer Zeit sind jedoch durch Alkylierung von anionischen Cyanosalzen des Typs $[\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ [17–19] Isonitril-substituierte Komplexe leicht zugänglich geworden [20]. In einer kürzlich erschienen Arbeit werden solche durch Alkylierung, Silylierung, Germylie rung bzw. Stannylie rung erhaltenen Isonitrilderivate $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNR}$ ($\text{olen} = \text{Butadien}$, Penta-1,3-dien , $\text{Cyclohexa-1,3-dien}$, $2,3\text{-Dimethylbutadien}$, $\text{Cyclohepta-1,3-dien}$; $\text{R} = \text{Me}$, EMe_3 ; $\text{E} = \text{Si}$, Ge , Sn) beschrieben [21], über deren ^{13}C -NMR-Spektren und dynamisches Verhalten im folgenden berichtet wird.

I. Diskussion der ^{13}C -Spektren

Die ^{13}C -PFT-Spektren der 18 Olefin-isonitril-dicarbonyl-Verbindungen zeigen alle neben den Signalen für die CO-Liganden ($\delta(\text{CO})$: 223–224 ppm) und die CNMe_3 -Gruppen ($\delta(\text{CN})$: 197.6–183.4 ppm) die charakteristischen Linien komplexgebundener Olefinliganden (Tab. 1). Sämtlichen ^{13}C -NMR-Spektren dieser Verbindungen ist weiterhin eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit gemeinsam, wie sie bereits bei den entsprechenden Cyanosalzen $[\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ ($\text{olen} = \text{verschiedene } 1,3\text{-Diene}$) beobachtet wurde [19]. Es treten nämlich bei tiefen Temperaturen sowohl für den $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNR}$ -Rest als auch für den Dienteil der Komplexe zusätzliche Linien auf. Allerdings konnte bei dem Methylisonitrilderivat des 2,3-Dimethylbutadiens kein auswertbares Tieftemperatur-spektrum erhalten werden.

Fe(CO)₂CNR-Teil (R = Me, EMe₃)

Während bei Temperaturen über 250 K in den Spektren der genannten Verbindungen für den $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNR}$ -Rest ($\text{R} = \text{Me}$, EMe_3 ; $\text{E} = \text{Si}$, Ge , Sn) jeweils 1 CO- und 1 CN-Signal auftritt, findet man unterhalb von 230 K bei allen Komplexen eine Aufspaltung der CO und im Falle der Pentadien-Komplexe auch der CN-Signale (Tab. 1). Damit zeigen die Methyl-, Silyl-, Germyl- und Stannyl-isonitril-Derivate $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNR}$ zunächst ein den $\text{olenFe}(\text{CO})_3$ -Komplexen analoges Verhalten [1,4], wie es auch schon beim $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNEt}$ beschrieben wurde [22]. Das Auftreten von 2 CO-Signalen gleicher Intensität in den Tieftemperaturspektren der Butadien-, Cyclohexadien-, 2,3-Dimethylbutadien-

und Cycloheptadien-Verbindungen lässt sich in Übereinstimmung mit den Röntgenstrukturen von $C_4H_6Fe(CO)_3$ [23] und $C_6H_8Fe(CO)_2CNEt$ [22] damit erklären, dass die beiden CO-Gruppen in der quadratisch pyramidalen Umgebung des Eisens je eine basale und eine apikale Stellung einnehmen. Dabei kann jeweils das CO-Signal bei tieferem Feld (223–220, 1 ppm) dem apikal stehenden und das bei höherem Feld (217.4–214.5 ppm) dem basal stehenden CO-Liganden zugeordnet werden. Lediglich bei den Penta-1,3-dienderivaten $C_5H_8Fe(CO)_2CNMe$ und $C_5H_8Fe(CO)_2CNEMe_3$ (E = Si, Ge, Sn) beobachtet man 3 CO und 2 CN-Signale. Da das Pentadien als einziges der hier untersuchten Olefine keine Spiegelebene besitzt, sind bei tiefen Temperaturen formal zwei Isomere mit apikalem CO-Liganden möglich (Fig. 1), woraus sich für die CO- und $CNEMe_3$ -Gruppen insgesamt 3 bzw. 2 magnetisch nicht äquivalente Positionen ergeben.

Auch hier erscheint eine Zuordnung des am stärksten entschirmten Signals bei 221.1–222.9 ppm zu den apikalen CO-Liganden als sinnvoll, jedoch ist es schwierig abzuschätzen, ob sich die Methylgruppe des Pentadiens stärker abschirmend auf die *trans*- oder *cis*-Position in der Basis der Pyramide auswirkt. Bemerkenswert sind in der Pentadienreihe noch die unterschiedlichen Koaleszenztemperaturen der Austauschvorgänge zwischen den beiden basalen Positionen der quadratischen Pyramide bzw. den basalen und der apikalen Position. Während der Austauschvorgang für das apikal stehende CO aufgrund der Frequenzdifferenz von $\nu(CO)_{ap}$ zu $\nu(CO)_{bas}$ bereits bei 223 K zu einem scharfen Signal führt, erhält man für die CO- und $CNEMe_3$ -Liganden in den basalen Stellungen wegen der wesentlich kleineren Frequenzdifferenz von $\nu(CO/CNEMe_3)_{bas(I)}$ zu $\nu(CO/CNEMe_3)_{bas(II)}$ erst bei Temperaturen unter 210 K jeweils 2 scharfe Linien. Die relativen Intensitäten verhalten sich dabei wie 2/1/1/1/1 ($\delta(CO)_{ap} : \delta(CO)_{bas(I)} : \delta(CO)_{bas(II)} : \delta(CN)_{bas(I)} : \delta(CN)_{bas(II)}$), wobei sich dieses Verhältnis beim weiteren Abkühlen jedoch als stark temperaturabhängig erweist (Fig. 2). Welches der beiden Isomeren I bzw. II (Fig. 1) hierbei bevorzugt wird, kann aus den experimentellen Daten nicht entschieden werden.

Die chemischen Verschiebungen für die CO-Resonanzsignale liegen bei sämtlichen Komplexen in dem für Eisencarbonylverbindungen typischen Bereich, wobei das gemittelte CO-Signal bei Raumtemperatur erwartungsgemäss um ca. 1–2 ppm gegenüber dem Signal für das basale CO nach tieferem Feld verschoben ist, während der Frequenzabstand zum apikalen CO stets doppelt so gross ist. Da die CN-Signale alle bei tiefem Feld auftreten ergibt sich daraus eindeutig, dass in sämtlichen Komplexen eine Isonitrilgruppierung mit einer Fe–C–N–R (R = Me, EMe_3) Verknüpfung vorliegt. Dabei ist in der Reihe vom $SiMe_3$ -

(Fortsetzung s. S. 199)

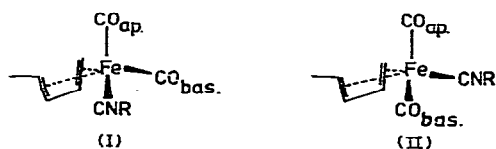


Fig. 1. Isomere bei den $C_5H_8Fe(CO)_2CNRMe_3$ -Komplexen bei tiefer Temperatur (R = EMe_3 , E = Si, Ge, Sn).

202	222.9	184.6	89.5	81.2	56.1	40.2	- ^a	-2.5
	217.3	184.2	87.1	78.9	50.9	33.8		
	217.0							

T(K)	CO	CN	C(2/3)	C(1/4)	C(5/6)	EMe ₃		
298	216.6	197.7	85.6 (D, 168)	60.2 (D, 156)	24.9 (T, 127)	0.1 (Q, 120)		
180	220.1 215.2	194.0	85.6 ^b	62.4 57.6	24.8	-0.1		
298	217.4	190.8	85.6 (D, 168)	59.2 (D, 156)	25.1 (T, 127)	1.4 (Q, 129)		
183	221.6 216.6	186.6	85.6 ^b	63.5 56.9	25.0	1.0		
298	218.3	190.1	85.7 (D, 166)	59.1 (D, 152)	25.1 (T, 127)	-3.1 (Q, 132)		
184	221.9 217.4	184.8	86.8 84.9	62.5 56.1	25.0	-3.2		
T(K)	CO	CN	C(2/3)	C(1/4)	C(5/6)	EMe ₃	NMe	
298	216.7	165.4	97.7 (S, -)	41.2 (T, 156)	20.5 (Q, 127)		28.6 (Q, 145)	
298	216.6	197.0	98.3 (S, -)	42.3 (T, 159)	20.9 (Q, 125)	0.4 (Q, 129)		
189	220.3 214.7	194.8	98.3	44.6 40.2	20.9	-0.1		
298	217.4	190.7	97.7 (S, -)	41.8 (T, 156)	20.8 (Q, 127)	1.53 (Q, 129)		
191	221.3 215.6	187.2	97.5	44.3 39.1	20.9	1.1		
298	218.4	189.9	97.7 (S, -)	41.8 (T, 156)	21.0 (Q, 127)	-2.8 (Q, 131)		
192	222.2 ⁴ 216.5	185.6	97.5	44.6 38.5	21.0	-3.0		

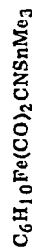
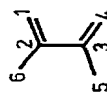
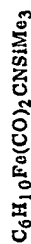
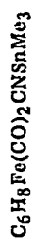
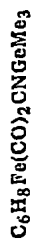
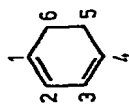
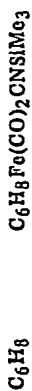
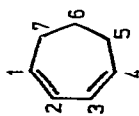


TABELLE 1 (Fortsetzung)

Olefinligand	Komplex	T(K)	CO	CN	C(2/3)	C(1/4)	C(5/7)	C(6)	EMe ₃	NMe
C ₇ H ₁₀	C ₇ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNMe	208	216.8	105.1	87.5 (D, 161)	55.8 (D, 144)	28.8 (T, 128)	24.8 (T, 124)		28.8 (Q, 144)
		200	221.0	161.0	88.6 88.7	56.1 52.8	28.6	24.8		28.6
C ₇ H ₁₀	C ₇ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNSiMe ₃	208	216.1	197.6	87.9 (D, 171)	57.0 (D, 139)	28.8 (T, 135)	24.7 ^a (T, 140)	0.1 (Q, 122)	
		210	220.9	194.5	89.0 87.9	59.4 54.7	28.6	24.7	-0.5	
C ₇ H ₁₀	C ₇ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNGeMe ₃	208	217.5	191.5	87.9 (D, 164)	56.3 (D, 142)	28.9 (T, 127)	25.0 ^a (T, 126)	1.43 (Q, 127)	
		212	221.7	186.6	89.1 87.4	59.2 53.3	29.0	25.0	0.9	
C ₇ H ₁₀	C ₇ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNSnMe ₃	208	217.9	191.1	88.1 (D, 156)	56.0 (D, 142)	28.9 (T, 127)	25.6 (T, 120)	-2.7 (Q, 129)	
		211	222.6	184.9	89.4 87.2	59.2 52.4	28.9	25.1	-2.8	



^a Teilweise vom Solvenz verdeckt, ^b Breite Signale.

über das GeMe_3 - zum SnMe_3 -Derivat stets eine Verschiebung des CN-Signals nach höherem Feld zu beobachten, was mit der zunehmenden Abschirmung durch diese Metalle zu erklären ist. Dieser Effekt führt umgekehrt zu einer geringfügigen Entschirmung der CO-Liganden, deren Signale in dieser Reihe eine Tieffeldverschiebung erfahren. Neben den ^{13}CO und ^{13}CN -Signalen wird der $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNR}$ -Teil ($\text{R} = \text{Me}, \text{EMe}_3$) dieser Komplexe noch durch ein charakteristisches Quartett der Methylgruppen in den ^1H -gekoppelten Spektren gekennzeichnet, dessen chemische Verschiebung nahezu temperaturunabhängig ist.

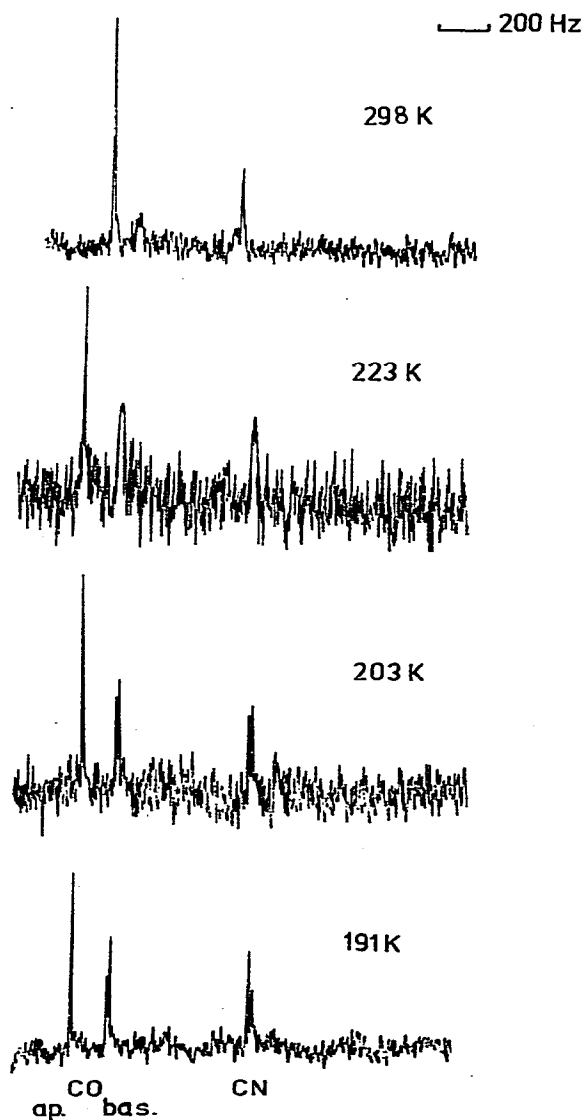


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der ^{13}CO - und ^{13}CN -Signale von $\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$ (Toluol- d_8).

Dien-Teil

Sämtlichen Komplexen $\text{oleFe}(\text{CO})_2\text{CNEMe}_3$ ist neben dem $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN-EMe}_3$ -Rest der Dienteil der C-Atome 1–4 im olefinischen Liganden gemeinsam (Tab. 1). Die 3 acyclischen und 2 cyclischen Olefinliganden unterscheiden sich formal durch verschiedene, am Butadiengerüst gebundene gesättigte Kohlenstoffgruppierungen, die nicht an der Koordination des Metalls beteiligt sind. Die Zuordnung der einzelnen Ligandsignale konnte mit Hilfe der entkoppelten Spektren getroffen werden. Die chemischen Verschiebungen sowie die Kopplungskonstanten (Tab. 1) liegen in dem für Olefin-metallkomplexe erwarteten Bereich, wobei speziell die inneren C-Atome des Dienteiles C(2/3) stets bei tieferem Feld als die äusseren C-Atome C(1/4) erscheinen, womit sich sämtliche Verbindungen als typische Vertreter der Dien-eisencarbonyl-Komplexe erweisen.

Gegenüber den Spektren bei Raumtemperatur erhöht sich in den Tieftemperaturspektren die Anzahl der Linien für die C-Atome der Olefinliganden, dabei ist in einigen Fällen eine Verdopplung der Signale zu beobachten (Tab. 1).

Bei den Komplexen $\text{oleFe}(\text{CO})_2\text{CNEMe}_3$ mit Butadien, Cyclohexadien, 2,3-Dimethylbutadien und Cycloheptadien, deren Olefinliganden eine Spiegelebene besitzen, sind infolge des langsamen Austauschprozesses bei tiefen Temperaturen sämtliche Kohlenstoffatome dieser Liganden nicht mehr äquivalent und sollten demnach unterschiedliche chemische Verschiebungen zeigen. Während dies bei den Dienkohlenstoffatomen C(1/4) in allen Fällen gut zu beobachten ist, findet man bei C(2/3) nur in einigen Fällen diese Signalaufspaltung. Dagegen tritt bei den übrigen C-Atomen C(5)–C(7), die nicht an der Koordination des Eisens beteiligt sind, keine Aufspaltung der Resonanzlinien auf. Dies kann damit gedeutet werden, dass experimentell die niedrigeren Koaleszenztemperaturen für die inneren Kohlenstoffatome C(2/3) bzw. die C-Atome C(5)–C(7) bei diesen Verbindungen nur teilweise bzw. gar nicht erreicht werden. Das wird im übrigen in den limitierten Spektren der Butadien- und Cycloheptadien-Verbindungen durch die grösseren Frequenzabstände der ^{13}C -Signale für die Atome C(1/4) bestätigt, da diese etwa doppelt so gross sind wie die von C(2/3) (Tab. 1).

Bei den Pentadienderivaten, deren Olefinligand keine Spiegelebene besitzt, zeigt sich in den Tieftemperaturspektren für die ^{13}C -Resonanzen des Dienliganden ein den ^{13}CO - und ^{13}CN -Signalen analoges Verhalten. Infolge der zusätzlichen Isomeriemöglichkeit gemäss Fig. 1 sind für die 5 C-Atome des C_5H_8 insgesamt 10 Signale in den ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -Spektren dieser Komplexe zu erwarten. Tatsächlich werden 9 Signale gefunden, wobei auch hier wahrscheinlich die Koaleszenztemperatur für C(5) nicht erreicht wurde.

Dynamisches Verhalten

In einer Reihe von Arbeiten, die in mehreren Übersichtsartikeln referiert werden [5,6], wird ausführlich über Polyen-metalltricarbonyl bzw. phosphin-substituierte Polyen-metallcarbonyl-Komplexe und deren Umlagerungen berichtet. Dabei werden bislang für den Ligandenaustausch 3 Prozesse diskutiert, nämlich einmal eine Drehung des Dien- bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - oder $\text{Fe}(\text{CO})_{3-x}\text{L}_x$ -Restes (L = P-Ligand, $x = 1, 3$) [1,3,32] oder eine Art Berry-Pseudorotation

[2,24] bzw. Turnstile-Rotation [25]. Inwieweit das dynamische Verhalten der olenFe(CO)₂CNR-Verbindungen durch einen dieser Mechanismen zu beschreiben ist, zeigen deren ¹³C-NMR-Spektren.

Dazu wurden zunächst die ΔG^\ddagger -Werte auf der Basis der temperaturabhängigen ¹³CO-Signale bestimmt (Tab. 2), wobei die Annahme von $\Delta S^\ddagger = 0$ dadurch gerechtfertigt scheint, dass an ähnlichen Olefin-eisentricarbylen eine gute Übereinstimmung zwischen den nach der Eyring-Gleichung berechneten und den näherungsweise ermittelten Aktivierungsparametern besteht [4]. Bei den Olefin-isonitril-eisendicarbonyl-Komplexen zeigen sich nur relativ geringe Unterschiede in den ΔG^\ddagger -Werten (Tab. 2). Geht man vom Derivat mit dem einfachsten Olefingerrüst, dem Butadien aus, so zeigt sich, dass zusätzliche Methylgruppen an den inneren C-Atomen C(2/3) des Diens keinen Einfluss auf ΔG^\ddagger haben, dagegen erhöht eine Methylgruppe am äusseren C(4)-Atom, beispielsweise bei den C₅H₈-Derivaten, die Energiebarriere um ca. 1 kcal/mol. Die kleinsten ΔG^\ddagger -Werte von 8.4–8.9 kcal/mol ± 0.3 ergeben sich bei den Cyclohexadienverbindungen, was in gutem Einklang mit dem beim C₆H₈Fe(CO)₃ gefundenen ΔG^\ddagger von 9.2 kcal/mol steht [4] (Tab. 2 und 3). Daraus ergibt sich weiterhin, dass bei Ersatz einer CO-Gruppe durch ein Isonitril die Energiebarriere für den Ligandenaustausch in diesen Komplexen kaum beeinflusst wird. Weiter zeigt sich, dass SiMe₃-, GeMe₃- und SnMe₃-Reste am Stickstoff keinen merklichen Einfluss auf die ΔG^\ddagger -Werte haben, wie aus einem Vergleich der Daten von [C₄H₆Fe(CO)₂CN]⁻ bzw. [C₅H₈Fe(CO)₂CN]⁻ und den entsprechenden Isonitrilverbindungen zu entnehmen ist.

Das dynamische Verhalten dieser Isonitrilkomplexe wird somit ebenso wie das von olenFe(CO)_{3-x}(PF₃)_x (x = 1, 2) [3,26,27] nicht durch sterische Effekte beeinflusst. Vielmehr spielen elektronische Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle, wie dies bei Komplexen mit nicht konjugierten Diensystemen beobachtet wurde [2]. Mit der Elektronendichteverteilung lässt sich auch

TABELLE 2

KOALESZENZTEMPERATUREN DES CO-AUSTAUSCHES IN OLEFIN-ISONITRIL-EISEN-DICARBONYLEN

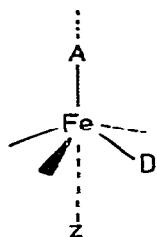
Olefin	Komplex	T _C (K)	ΔG_c^\ddagger (kcal/mol)
Butadien	C ₄ H ₆ Fe(CO) ₂ CNSiMe ₃	212	9.8
	C ₄ H ₆ Fe(CO) ₂ CNGeMe ₃	216	10.0
	C ₄ H ₆ Fe(CO) ₂ CNSnMe ₃	218	10.1
Pentadien	C ₅ H ₈ Fe(CO) ₂ CNSiMe ₃	233	10.8
	C ₅ H ₈ Fe(CO) ₂ CNGeMe ₃	235	10.9
	C ₅ H ₈ Fe(CO) ₂ CNSnMe ₃	236	11.0
Cyclohexadien	C ₆ H ₈ Fe(CO) ₂ CNSiMe ₃	180	8.4
	C ₆ H ₈ Fe(CO) ₂ CNGeMe ₃	185	8.6
	C ₆ H ₈ Fe(CO) ₂ CNSnMe ₃	193	8.9
2,3-Dimethylbutadien	C ₆ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNSiMe ₃	209	9.7
	C ₆ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNGeMe ₃	216	10.0
	C ₆ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNSnMe ₃	219	10.2
Cycloheptadien	C ₇ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNSiMe ₃	223	10.3
	C ₇ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNGeMe ₃	225	10.4
	C ₇ H ₁₀ Fe(CO) ₂ CNSnMe ₃	228	10.5

TABELLE 3

AKTIVIERUNGSPARAMETER DES CO-AUSTAUSCHES EINIGER OLEFIN-EISENCARBONYL-VERBINDUNGEN

Olefin	Komplex	ΔG^\ddagger (kcal/mol)	Literatur
Butadien	$C_4H_6Fe(CO)_3$	10.0	4
	$C_4H_6Fe(CO)_2PF_3$	E_a 6.7	26
	$C_4H_6Fe(CO)(PF_3)_2$	8.8	26
	$[C_4H_6Fe(CO)_2CN]^-$	9.1	19
Pentadien	$[C_5H_8Fe(CO)_2CN]^-$	10.3	19
Cyclohexadien	$C_6H_8Fe(CO)_3$	9.2	4
	$C_6H_8Fe(CO)_2PF_3$	<7	27

erklären, warum bei Dien-trifluorphosphin-eisendicarbonyl-Verbindungen [3] der PF_3 -Ligand stets die apikale Stellung in der quadratisch pyramidalen Umgebung des Eisens einnimmt. Dagegen nehmen bei den Anionen $[oleFe(CO)_2CN]^-$ bzw. den neutralen Komplexen $oleFe(CO)_2CNR$ ($R = Et$ [22], EMe_3) die CN^- -bzw. CNR -Gruppen stets eine basale Position ein. Sowohl nach der Polaritätsregel [28,29] als auch nach MO-Rechnungen von Hoffman et al. [30,31] erwartet man für pentakoordinierte d^8 -Metall-Komplexe mit quadratisch-pyramidaler Geometrie, dass σ -Donorliganden (D) die basalen Positionen besetzen. Dagegen sollten σ -Acceptoren (A) apikal stehen, da das HOMO-Orbital solcher ML_5 -Systeme eine hohe Elektronendichte in der z -Achse besitzt:



Nachdem das σ -Donatorvermögen in der Reihe $PF_3 < CO < CNR < CN^-$ zunimmt, ist leicht zu erkennen, dass Olefin-isonitril-eisendicarbonyl-Verbindungen in Lösung eine konformative Ligandenanordnung mit basal stehendem Isonitril bevorzugen, wie dies auch im Festzustand zu beobachten ist [22]. Aus den ^{13}C -NMR-Spektren der Pentadienderivate $C_5H_8Fe(CO)_2CNMe_3$ geht hervor, dass der Ligandenaustausch in Lösung scheinbar so erfolgt, dass die cyclische Anordnung der 2 CO- und des $CNMe_3$ -Liganden im $Fe(CO)_2CNMe_3$ -Teil des Komplexes erhalten bleibt.

In Fig. 3 sind dafür drei mögliche Ligandenaustausch-Mechanismen gezeigt. Demnach wird sowohl bei der Berry-Pseudorotation (BPR) als auch bei der Turnstile-Rotation (TR) (Fig. 3a) bzw. der Rotation des $Fe(CO)_2CNMe_3$ -Restes relativ zum Dienteil (Fig. 3b) ein Übergangszustand durchlaufen, bei dem das Diensystem in der quadratisch-pyramidalen Ligandenanordnung formal eine Drehung um 180° ausgeführt hat. Die ^{13}C -Spektren der hier diskutierten

Isonitril-Komplexe geben jedoch keinen Hinweis auf einen solchem Übergangszustand mit apikal stehendem Isonitril.

Am Beispiel der Pentadienderivate zeigt sich, dass für den CO/CNMe₃-Ligandenaustausch ein BPR-Mechanismus deshalb unwahrscheinlich ist, weil dabei 2 trigonal-bipyramidale Übergangszustände durchlaufen werden, die für 1,3-Diene aufgrund der dabei auftretenden Winkeldeformationen ungünstig sind [2] (Fig. 3a). Damit ist das dynamische Verhalten dieser Olefin-isonitril-eisendicarbonyl-Komplexe in Lösung am besten durch einen (2 + 3)TR-Mechanismus bzw. eine Drehung der beiden Molekülfragmente, des Dien oder des Fe(CO)₂CNR-Teiles relativ zueinander, zu beschreiben.

Experimentelles

Die ¹³C-NMR-Spektren (25.154 MHz) wurden mit einem JOEL JNM-PS 100-PFT-Spektrometer mit Nicolet 1080-Rechner aufgenommen. Es wurden jeweils zwischen 1000–2000 scans akkumuliert bei 90° Anregung (18 μs) mit

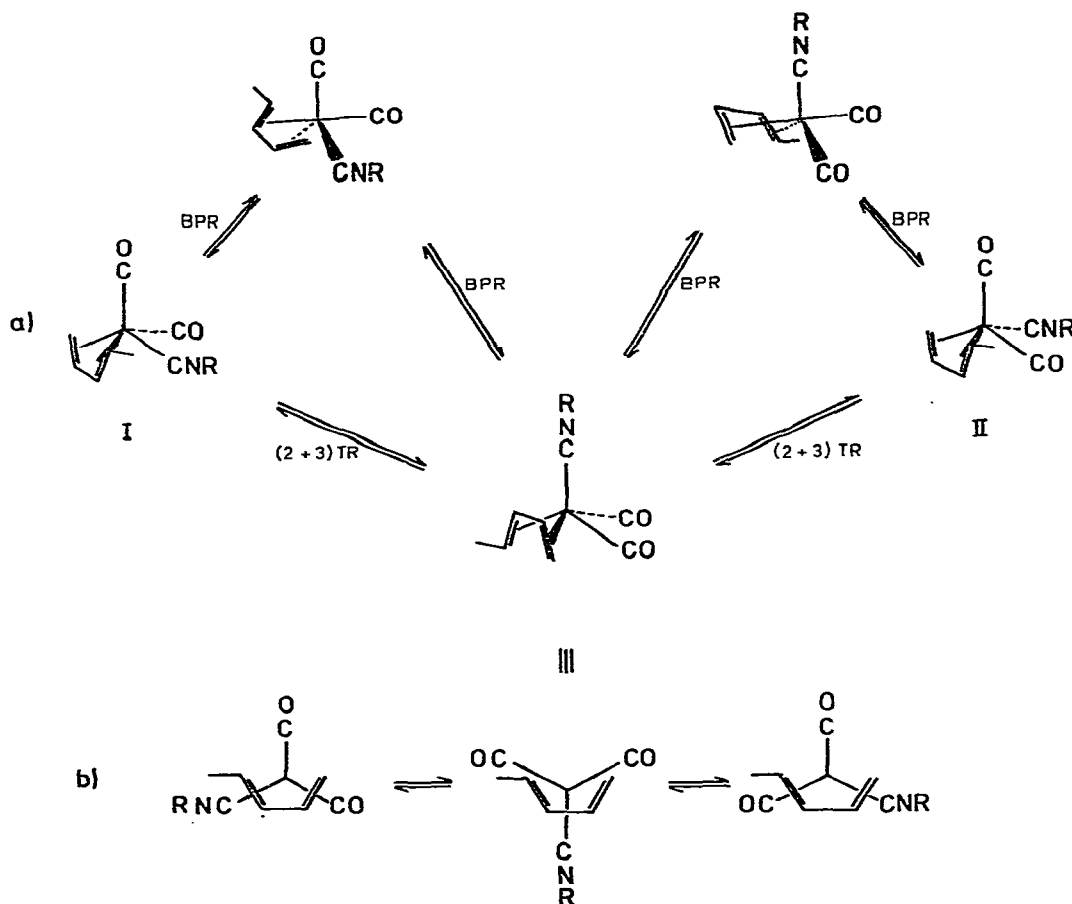


Fig. 3. Isomerisierungsmechanismen bei den $C_5H_8Fe(CO)_2CNMe_3$ -Derivaten: (a) Berry-Pseudorotation (BPR) bzw. Turnstile-Rotation (TR); (b) Drehung des $Fe(CO)_2CNMe_3$ -Restes relative zum Dienteil.

8–10 sec Pulsabstand. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem externen Thermoelement, wobei der Messfehler $\pm 2^\circ\text{C}$ beträgt. Die Isonitrilkomplexe $\text{olenFe}(\text{CO})_2\text{CNR}$ (olen = C_4H_6 , C_5H_8 , C_6H_8 , C_6H_{10} , C_7H_{10} ; R = Me, EMe_3 ; E = Si, Ge, Sn) wurden auf dem in der erwähnten Arbeit beschriebenen Wege dargestellt [12].

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Behrens für die Bereitstellung von Institutsmitteln und Herrn Dr. P. Hofmann, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, für hilfreiche Diskussionen.

Literatur

- 1 C.G. Kreiter, S. Stüber und L. Wackerle, *J. Organometal. Chem.*, **66** (1974) C49.
- 2 L. Kruczynski und J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 932.
- 3 M.A. Busch und R. Clark, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 226.
- 4 L. Kruczynski und J. Takats, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 3140.
- 5 J.W. Faller, *Advan. Organometal. Chem.*, **16** (1977) 211.
- 6 L.M. Jackman und F.A. Cotton, *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press 1975, S. 377 und S. 489.
- 7 N.S. Nametkin, S.P. Gubin, A.I. Nekhaev und V.D. Tyurin, *J. Organometal. Chem.*, **114** (1976) 299.
- 8 A.J. Pearson, *Aust. J. Chem.*, **29** (1976) 1679.
- 9 D.H. Gibson und Tek-sing Ong, *J. Organometal. Chem.*, **155** (1978) 221.
- 10 D. Leibfritz und H. tom Dieck, *J. Organometal. Chem.*, **105** (1976) 255.
- 11 A. Vessieres und P. Dixneuf, *J. Organometal. Chem.*, **108** (1976) C5.
- 12 A. Vessieres, D. Touchard und P. Dixneuf, *J. Organometal. Chem.*, **118** (1976) 93.
- 13 T.H. Whitesides und R.A. Budnik, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 664.
- 14 R. Edwards, J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 2105.
- 15 A. Reckziegel und M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, **3** (1965) 341.
- 16 G. Cardaci und G. Concetti, *J. Organometal. Chem.*, **90** (1974) 49.
- 17 H. Behrens und M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **416** (1975) 193.
- 18 H. Behrens, M. Moll, W. Popp und P. Würstl, *Z. Naturforsch. B*, **32** (1977) 1227.
- 19 M. Moll, H. Behrens und W. Popp, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **458** (1979) 202.
- 20 H. Behrens, M. Moll und P. Würstl, *Z. Naturforsch. B*, **31** (1976) 1017.
- 21 H. Behrens, H. Seibold und M. Moll, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 22 H. Behrens, G. Thiele, A. Pürzer, P. Würstl und M. Moll, *J. Organometal. Chem.*, **160** (1978) 255.
- 23 O.S. Mills und G. Robinson, *Acta Cryst.*, **16** (1963) 758.
- 24 R.S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **32** (1960) 953.
- 25 P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E.A. Tsohis und I. Ugi, *Angew. Chem.*, **83** (1971) 691.
- 26 J.D. Warren und R.J. Clark, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 373.
- 27 J.D. Warren, M.A. Busch und R.J. Clark, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 452.
- 28 R.J. Gillespie, *J. Chem. Educ.*, **47** (1970) 18.
- 29 E.L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 613.
- 30 A.R. Rossi und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 365.
- 31 T.A. Albright, P. Hofmann und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 7546.
- 32 F.A. Van-Catledge, S.D. Ittel und J.P. Jesson, *J. Organometal. Chem.*, **168** (1979) C25.