

Journal of Organometallic Chemistry, 217 (1981) 365—371
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

LXXVII *. KONFORMATIONSANALYSE VON $C_5H_5(CO)_2Mo$ -AMIDINAT-KOMPLEXEN MIT HILFE DES KERN-OVERHAUSER-EFFEKTS

HENRI BRUNNER *, GIUSEPPE AGRIFOGLIO,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31,
D-8400 Regensburg (Deutschland)*

REINHARD BENN ** und ANNA RUFÍNSKA **

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr
(Deutschland)*

(Eingegangen den 11. März 1981)

Summary

$C_5H_5(CO)_2Mo$ -benzamidinato complexes with various N-substituents were investigated by 1H NMR spectroscopy at 400 MHz. The preferred conformations of the thermodynamically more stable isomers were established by means of Nuclear-Overhauser-Effect Difference Spectroscopy.

Zusammenfassung

$C_5H_5(CO)_2Mo$ -benzamidinato-Komplexe mit verschiedenen N-Substituenten wurden 1H -NMR-spektroskopisch bei 400 MHz untersucht. Anhand der Kern-Overhauser-Effekt-Differenzspektren wurden die Vorzugskonformationen für die thermodynamisch stabileren Isomeren ermittelt.

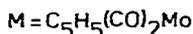
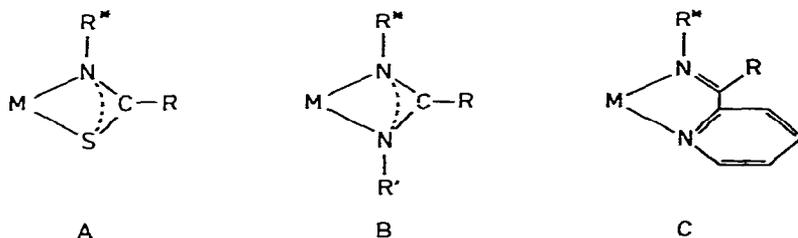
Einleitung

Im Hinblick auf die asymmetrische Katalyse erscheint interessant, welche Konformationen chirale Substituenten R^* an Chelatringen einnehmen [2,3]. Für die Übertragung der Chiralität auf benachbarte Koordinationsstellen des

* XXVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

** NMR-spektroskopische Untersuchungen.

Metallatoms ist insbesondere die Anordnung der Substituenten R^* an dem Ringatom, das unmittelbar an das Metallatom gebunden ist, von Bedeutung. Ist dieses Atom ein Stickstoffatom, so können alle möglichen Substituenten R^* über die entsprechenden primären Amine in die Nachbarstellung zum Metallatom eingeführt werden. Bisher wurden Konformationsanalysen im Hinblick auf die Einstellung der Reste R^* bezüglich Chelatring und Substituenten am Metallatom für $C_5H_5(CO)_2Mo$ -Komplexe des Typs A–C durchgeführt [2–8] (Schema 1).



SCHEMA 1

Die vier- und fünfgliedrigen Chelatringe in den Verbindungstypen A–C sind Röntgenstrukturanalysen zufolge eben [3,5,9,10]. Da die N-Atome sp^2 -hybridisiert sind, befindet sich jeweils das erste C-Atom der an N gebundenen Reste R^* ebenfalls in der Chelatringebene. Sind die R-Reste am benachbarten C-Atom Substituenten wie CH_3 oder C_6H_5 , so gelten für die Vorzugskonformationen eines Substituenten $R^* = CH(CH_3)(C_6H_5)$ in Bezug auf das Molekülfragment folgende Regeln abnehmender Bedeutung [2–6]:

1. Die C–H-Bindung liegt in der Ligandenebene und ist von M weggerichtet.
2. Eine C_5H_5/C_6H_5 -Wechselwirkung bedingt eine schwache Anziehung.
3. Eine C_5H_5 /Alkyl-Wechselwirkung hat eine schwache Abstossung zur Folge.

Diese Regeln gelten jedoch nicht nur für chirale Substituenten wie $CH(CH_3)(C_6H_5)$, sondern auch für andere Gruppen wie $CH_2C_6H_5$ oder $CH(CH_3)_2$.

In den Molekültypen A–C ist das Mo-Atom ein Asymmetriezentrum, das in den Konfigurationen (*R*) oder (*S*) auftreten kann. Bei Einsatz optisch reiner Reste R^* der Konfiguration (*S'*) existieren daher zwei Diastereomere (*RS'*) und (*SS'*) [11–13], die sich in ihren 1H -NMR-Spektren unterscheiden. Da in den Diastereomeren die Anordnung der Reste R^* (und R') durch den sterisch bedingten konformationsbestimmenden Effekt 1 diktiert wird, entscheiden die Effekte 2 und 3 darüber, welches Diastereomer bei der Gleichgewichtseinstellung begünstigt ist.

Die Basis der bisherigen Konformationsanalysen [2–8] war (a) eine Serie von Röntgenstrukturanalysen, (b) die Beeinflussung der chemischen Verschiebung der C_5H_5 -Signale durch den Ringstrom von Phenylsubstituenten, (c) die Analyse der Diastereomerenverhältnisse im Gleichgewicht. Als weitere unabhängige Untersuchungsmethode haben wir Messungen des Kern-Overhauser-Effekts (NOE) an Amidinato-Komplexen des Typs B durchgeführt.

Der Kern-Overhauser-Effekt wird seit längerem für stereospezifische Zuordnung von Atomen und Gruppen verwendet [14]. Im folgenden wird gezeigt,

dass die NOE-Differenz-Spektroskopie [15] eine direkte, schnelle und zudem äusserst empfindliche Technik bei der Konformationsanalyse obiger Komplexe darstellt. (Die Details der NOE-Differenz-Spektroskopie (NOEDS) sind in Ref. 15 aufgeführt.)

$C_5H_5(CO)_2MoN[CH_2(C_6H_5)]C(C_6H_5)N[CH(CH_3)(C_6H_5)]$ (Ia/Ib)

Figur 1A zeigt das 400 MHz 1H -NMR-Spektrum von I in Aceton- d_6 bei 210 K. Nach Integration der C_5H_5 -Signale liegen die Diastereomeren Ia/Ib im Verhältnis 83/17 vor. 16 Signale des im Überschuss vorhandenen, thermodynamisch stabileren Isomeren Ia wurden gefunden, wobei die Zuordnung gewisser Signale (12–16) untereinander vertauschbar ist (Tab. 1). Von dem nur in geringer Menge vorhandenen Diastereomer Ib sind lediglich die Signale 1', 2', 6', 7' und 11' gekennzeichnet. Die Phenylprotonen 12–16 sind bei 210 K inäquivalent, dies zeigt eine behinderte Rotation dieses Phenylrings an. Bei 300 K (Fig. 1B) beobachtet man verbreiterte Signale für 12–16 als Folge von chemischem Austausch. Für die übrigen Phenylgruppen findet man bei 210 K sowie bei 300 K jeweils ein Multiplett für die beiden *ortho*- und *meta*-Protonen, in Übereinstimmung mit einer raschen Rotation dieser Phenylringe bzgl. der NMR-Zeitskala. Die chemischen Verschiebungen sind in geringem Masse temperaturabhängig (Fig. 1).

In Figur 2 sind einige NOE-Differenz-Spektren (B–E) zusammen mit dem normalen Spektrum (A) von I dargestellt. Die Skala bezieht sich dabei auf Spektrum A; die NOE-Spektren sind als "staged plot" nach rechts versetzt. Die Differenz-Spektren erhält man durch Subtraktion eines freien Induktionsabfalls, aufgenommen nach Sättigung eines Multipletts, von einem normalen

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ) VON Ia/Ib UND IIa IN ACETON- d_6 (Standard LM \equiv 2.05). BEZEICHNUNG DER PROTONEN SIEHE Fig. 1–3

	I ^a		IIa ^b
	Ia	Ib	
1	4.48	4.43	4.42
2	1.32	1.28	1.35
3	7.15		7.17
4	7.39		7.37
5	7.36		7.31
6	3.85 ^c	4.27	3.39
7	4.25 ^c	4.03	0.89
8	7.15		0.91
9	7.34		
10	7.28		
11	4.60	5.43	5.12
12	7.37 ^d		7.20
13	7.58		7.49
14	7.58		7.53
15	7.68		7.49
16	7.73 ^d		7.40

^a Bei T 210 K. ^b bei T 300 K. ^{c, d} Zuordnung der Protonen 6 und 7 sowie 12 und 16 willkürlich.

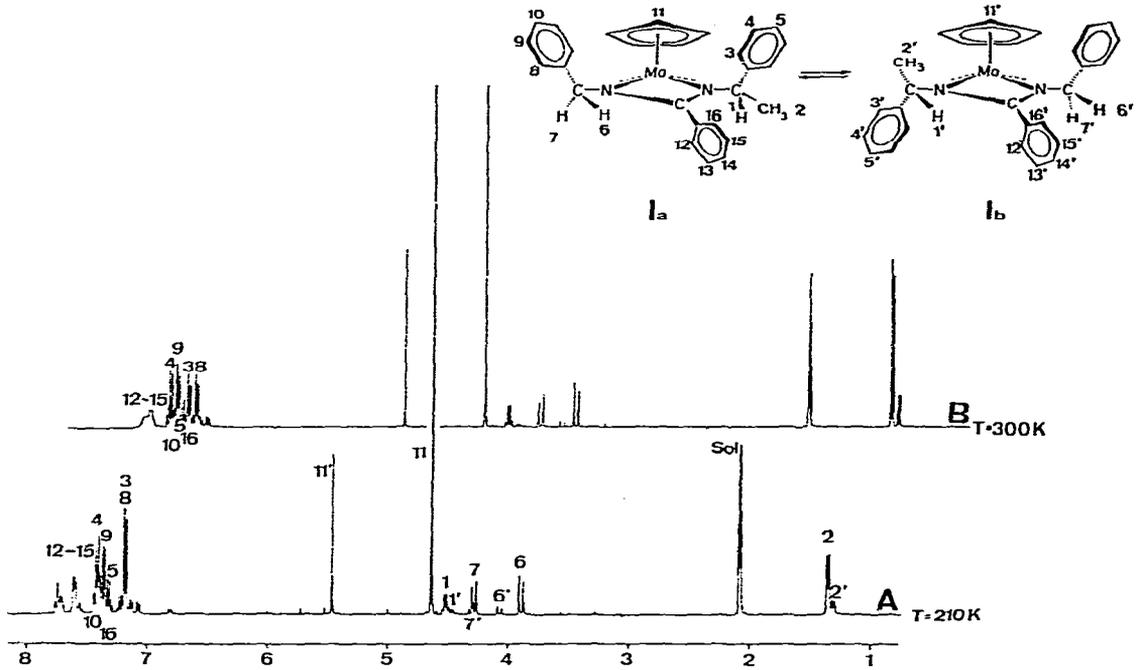


Fig. 1. 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Ia/Ib in Aceton- d_6 ($\delta = 2.05$) A, bei 210 K; B, bei 300 K.

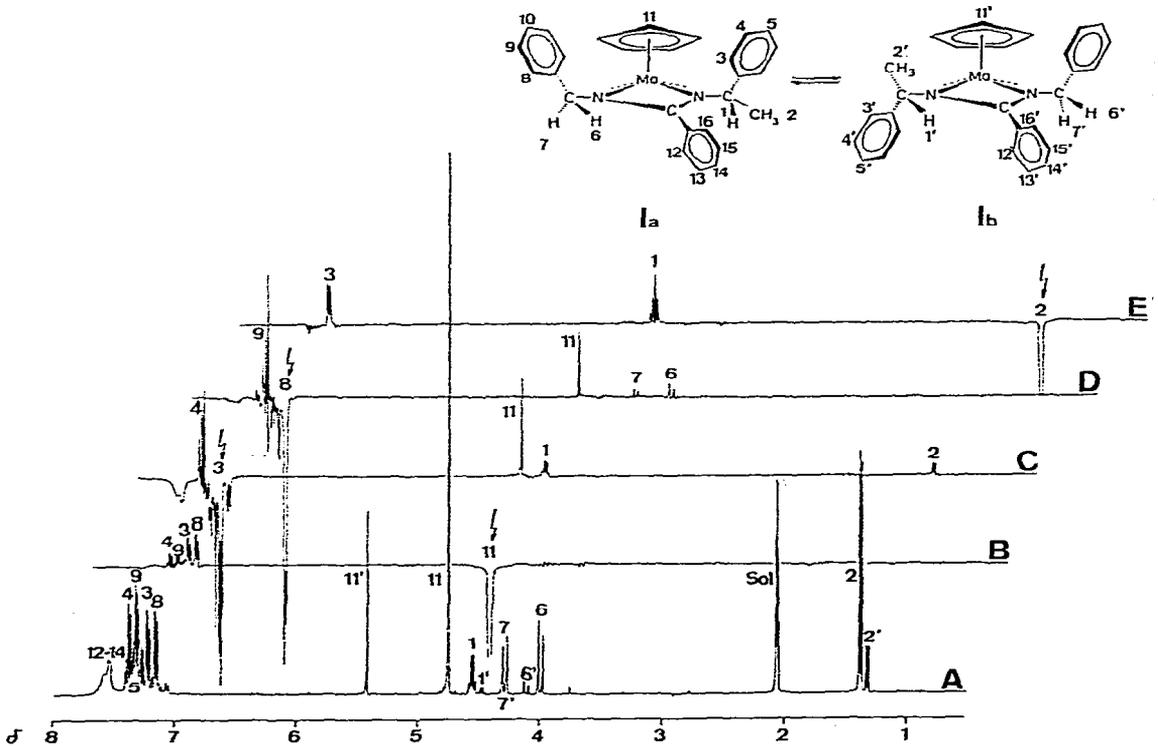


Fig. 2. 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Ia/Ib in Aceton- d_6 ($\delta = 2.05$) bei 300 K. A, normales Spektrum; B–E, Kern-Overhauser-Effekt-Differenzspektren. Die gesättigten Signale 11, 3, 8, 2 sind durch einen Pfeil markiert. Die gekennzeichneten, positiven Signale rühren von Overhauser-Effekten her.

freien Induktionsabfall ohne Sättigung [15]. Diese Aufnahmetechnik führt zu negativen Signalen für diejenigen Protonen, die gesättigt wurden, und zu positiven Signalen für diejenigen Protonen, mit denen seitens des gesättigten Protons Dipol–Dipol-Wechselwirkung durch den Raum besteht. Demzufolge erscheinen in den B–E-Spektren die gesättigten Signale als Emissionssignale und selektiv diejenigen, die diesen räumlich benachbart sind, als positive Signale (Absorption). Alle anderen Signale mitteln sich zu Null.

In Spektrum B sind die C_5H_5 -Protonen 11 gesättigt worden. Die positiven Signale der *ortho*- und *meta*-Phenylprotonen 3,8 und 4,9 zeigen, dass die Phenylringe, wie in der Konformation Ia wiedergegeben, räumlich dem C_5H_5 nah sind. In Spektrum C wird das Signal 3 (*o*-Protonen des α -Phenylethylsubstituenten) gesättigt. Neben den Effekten auf die Protonen 4,1 und die Methylgruppe 2, die den Protonen 3 am chiralen α -Phenylethylrest zwangsläufig benachbart sind, ist ein positives Signal für die C_5H_5 -Protonen 11 zu beobachten. Die negativen Signale bei tiefem Feld rühren von Magnetisierungsübertragung von 16 mit 12 her und weisen auf den chemischen Austausch von 12 und 16 hin. (Bei der Sättigung von 3 sind die Signale von 12 teilweise mitbestrahlt worden. Über die Verwandtschaft von NOEDS und Magnetisierungstransfer Differenz-Spektroskopie wurde kürzlich berichtet [15b]). Ähnlich werden bei Sättigung von 8 (Spektrum D) nicht nur die Signale 9, 6 und 7 der Protonen des Benzyl-Substituenten verstärkt, sondern auch das C_5H_5 -Signal 11. Die Spektren B, C und D beweisen damit die räumliche Nähe zwischen dem C_5H_5 -Ring und den beiden die Wasserstoffatome 3–5 und 8–10 tragenden Phenylresten. Umgekehrt wurde in Spektrum E die Methylgruppe 2 gesättigt, die vom C_5H_5 -Ring weit entfernt sein sollte. Dabei werden nur die Signale der Protonen 1 und 3 am α -Phenylethylrest verstärkt, nicht dagegen die der C_5H_5 -Protonen, in völliger Übereinstimmung mit den bisherigen Konformationsvorstellungen. Entsprechende NOE-Versuche stützen die für das thermodynamisch instabilere Isomere Ib vorgeschlagene Vorzugskonformation (Fig. 1, 2).



Für die NOE-Messungen an II wurde ein Diastereomerengemisch von IIa/IIb = 97.5/2.5 eingesetzt.

Figur 3A zeigt das 400 MHz 1H -NMR-Spektrum in Aceton- d_6 bei 300 K, in dem die Protonen des im Überschuss vorhandenen thermodynamisch stabileren Diastereomeren IIa zugeordnet sind. Vom thermodynamisch instabileren Diastereomeren IIb, das nur zu 2.5% vorliegt, ist lediglich das C_5H_5 -Signal 11' markiert. Im Gegensatz zu Ia sind in IIa auch bei Raumtemperatur (400 MHz) die fünf Protonen 12–16 des mittleren C-Phenylrings inäquivalent; eine Linienverbreiterung von 12–16 ist bei 300 K nicht feststellbar. Offenbar hat die Art der N-Reste (Benzyl Ia/Ib oder *i*-Propyl IIa/IIb) einen wesentlichen Einfluss auf die Aktivierungsbarriere für die Rotation des Phenylrings am mittleren C-Atom. Besonders interessant ist der Bereich der drei im Molekül vorhandenen Methylgruppen. Die Methylgruppe 2 des α -Phenylethylrestes erscheint bei wesentlich tieferem Feld als die Methylgruppen 7 und 8 des Isopropylrestes, die nahezu die gleichen chemischen Verschiebungen aufweisen. Die NOE-Spektren B–E sind in Figur 3 dem normalen Spektrum A gegenübergestellt. In Spektrum B wurde

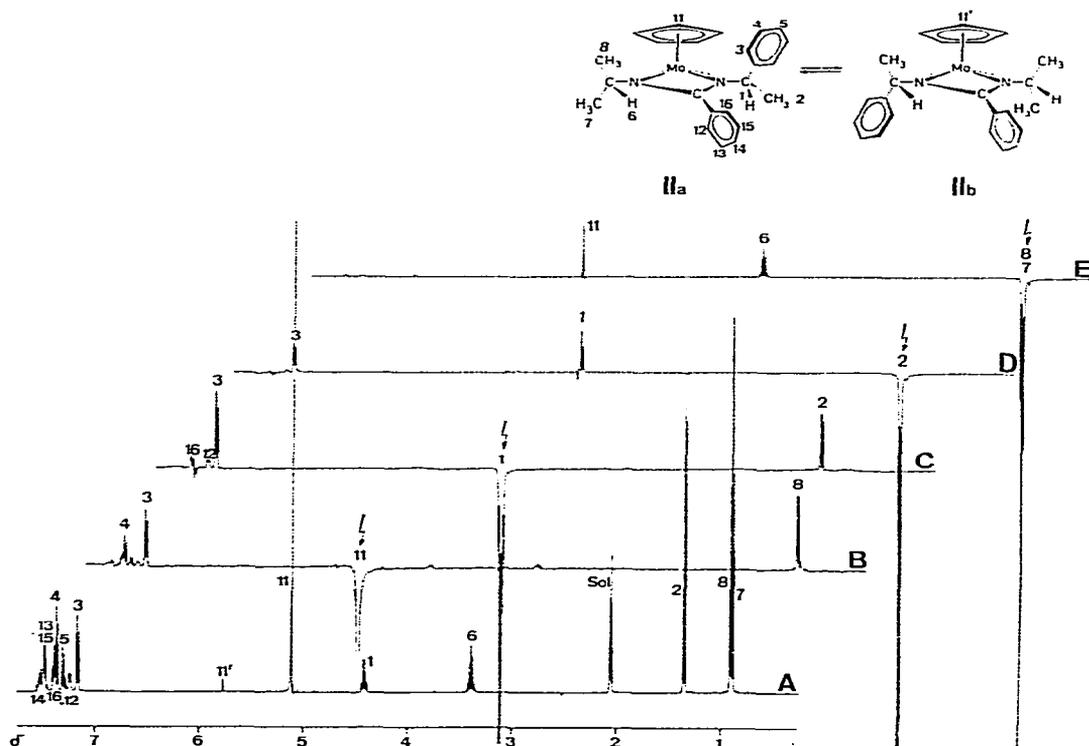


Fig. 3. 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von IIa/IIb in Aceton- d_6 ($\delta = 2.05$) bei 300 K. A, normales Spektrum; B–E, Kern-Overhauser-Effekt-Differenzspektren. Die gesättigten Signale 11, 1, 2 und 7 zusammen mit 8 sind durch einen Pfeil markiert. Die gekennzeichneten, positiven Signale rühren von Overhauser-Effekten her.

das C_5H_5 -Signal 11 gesättigt. Verstärkt werden dabei die Signale 3, 4 und 8, entsprechend der räumlichen Nachbarschaft der Protonen 3–5 des α -Phenylethylrestes und der Methylgruppe 8 des Isopropylrestes zum C_5H_5 -Ring. Von den drei im Molekül vorhandenen Methylgruppen 2, 7 und 8 ist also nur 8 dem C_5H_5 -Ring benachbart, während 2 und 7 ihm abgewendet sind. In Spektrum C wurde das CH-Proton 1 bestrahlt. Die Signalverstärkungen von 2 und 3 verwundern nicht, da sich die Methylgruppe 2 und die Protonen 3 wie 1 im chiralen Rest befinden. Eine Verstärkung des Cyclopentadienyl-Signals 11 wird nicht beobachtet. In D wird die Methylgruppe 2 des α -Phenylethylrestes gesättigt. Dies hat nur Auswirkungen auf die Intensität der Signale 1 und 3, die den anderen beiden Substituenten des α -Phenylethylrestes zuzuordnen sind. (Das Signal 1 zeigt neben NOE-Verstärkung Phasenverzerrungen infolge von Ticking-Effekten). In Spektrum E dagegen wird mit der Frequenz der Methylsignale 7 und 8 bestrahlt, wobei neben 6 das C_5H_5 -Signal 11 wegen der räumlichen Nachbarschaft zur Methylgruppe 8 verstärkt wird.

Die NOE-Spektren der Komplexe I und II zeigen somit, dass die Substituenten α -Phenylethyl, Benzyl und Isopropyl am Molybdänamidinat-Chelatring in $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}$ -Komplexen jeweils bestimmte Vorzugskonformationen einnehmen, die vom konformationsbestimmenden Effekt, C–H-Bindung in der

Ligandenebene und vom Metall weggerichtet, diktiert werden. Die übrigen Substituenten der an die N-Atome gebundenen C-Atome (H, CH₃, C₆H₅) können damit in die zwei Gruppen, dem Cyclopentadienyl zugewandt oder abgewandt unterteilt werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG und der Dynamit Nobel AG für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Brunner und A.F.M.M. Rahman, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 2 H. Brunner, in A. Müller, *Transition Metal Chemistry: Current Problems and the Biological as well as Catalytical Relevance*, Verlag Chemie, Weinheim, im Druck.
- 3 H. Brunner, G. Agrifoglio, I. Bernal und M.W. Creswick, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 641.
- 4 H. Brunner, J. Lukassek und G. Agrifoglio, *J. Organometal. Chem.*, 195 (1980) 63.
- 5 I. Bernal, M. Creswick, H. Brunner und G. Agrifoglio, *J. Organometal. Chem.*, 198 (1980) C4.
- 6 H. Brunner und G. Agrifoglio, *J. Organometal. Chem.*, 202 (1980) C43.
- 7 H. Brunner und D.K. Rastogi, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 891.
- 8 H. Brunner und D.K. Rastogi, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 89 (1980) 883.
- 9 M.G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner und J. Wachter, *J. Organometal. Chem.*, 137 (1977) 329.
- 10 I. Bernal, S.J. LaPlaca, J. Korp, H. Brunner und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 382.
- 11 H. Brunner, *Chemie in unserer Zeit*, 11 (1977) 157.
- 12 H. Brunner, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 250.
- 13 H. Brunner, *Advan. Organometal. Chem.*, 18 (1980) 151.
- 14 J.H. Noggle und R.E. Schirmer, *The Nuclear Overhauser Effect*, Academic Press, New York, 1971.
- 15 (a) W.E. Hull, *Aspect 2000 Application Note No. 1*, Bruker Report, 1 (1978) 4; (b) R. Benn, A. Ruffinska und G. Schroth, *J. Organometal. Chem.*, 1981, in press.