

Preliminary communication

CIDNP-NACHWEIS VON RADIKALEN WÄHREND DER PHOTOLYSE VON η^3 -ALLYL-ÜBERGANGSMETALLVERBINDUNGEN*

R. BENN und G. WILKE*

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 7. Mai 1979)

Bei vielen metallorganischen Verbindungen von Hauptgruppenmetallen findet bei thermischer oder photochemischer Anregung eine homolytische Spaltung von Metall–Kohlenstoff-Bindungen unter Bildung von freien Radikalen statt [1]. Es gibt bisher jedoch kaum Beweise für ähnliche Prozesse bei Übergangsmetallverbindungen [2]. Schlüsse auf einen Radikalmechanismus allein aus den Produkten sind zweifelhaft, denn bei Übergangsmetallverbindungen sind weitere Zerfallswege wie z.B. reduktive Eliminierung, α - und β -H-Eliminierung oder auch Ligand-Wasserstoff-Eliminierung möglich [2]. Ein eindeutiger Beweis für eine Radikalreaktion wird jedoch mit der Beobachtung von CIDNP-Effekten [3] während der Photolyse von wohl definierten Verbindungen erbracht.

Wir berichten hier über den Zerfall von Tetra- $(\eta^3$ -allyl)-Verbindungen von Molybdän, I, Wolfram, II [4], Zirkon, III und Hafnium, IV, sowie von Cyclo-octatetraen-bis- $(\eta^3$ -allyl)-zirkon(V) und -hafnium(VI) [5]. Alle diese Verbindungen können anhand ihres ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrums als η^3 -Allyl-Verbindungen identifiziert werden. III–VI sind strukturdynamische Systeme und zeigen bei 0°C im ^1H -NMR-Spektrum das Muster eines AX_4 -Spinsystems. Der Bereich des langsamen Austauschs (AM_2X_2 -Spinsystem) wird für III bei Temperaturen unterhalb -70°C erreicht (80 MHz, $E_A = 14.9$ kcal/Mol) [5b, c, 6], im Falle von IV, V und VI jedoch erst bei Temperaturen von unterhalb -150°C (z.B. IV, 400 MHz, $E_A = 6.1$ kcal/Mol) [7].

Bei UV-Bestrahlung von I in Toluol- d_8 im Kernresonanzspektrometer** werden in den während der Reaktion aufgenommenen Spektren A/E Multiplett-polarisationen bei $\delta = 5.73$, $\delta = 4.97$ und $\delta = 1.98$ beobachtet. Gleiche Effekte wie bei der Photolyse von I werden auch bei II, IV, V und VI beobachtet. Diese Resonanzen gehören zu den Vinyl- und Methylenprotonen des Reaktionsproduktes Hexadien-1,5 (VII). Die A/E-Multiplett-polarisation stammt von Allylmetallradikalpaaren aus Triplettzuständen von I oder aus freien Allylradikalen.

*Herrn Professor E. Havinga zum 70. Geburtstag gewidmet.

**Die UV-Bestrahlungen wurden mit dem Licht einer 1000 W Hg-Xe-Hochdruckdampf-lampe (Hanovia 977B-1) ausgeführt, siehe Ref. 8.

In den relaxierten Dunkelspektren erscheint VII als ein Hauptreaktionsprodukt. Die Verstärkungsfaktoren deuten darauf hin, dass der radikalische Zerfallsweg wesentlich ist.

Andersartige CIDNP-Spektren erhält man jedoch bei der Photolyse von III (ebenfalls in Benzol- d_6 oder Toluol- d_8 gelöst). Das Hauptreaktionsprodukt

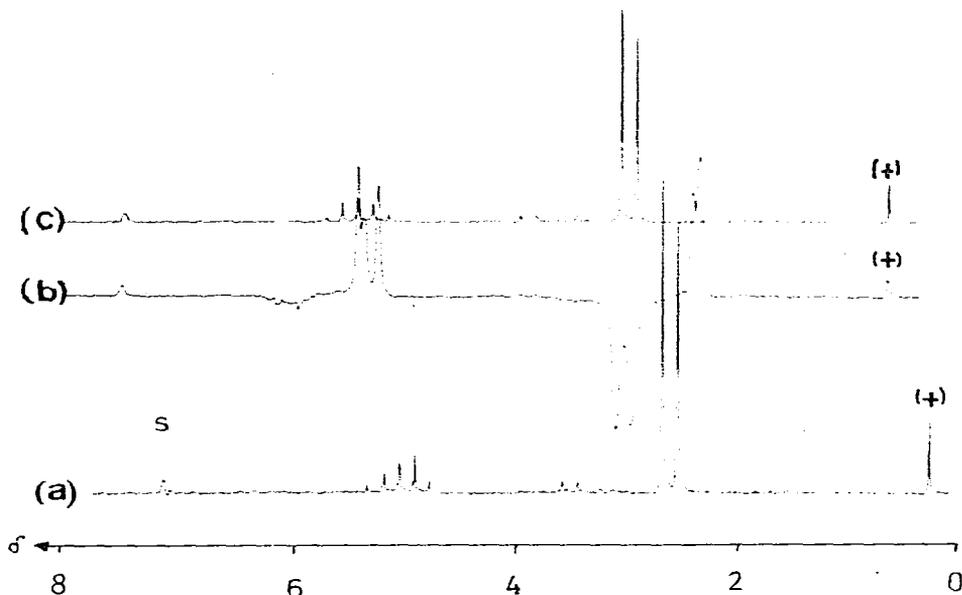
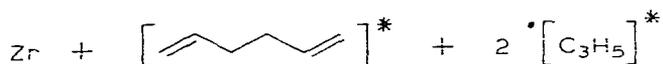
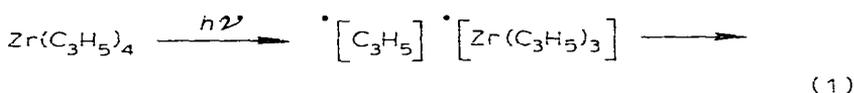
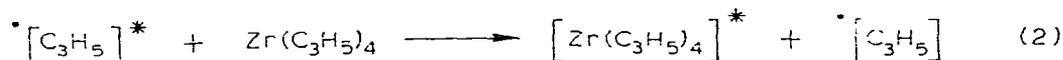


Fig. 1. 90 MHz ^1H -NMR-Spektren von III in Benzol- d_6 : (a) vor der Bestrahlung, (b) während der Bestrahlung von 15 s; Aufnahmezeit 5 s, (c) 5 Minuten nach der Bestrahlung. Die Skala bezieht sich auf Spektrum (a), S symbolisiert das Lösungsmittel und (+) Silikonfett.

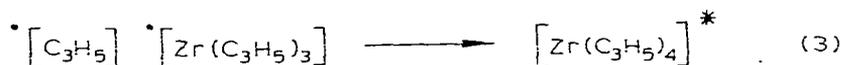
Hexadien-1,5 (VII) erscheint in Nettopolarisation (δ 5.73 E, δ 4.97 A, δ 1.98 A) (Gl. 1).



Darüber hinaus ist die Ausgangssubstanz polarisiert (δ 2.51 E), was auf eine bimolekulare Substitutionsreaktion von III (Gl. 2).



oder auf eine Abreaktion gemäss Gl. 3 zurückzuführen ist:



*Symbolisiert Polarisationseffekte, d.h. Nicht-Boltzmann-Population der Kernspinniveaus.

In jedem Fall treten Radikalpaare vom Typ $\cdot [C_3H_5] \cdot [Zr(C_3H_5)_3]$ auf, und aufgrund der beobachteten CIDNP-Nettoeffekte ist 10^{-9} Sekunden eine untere Grenze für die Größenordnung der Lebensdauer dieser Spezies.

Zusätzlich zu der Photolyse wurde die Thermolyse von I—VI (gelöst in Toluol- d_8) untersucht. I zersetzt sich bei $100^\circ C$ nur langsam, während II—VI bei Temperaturen um $80^\circ C$ mit Halbwertszeiten von einigen Minuten zerfallen. CIDNP-Effekte können in diesen Reaktionen nicht beobachtet werden. Propen (und Cyclooctatetraen bei V und VI) ist Hauptprodukt. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass bei der thermischen Zersetzung von $Zr(CH_2C_6H_5)_4$ keine ESR-Signale, d.h. ebenfalls keine Radikale beobachtet werden konnten [9].

Offensichtlich sind bei der Thermolyse von I—VI konzertierte Zerfallswege gegenüber radikalischen begünstigt. Bei Photoaktivierung findet eine homolytische Spaltung — vermutlich aus η^1 -Allylformen heraus — statt. Letztere Spezies werden als kurzlebige Zwischenstufen zur Interpretation des fluktuierenden Verhaltens in η^3 -Allyl-Übergangsmetall-Verbindungen postuliert [5b, c, 6, 10] — die beobachteten CIDNP-Effekte sind ein starker Hinweis für die Existenz solcher Spezies. Unsere Beobachtungen geben Anlass zu einer erneuten Überprüfung der Angabe, dass freie Radikale bei der Photolyse der I und II entsprechenden tetra(crotyl)-Verbindungen von Molybdän und Wolfram nicht auftreten [11].

Literatur

- 1 M.F. Lappert und W.P. Lednor, *Adv. Organometal. Chem.*, 14 (1976) 345 ff.
- 2 R.R. Schrock und G.W. Parshall, *Chem. Rev.*, 76 (1976) 243.
- 3 L.T. Muus, P.W. Atkins, K.A. McLauchlan und J.B. Peterson (Eds.), *Chemically Induced Magnetic Polarization*, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, 1977.
- 4 (a) W. Oberkirch, Dissertation, T.H. Aachen, 1963; (b) G. Wilke et al., *Angew. Chem.*, 75 (1963) 17.
- 5 (a) H.-J. Kablitz und G. Wilke, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) 241; (b) E. Steinrücke, Dissertation Univ. Bochum 1966; G. Wilke, E. Steinrücke et al., *Angew. Chem.*, 78 (1966) 157, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 581; (c) E.G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle und G. Wilke, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 183.
- 6 J.K. Krieger, J.M. Deutsch und G.M. Whitesides, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1535.
- 7 R. Benn, unveröffentlichte Ergebnisse, 1978.
- 8 R. Benn und H. Dreeskamp, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 101 (1976) 11.
- 9 K.-H. Thiele, E. Köhler und B. Adler, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 153.
- 10 G. Wilke, *Proc. Robert A. Welch Foundation Conf. Chem. Res. IX, Organometallic Compounds*, 1965, S. 165.
- 11 V.A. Kormer, L.F. Shelokhneva und N.A. Kartsivadze, *Dokl. Chem., Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect.*, 239 (1978) 10.