

$^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ IN (η^4 -BUTADIEN)ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

REINHARD BENN* und ANNA RUFÍŃSKA

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

(Eingegangen den 26. November 1986)

Summary

The indirect scalar spin–spin coupling constant $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ has been determined in dissolved (η^4 -diene)transition metal complexes using natural-abundance samples of complexes of Zr, Hf, Th, Mo, W, Fe, and Co. $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ is a sensitive probe for metal–diene bonding in such complexes: In planar η^4 -*s-cis*-diene compounds with similar carbon bond lengths, $J(^{13}\text{C}(1), ^{13}\text{C}(2)) \sim J(^{13}\text{C}(2), ^{13}\text{C}(3))$ is found, while with increasing participation of metallacyclopentene resonance hybrids, $^1J(^{13}\text{C}(1), ^{13}\text{C}(2)) < ^1J(^{13}\text{C}(2), ^{13}\text{C}(3))$ is observed. In (η^4 -*s-cis*- C_4H_6) ZrCp_2 $^1J(^{13}\text{C}(1), ^{13}\text{C}(2))$ is significantly larger than in (η^4 -*s-trans*- C_4H_6) ZrCp_2 .

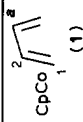
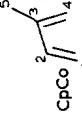
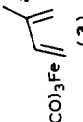

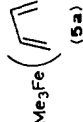
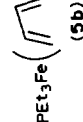
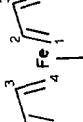
Zusammenfassung

Die indirekte skalare Spin–Spin Kopplungskonstante $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ von η^4 -koordinierten Dienen in Komplexen der Metalle Zr, Hf, Th, Mo, W, Fe und Co wurde von gelösten Proben mit natürlicher Isotopenhäufigkeit bestimmt. $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ ist eine empfindliche Sonde hinsichtlich der Dien–Metall-Bindungsverhältnisse: In planaren η^4 -*s-cis*-Dienen mit Bindungslängenausgleich ist $^1J(^{13}\text{C}(1), ^{13}\text{C}(2)) \sim ^1J(^{13}\text{C}(2), ^{13}\text{C}(3))$, während bei zunehmender Gewichtung von Metallacyclopentenresonanzhybriden $^1J(^{13}\text{C}(1), ^{13}\text{C}(2)) < ^1J(^{13}\text{C}(2), ^{13}\text{C}(3))$ gefunden wird. In (η^4 -*s-cis*- C_4H_6) ZrCp_2 ist $^1J(^{13}\text{C}(1), ^{13}\text{C}(2))$ signifikant grösser als in (η^4 -*s-trans*- C_4H_6) ZrCp_2 .

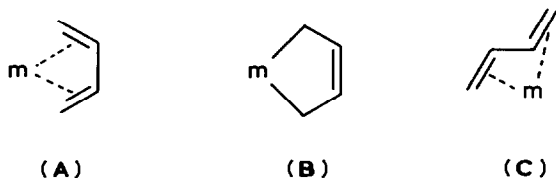
Einleitung

An einem Übergangsmetallkomplexrumpf können die vier Kohlenstoffatome eines Diens in verschiedener Weise koordiniert werden [1]. Den Strukturtyp A findet man bevorzugt bei den späten Übergangsmetallen: (η^4 -*s-cis*- C_4H_6) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ist hierfür ein typischer Vertreter. Charakteristisches Merkmal für solche Komplexe ist ein weitgehender Ausgleich der Dien-Bindungslängen [2]. Der Metallacyclopenten Strukturtyp B ist in (η^5 -Cp) $_2\text{Zr}(\eta^4$ -*s-cis*- C_4H_6) [3] besonders stark ausgeprägt. Hier sind die terminalen C–C-Dienbindungen länger als die zentrale C–C-Bindung. Die wenigen bislang publizierten Röntgenstrukturen von mononuklearen Komplexen vom Typ C, in denen das Dien in *s-trans* Konformation η^4 -koordiniert ist [3,4],

TABELLE 1. ^{13}C -NMR CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ (ppm)), $^1J(\text{C},\text{H})$ -KOPPLUNGSKONSTANTEN (in Klammern) UND $^1J(^{13}\text{C},^{13}\text{C})$ -WERTE (Hz) FÜR DIE KOMPLEXE 1-6 BEI T 310 K (ausser für 6 T 283 K)

Verbindung	$\delta(\text{C}(1))$	$\delta(\text{C}(2))$	$\delta(\text{C}(3))$	$\delta(\text{C}(4))$	$\delta(\text{C}(5))$	$^1J(\text{C},\text{C})$			
						$\text{C}(1),\text{C}(2)$	$\text{C}(2),\text{C}(3)$	$\text{C}(3),\text{C}(4)$	$\text{C}(4),\text{C}(5)$
 CpCo (1)	31.30 (157)	78.54 (162)				43.5			
 CpCo (2)	30.28 (156)	78.65 (164)	94.17	33.89 (156)	23.25 (127)	42.4	44.5	42.4	42.4
 (CO) $_3$ Fe (3)	37.96 (159)	84.87 (167)	103.18	43.80 (158)	22.43 (128)	44.3	45.0	45.1	43.6
 COFe (4)	37.62 (158)	87.57 (162)	93.77	37.56 (157)	21.92 (126)	46.7	46.5	46.6	44.4
 PMe $_3$ Fe (5a)	39.90 (154)	80.90 (163)				46.2			
 PEt $_3$ Fe (5b)	37.90 (154)	81.30 (163)				46.0			
 PEt $_3$ (6)	40.0 36.4	79.7 77.4	79.7 85.1	36.6 49.4	18.3	46.8 45.6	46.2	46.4 47.4	43.4

^a In Toluol- d_6 . ^b In Aceton- d_6 .



SCHEMA 1

zeigen, dass hier eine Bindungslängenalternanz wie beim freien Butadien [3] oder auch invers hierzu [4] vorliegen kann. In diesem Zusammenhang interessierte uns die Frage, inwieweit solche Strukturmerkmale bei gelösten Butadienkomplexen ebenfalls vorliegen und welcher Parameter hierfür eine charakteristische Sonde ist. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass sich die ^1H - [5] und ^{13}C - [6] NMR Verschiebungen und Kopplungskonstanten zur Charakterisierung der Strukturtypen A–C eignen. Der direkteste NMR-Parameter zur Beschreibung der Dien–Metall-Bindungsverhältnisse ist jedoch die indirekte skalare Spin–Spin Kopplungskonstante $J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ [7]. Bislang liegen einige $J(\text{C}, \text{C})$ -Werte für η^2 -koordinierte Olefine [8,9] und ausführliche Daten über $^1J(\text{C}, \text{C})$ in η^3 -Allylmetallkomplexen [10] vor. Werte für $J(\text{C}, \text{C})$ in Butadienkomplexen sind unseres Wissens jedoch bisher nur für den Strukturtyp A bei Komplexen der Eisengruppe bekannt [8]. Im folgenden wird über $J(\text{C}, \text{C})$ in Komplexen mit Strukturen vom Typ A–C berichtet und gezeigt, dass dieser Parameter in der Tat eine empfindliche Sonde für die Dien–Metall-Bindungsverhältnisse ist.

Experimentelles

Die Darstellung der Komplexe erfolgte nach bekannten Methoden: Die Synthese von **1** und **2** ist in Ref. 11, die von **3–6** in Ref. 12, die von **7–13** und **19** in Ref. 13 beschrieben. Zur Darstellung von **14** vgl. Ref. 14 und für neuere Synthesewege für **15–18** vgl. Ref. 15.

Für die ^{13}C -NMR-Untersuchungen von **1–19** wurden alle Substanzen in absolutierten perdeutierten Lösungsmitteln wie THF- d_8 , Toluol- d_8 , Aceton- d_6 oder Benzol- d_6 in möglichst hohen Konzentrationen gelöst und in 10 mm NMR-Präzisionsröhrchen abgeschmolzen.

Die NMR-Aufnahmen erfolgten an einem Bruker WH400 Spektrometer unter Verwendung eines multinuklearen 10 mm Breitbandkopfes. Der 90° ^{13}C -Puls betrug $19 \mu\text{s}$. Die $J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ Kopplungskonstanten wurden von Proben mit ^{13}C in natürlicher Isotopenhäufigkeit mit Hilfe der Inadequate Pulsfolge [16] bestimmt. Für Übersichtspektren wurde eine grosse Spektralbreite (bis zu 15 kHz) gewählt und die Inadequate Pulsfolge für eine mittlere Kopplungskonstante von $J(\text{C}, \text{C})$ optimiert. Die exakte Bestimmung von $^1J(\text{C}, \text{C})$ erfolgte anhand von optimierten Teilspektren. Der Fehler für $J(\text{C}, \text{C})$ in **1–19** ist kleiner als ± 0.7 Hz.







Ergebnisse und Diskussion

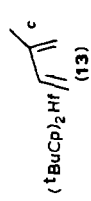
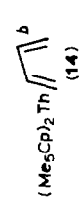
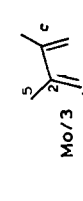
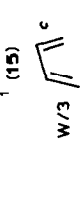
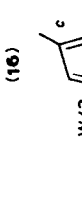
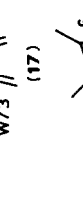
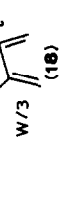
Die NMR-Spektren deuten an, dass die Eisenkomplexe **3–6** wie für $(\eta^4\text{-Dien})_2\text{FeCO}$ -Komplexe im Kristall [17] nachgewiesen, in Lösung ebenfalls eine

(Fortsetzung s. S. 310)

TABELLE 2

^{13}C -NMR CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ (ppm)), $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ -KOPPLUNGSKONSTANTEN (in Klammern) UND $^1\text{J}(^{13}\text{C},^{13}\text{C})$ -WERTE (Hz) FÜR DIE KOMPLEXE 7–19 BEI T 310 K AUSSER 13 (T 263 K), 14 (T 193 K), 15 (T 253 K), 16 (T 263 K) UND 17 (T 253 K) (Bezüglich der $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ -Werte und Tieftemperaturdaten von 7–15 und 19 vgl. auch Ref. 13). Die Daten von 17 beziehen sich auf das Nebenisomer mit C_{3v} -Symmetrie, vgl. auch Ref. 15b)

Verbindung	$\delta(\text{C}(1))$	$\delta(\text{C}(2))$	$\delta(\text{C}(3))$	$\delta(\text{C}(4))$	$\delta(\text{C}(5))$	$^1\text{J}(\text{C},\text{C})$			
						$\text{C}(1),\text{C}(2)$	$\text{C}(2),\text{C}(3)$	$\text{C}(3),\text{C}(4)$	$\text{C}(x),\text{C}(5)$
 (7)	49.66	112.13				38.6			
 (8)	50.73	112.84				37.4			
 (9)	47.93 (142)	111.09 (154)	123.52	53.47 (143)	29.11 (126)	37.5	57.3	38.0	42.6
 (10)	50.28 (142)	112.07 (153)	123.18	53.69 (142)	28.53 (125)	37.5	57.6	37.5	42.2
 (11)	55.71 (140.2)	119.95			24.10 (125)	37.5			41.6
 (12)	46.51	115.41				34.2			

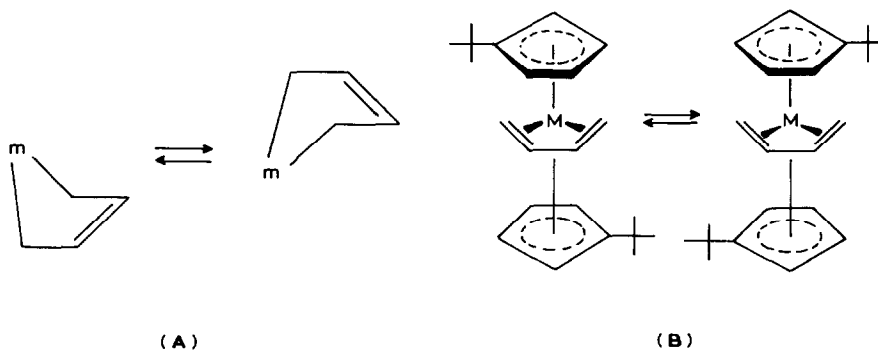
 (13)	46.77 (138)	114.92 (153)	125.31	49.70 (136)	28.43 (125)	34.0	60.5	34.0	42.0
 (14)	68.43 (126.5) (150.5)	119.62 (155)				38.0			
 Mo/3 (15)	48.92	111.74			20.54	42.0			
 W/3 (16)	33.78 (151)	103.97 (165)				38.5			
 W/3 (17)	33.01	102.53	113.99	40.44	23.03	38.5	48.8	37.8	43.7
 W/3 (18)	44.24 (147)	111.65			20.10 (126)	38.0			43.6
 Cp2Zr (19)	59.04	95.83				45.9			

^a In Benzol-*d*₆. ^b In Toluol-*d*₈. ^c In THF-*d*₈.

quadratisch-pyramidale Grundstruktur haben. In **5a** und **5b** besetzen die Dien C-Atome die basalen Positionen. Mit ^1H -NOE-Differenzspektroskopie wurde nachgewiesen, dass die terminalen Dien-Protonen (H_2) und die Phosphanprotonen benachbart sind. Für **4** werden in Lösung Signalsätze für zwei Isomere (95/5) gefunden, wie sie bei einer C_2 bzw. C_s -symmetrischen Anordnung bezüglich der an den basalen Positionen koordinierten Isoprene zu erwarten sind. Die in Tabelle 1 angegebenen Daten beziehen sich auf das Hauptisomer. Im Temperaturbereich zwischen -100 und $+40^\circ\text{C}$ zeigen die Komplexe **7–14** dynamische ^{13}C -Spektren. Die hierfür zugrunde liegenden Prozesse sind zum einen der sogenannte Dien-Flip-Prozess (vgl. **A** in Schema 2) mit einer Aktivierungsbarriere zwischen 6 und 20 kcal/mol [3] und zum anderen Bewegungen der übrigen Liganden [13,18] (Torsionsisomerie der Metallocene mit Aktivierungsbarrieren von um 8 kcal/mol [13,18], vgl. **B** in Schema 2). In den protonenentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren macht sich erster Prozess lediglich an einer Koaleszenz der Cp-Signale bemerkbar. $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ kann daher bei Temperaturen ermittelt werden, bei denen der Prozess des Ring-Flips bzgl. der NMR-Skala schnell ist. Das Auftreten von Metallocen-torsionsisomeren infolge des weiten dynamischen Prozesses ermöglicht grundsätzlich die Bestimmung von $^1J(^{13}\text{C}(2), ^{13}\text{C}(3))$ der zentralen Butadien Bindung in der gewohnten Weise. Der Betrag dieses Parameters lässt sich aber auch aufgrund der Daten für den verwandten Isopren-Komplex gut abschätzen (vide infra). Die in Tabelle 2 angegebenen Daten für $^1J(\text{C}(1), \text{C}(2))$ entstammen daher Messungen bei T 310 K, in denen die ^{13}C -NMR-Spektren eine C_2 -Molekülsymmetrie vortäuschen.

Im Gegensatz zu den unkoordinierten Olefinen und Dienen [7], bei denen Alkylsubstituenten eine Erhöhung von $^1J(\text{C}, \text{C})$ um ca. 2 Hz bewirken, ändern Methylsubstituenten an *s-cis* η^4 -koordinierten Dienen $^1J(\text{C}, \text{C})$ nur insignifikant. Einen wesentlich stärkeren Einfluss auf $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ hat offensichtlich die Art des Metall-Ligandrumpfes. Bei den isoelektronischen $(\text{CO})_3\text{Fe}$ und CpCo -Fragmenten bilden die entarteten Orbitale von d_{xz} - und d_{yz} -Typ mit den ψ_2 - und ψ_3 -Butadienorbitalen die Donor- und Akzeptor-Bindung [1,19]. Diese Wechselwirkungen können zu einem Ausgleich der Dien C–C-Bindungslängen führen [2]. In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung findet man in **1–6** für die terminale und zentrale $^1J(\text{C}, \text{C})$ Kopplung nahezu identische Werte.

In den Butadienkomplexen der Metallocene liegen ganz andere elektronische Verhältnisse vor [19,20]. Quantitative MO-Berechnungen für $(\eta^4\text{-s-cis-C}_4\text{H}_6)\text{ZrCp}_2$ haben ergeben, dass hier starke Zr–C(1,4)- (ausgeprägte Donorbindung zwischen



SCHEMA 2

dem ψ_2 -Dien und dem b_2 -Metalloccenorbital) und schwache Zr–C(2,3)-Wechselwirkungen (mässige Akzeptoreigenschaften infolge weniger günstiger Überlappung zwischen ψ_3 und dem Metalloccen $1a_1$ -Orbital) vorliegen. Darüberhinaus wurde für die zentrale C(2)–C(3) Bindung ein höherer π -Bindungscharakter als für die terminalen C(1)–C(2) bzw. C(3)–C(4) Bindungen berechnet [21]. Diese Eigenschaften spiegeln sich in den entsprechenden $J(\text{C,C})$ -Werten wider. In $(^1\text{BuCp})_2\text{Hf}(\eta^4\text{-2-Me-C}_4\text{H}_5)$ findet man $^1J(\text{C}(1),\text{C}(2))$ 34 Hz, ein Wert, der für Einfachbindungen in Alkanen charakteristisch ist und $^1J(\text{C}(2),\text{C}(3))$ erreicht mit 60.5 Hz nahezu Werte, wie sie für unkomplexierte alkylsubstituierte Z-konfigurierte Doppelbindungen typisch sind.

In den η^4 -*s-cis*-Dien Komplexen von Metallen der sechsten Nebengruppe (vgl. 15–18) ist $J(^{13}\text{C}(1),^{13}\text{C}(2))$ durchweg kleiner als $^1J(^{13}\text{C}(2),^{13}\text{C}(3))$, jedoch ist der Unterschied nicht so stark ausgeprägt wie in den Komplexen 7–14. Von daher ist anzunehmen, dass die tatsächlichen Dien–Metall-Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen durch wesentliche Beiträge der Strukturtypen A und B beschrieben werden können.

In dem $(\eta^4\text{-s-trans-C}_4\text{H}_6)\text{ZrCp}_2$ Komplex 19 sind die Zr–C(1,4)-Wechselwirkungen nicht so stark wie in dem entsprechenden *cis*-Komplex 7 [21]. In 19 ist die C(2)–C(3) Bindung zugunsten der C(1)–C(2) Bindung geschwächt. In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung findet man $^1J(^{13}\text{C}(1),^{13}\text{C}(2))$ in 19 um etwa 7 Hz grösser als in 7.

Ist $^1J(^{13}\text{C},^{13}\text{C})$ durch den Fermi-Kontakt-Term [22] dominiert, so lassen sich nach dem Prinzip der maximalen Orbitalüberlappung die Hybridisierungsgrade der C-Atome berechnen und mit dem $J(\text{C,C})$ -Werten in Beziehung setzen [23]. Auf dieser Basis ergibt sich ein Zusammenhang zwischen $^1J(\text{C,C})$ und den C–C-Bindungslängen. (Je höher der *s*-Anteil in den Hybridorbitalen ist, desto kleiner ist der Kernabstand für ein optimales Überlappungsintegral). Tatsächlich findet man in den η^4 -*s-cis*- C_4H_6 -Komplexen der Eisengruppe (Röntgenstrukturen zeigen einen Dien-Bindungslängenausgleich) $^1J(^{13}\text{C}(1),^{13}\text{C}(2)) \sim ^1J(^{13}\text{C}(2),^{13}\text{C}(3))$. Andererseits gilt für η^4 -*s-cis*- C_4H_6 -Komplexe von ausgeprägtem Metallacyclopenten Strukturtyp wie in 7–14 $d(\text{C}(1)\text{--C}(2)) > d(\text{C}(2)\text{--C}(3))$ [3c] und entsprechend $^1J(^{13}\text{C}(1),^{13}\text{C}(2)) < ^1J(^{13}\text{C}(2),^{13}\text{C}(3))$.

Grundsätzlich lassen sich die Dien-Bindungstypen auch an dem Verhältnis der Koordinationsverschiebungen [6,24] von terminalen und zentralen C-Atomen erkennen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die ^{13}C -Dien-Verschiebungen durch unterschiedliche Liganden am Metall und Alkylsubstituenten am Dien-Gerüst sowie durch unterschiedliche Dien-Konformation erheblich beeinflusst werden können. Ein einfaches Kriterium zur Unterscheidung der Strukturtypen A–B scheint dagegen durch das Verhältnis von $^1J(^{13}\text{C}(1),^{13}\text{C}(2))/^1J(^{13}\text{C}(2),^{13}\text{C}(3))$ gegeben zu sein. Dieses lässt sich für Isopren-Komplexe leicht ermitteln und liegt in 1–6, wo der Strukturtyp A vorliegt im wesentlichen um 1, während für 7–14, wo der Strukturtyp B vorherrscht dieses Verhältnis wesentlich kleiner als 1 vorgefunden wird.

Literatur

- 1 D.M.P. Mingos in G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry* Pergamon Press, Oxford 1982, Vol. 3, S. 1ff.
- 2 F.A. Cotton, V.W. Day, B.A. Frenz, K.I. Hardcastle und J.M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4522.

- 3 (a) G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich und C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6344; (b) G. Erker, K. Engel, C. Krüger und A.-P. Chiang, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3311; (c) G. Erker, C. Krüger und G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 1.
- 4 A.D. Hunter, P. Legzdins, C.R. Nurse, F.W.B. Einstein und A.C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 1791.
- 5 R. Benn und G. Schroth, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) 71.
- 6 P.W. Jolly und R. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.*, 19 (1981) 257.
- 7 (a) H. Günther, *NMR Spectroscopy*, Wiley, New York, 1980; (b) H.O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, G. Thieme, Verlag, Stuttgart 1984; (c) P.E. Hansen, *Annual Rep. on NMR Spectroscopy*, 11a (1981) 65; V. Wray und P.E. Hansen, *ibid.*, 99.
- 8 S. Zobel-Ruh und W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta*, 64 (1981) 2378.
- 9 R. Benn und A. Ruffínska, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) C27.
- 10 (a) R. Benn und A. Ruffínska, *J. Organomet. Chem.*, 239 (1982) C19; (b) *Organometallics*, 4 (1985) 209.
- 11 R. Benn, K. Cibura, P. Hofmann, K. Jonas und A. Ruffínska, *Organometallics*, 4 (1985) 2214.
- 12 H. Hoberg, K. Jenni, E. Rabe, C. Krüger und G. Schroth, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) 325.
- 13 G. Erker, Th. Mühlenbernd, A. Ruffínska und R. Benn, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 14 G. Erker, Th. Mühlenbernd, R. Benn und A. Ruffínska, *Organometallics*, 5 (1986) 402.
- 15 (a) B. Bogdanovič, H. Bönnemann, R. Goddard, A. Startsev und J.M. Wallis, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 347; (b) R. Benn, Ch. Brevard, A. Ruffínska und G. Schroth, *Organometallics*, im Druck.
- 16 A. Bax, R. Freeman und S.P. Kemsell, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4849; bzgl. eines Reviews vgl. R. Benn und H. Günther, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 381.
- 17 C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 250.
- 18 G. Erker, Th. Mühlenbernd, R. Benn, A. Ruffínska und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 336.
- 19 T.A. Albright, J.K. Burdett und M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, 1985.
- 20 J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- 21 K. Tatsumi, H. Yasudo und A. Nakamura, *Isr. J. Chem.*, 23 (1983) 145.
- 22 N.F. Ramsey, *Phys. Rev.*, 91 (1951) 303.
- 23 M. Randić, *J. Quantum Chem.*, Vol. VIII (1974) 643.
- 24 B.E. Mann und B.F. Taylor, *¹³C NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, New York, 1981.