

## Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

### LII \*. $^{17}\text{O}$ -NMR-Untersuchungen an Organorheniumoxiden

Heinz-Josef Kneuper \*\*, Peter Härter und Wolfgang A. Herrmann\*

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching (Deutschland)*

(Eingegangen den 17. August 1987)

#### Abstract

A series of compounds of general composition  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})\text{X}_2$  (X = halogen, alkyl, alkoxy) was synthesized with ca. 10%  $^{17}\text{O}$  enrichment and subjected to  $^{17}\text{O}$  NMR spectroscopy. The chemical shift of the terminal oxo function depends on the  $\sigma$ -donor ability of the ligand X and, to a rough approximation correlates to the electron density at rhenium. These results should serve as a useful means to predict and understand reactivities of this class of compounds.

#### Zusammenfassung

Eine Reihe von Verbindungen des Typs  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})\text{X}_2$  (X = Halogen, Alkyl, Alkoxy) wurde in ca. 10%  $^{17}\text{O}$ -Anreicherung dargestellt und  $^{17}\text{O}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Die chemische Verschiebung der terminalen Oxogruppe ist eine Funktion der  $\sigma$ -Donorfähigkeit der Liganden X und spiegelt in erster Näherung den Elektronenhaushalt des Zentralmetalls Rhenium wider. Die erhaltenen Ergebnisse sollten sich künftig zur Reaktivitätsabschätzung von Verbindungen dieser Klasse heranziehen lassen.

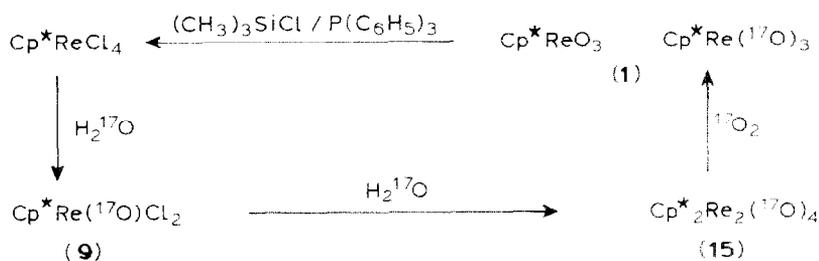
---

#### Einleitung

Die Entdeckung des Organorheniumoxids  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$  (**1**) setzte systematische Untersuchungen in der Chemie der Organometalloxide in Gang [1–3]. Dabei

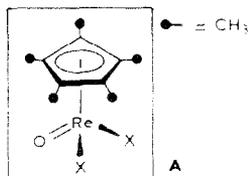
\* LI. Mitteilung vgl. Ref. [1].

\*\* Derzeitige Anschrift: University of Illinois, School of Chemical Sciences, Urbana, Illinois 61801 (U.S.A.).



Schema 1

ist auch eine Reihe von Verbindungen **A** der allgemeinen Formel  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})\text{X}_2$  zugänglich geworden (Me = CH<sub>3</sub>), wobei die Liganden X Alkyl-, Halogen- und Alkoxy-Gruppen darstellen [2–4]. Innerhalb dieser Verbindungsklasse weist die Oxo-Funktion eine unterschiedliche Reaktivität in Abhängigkeit vom Liganden X auf. So reagiert das Chloro-Derivat **9** (X = Cl) mit Trimethylphosphan



und Kohlenmonoxid zu definierten Folgeprodukten [3,4], während die Dialkyl-Verbindungen (z.B. X = CH<sub>3</sub>) vergleichsweise wenig reaktiv sind, sieht man von thermolytischen Abbaureaktionen (Methan-Abspaltung) unter drastischen Bedingungen ab [5]. Diese Reaktivitätsunterschiede sollten den Elektronenhaushalt der Oxo-Gruppe widerspiegeln und sich daher in erster Näherung auch mit der chemischen Verschiebung der <sup>17</sup>O-Resonanzen korrelieren lassen. Elektronenreichtum schirmt den Sauerstoffkern ab und bedingt Hochfeldresonanzen, während Elektronenarmut die <sup>17</sup>O-Signale zu tiefem Feld verschiebt. Wir haben deshalb <sup>17</sup>O-Kernresonanzspektren einer Reihe von Organorheniumoxiden aufgenommen (Tab. 1), nachdem wir die in Schema 1 skizzierten Wege zur <sup>17</sup>O-Isotopenanreicherung der Schlüsselverbindungen **1** und **9** aufgefunden hatten [4–6]. Bei den zu ca. 10% <sup>17</sup>O-angereicherten Substanzen genügen Messzeiten von 5–10 min.

## Ergebnisse

Die Verbindungen mit den grössten <sup>17</sup>O-Tieffeldverschiebungen sind erwartungsgemäss jene mit den Halogenliganden Cl, Br und I (**9**, **10** bzw. **11**), welche durch ihre elektronenziehende Wirkung den Sauerstoff entschirmen ( $\delta$  854 ··· 868 ppm; Tab. 1 und Fig. 1). Zunächst überraschend hat die Verbindung **8** mit dem sehr elektronegativen Fluorliganden eine um ca. 250 ppm hochfeldverschobene Resonanz bei  $\delta$  619 ppm; hier wird der Sauerstoff in der Verbindung durch zusätzliche Elektronen abgeschirmt. Der kleine ReF-Abstand ermöglicht offenbar eine Wechselwirkung der Fluor-2*p<sub>π</sub>*- mit Re-*d*-Orbitalen, woraus eine Erhöhung der Elektronendichte am Metallatom resultiert. Diese wird partiell an den Sauerstoffliganden weitergegeben und verschiebt dessen Resonanzlinie zu hohem Feld. Dieser

Tabelle 1

<sup>17</sup>O-NMR-Daten der Organorheniumoxide **1** bis **15** (36.634 MHz,  $\delta$ -Werte in ppm bzgl. ext. H<sub>2</sub>O) <sup>a</sup>

Verbindung		$\delta(^{17}\text{O})$	Lösungsmittel	Lit.
Cp*ReO <sub>3</sub>	(1)	646	CDCl <sub>3</sub>	<sup>b</sup>
Cp*Re(=O)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(2)	755	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	<sup>b</sup>
Cp*Re(=O)[CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	(3)	756	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<sup>b</sup>
Cp*Re(=O)(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(4)	785	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	<sup>b</sup>
Cp*Re(=O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(5)	836	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<sup>b</sup>
Cp*Re(=O)(Cl)[CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	(6)	813	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<sup>b</sup>
Cp*Re(=O)(Cl)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(7)	863	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<sup>b</sup>
Cp*Re(=O)F <sub>2</sub>	(8)	619 <sup>c</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<sup>b</sup>
Cp*Re(=O)Cl <sub>2</sub>	(9)	854	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[7]
Cp*Re(=O)Br <sub>2</sub>	(10)	865	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<sup>b</sup>
Cp*Re(=O)I <sub>2</sub>	(11)	868	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[8]
Cp*Re(=O)( $\eta^2$ -O <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> )	(12)	784	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[9]
Cp*Re(=O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	(13)	731	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<sup>b</sup>
Cp*Re(=O)SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S	(14)	769	CDCl <sub>3</sub>	<sup>b</sup>
Cp <sub>2</sub> *Re <sub>2</sub> (=O) <sub>2</sub> ( $\mu$ -O) <sub>2</sub>	(15)	747 (Re-O) 104 (ReORe)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Cp\* bezeichnet den  $\eta^5$ -gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden. <sup>b</sup> Diese Arbeit sowie Daten aus Ref. [3,6,7]. <sup>c</sup> Breites Signal, <sup>2</sup>J(<sup>17</sup>O, <sup>19</sup>F) nicht aufgelöst.

Trend wird unter anderem auch bei den Borhalogeniden beobachtet: Die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren von Verbindungen des Typs RBX<sub>2</sub> (X = Cl, Br; R = Alkyl) zeigen chemische Verschiebungen im Bereich von  $\delta = 62 \dots 66$  ppm relativ zu BF<sub>3</sub> · O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, während die entsprechenden Fluor-Derivate RBF<sub>2</sub> Resonanzen um ca.  $\delta = 28 \dots 30$  ppm aufweisen [10]. Über eine vergleichsweise hohe Elektronendichte verfügen offenbar auch die Sauerstoff-Liganden des Stammkomplexes Cp\*ReO<sub>3</sub> (**1**;  $\delta = 646$  ppm, Fig. 1). Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt beim Perrhenat-Ion ( $\delta = 570$  ppm [10]). Die Mittelstellung des Re<sup>V</sup>-Komplexes Cp\*Re(=O)F<sub>2</sub> (**8**) zwischen den Re<sup>VII</sup>-Spezies Cp\*ReO<sub>3</sub> und [ReO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> zeigt aber, dass eine einfache Korrelation zwischen chemischer <sup>17</sup>O-Verschiebung und (formaler) Oxidationsstufe des Metalls nicht zutrifft. Allerdings befinden sich alle Re<sup>V</sup>-Komplexe ausser dem (Spezialfall?) **8** auf der Tieffeldseite des beobachteten  $\delta$ -Bereichs (> 700 ppm; Fig. 1).

Verglichen mit dem Dichlorid Cp\*Re(=O)Cl<sub>2</sub> (**9**) ist bei der analogen Dimethyl-Verbindung **2** die <sup>17</sup>O-NMR-Resonanz um ca. 100 ppm zu hohem Feld verschoben ( $\delta = 755$  ppm). Dies ist eine Konsequenz der guten  $\sigma$ -Donorfähigkeit der Methylgruppe im Vergleich zum Halogen. In den von diesen beiden Verbindungen aufgespannten Bereich fügen sich die übrigen Alkyl- und Aryl-Derivate **3–5** ein. Die Reihenfolge wird durch die bekannten  $\sigma$ -Donorfähigkeiten der einzelnen Liganden festgelegt und lautet: Cl < C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> < CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> < CH<sub>3</sub>  $\approx$  CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Die gemischte Cl/CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Verbindung **6** zeigt etwa den Mittelwert der chemischen Verschiebung aus den Dichlor- und Dimethyl-Derivaten **9** bzw. **2**. Die Komplexe **12** und **13** mit Sulfato- bzw. Glykolato-Chelatliganden ( $\eta^2$ -SO<sub>4</sub> bzw.  $\eta^2$ -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) weisen chemische Verschiebungen im Bereich ihrer Alkyl-Analoga auf; auch hier können  $p_\pi$ - $d_\pi$ -Wechselwirkungen von Bedeutung sein.

Diese Ergebnisse belegen die Leistungsfähigkeit der <sup>17</sup>O-NMR-Spektroskopie in der Chemie der Organometalloxide, besonders wenn eine Isotopenanreicherung auf einfache Weise möglich ist. Die unterschiedlichen Liganden beeinflussen die che-

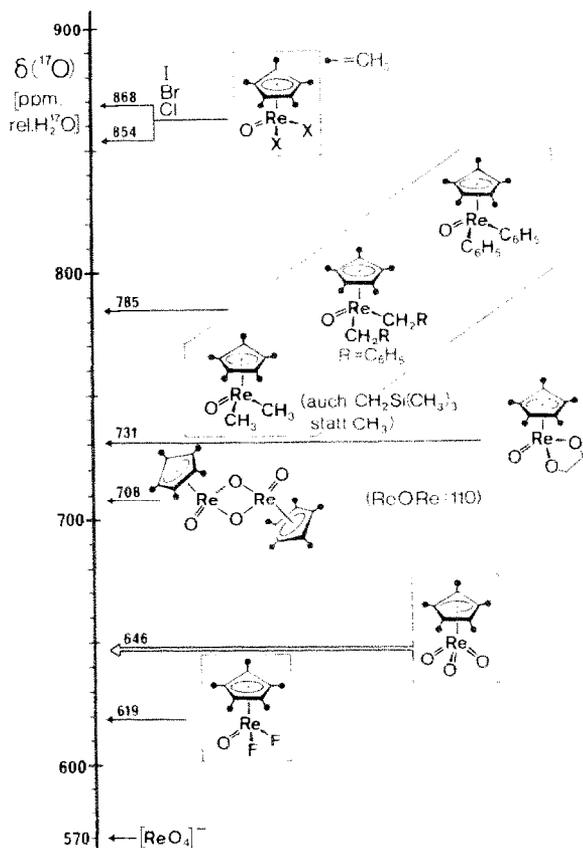


Fig. 1. Graphische Darstellung des  $^{17}\text{O}$ -Verschiebungsbereichs von Oxo-Komplexen des penta- und heptavalenten Rheniums (vgl. Text).

mische Verschiebung im hier beschriebenen System empfindlich in einem Bereich von ca. 250 ppm, und die Methode bietet sich zur Verfolgung von chemischen Umsetzungen geradezu an. Auf den Wert der  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektroskopie bei der Detektion von chemischen Austauschprozessen hatten wir bereits hingewiesen [8].

Es ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch keine Reaktivitätsabschätzung der vermessenen Organorheniumoxiden mittels der  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektroskopie möglich, da die präparativen Untersuchungen noch andauern. Das Dimethyl-Derivat zeigt eine nur sehr geringe Reaktivität der ReO-Einheit, die Dichloro-Verbindung dagegen ist funktionalisierbar. Aufgrund der hier erhaltenen Ergebnisse sollte die Diphenyl-Verbindung kaum weniger reaktiv sein, was experimentell zu überprüfen ist. Die noch unbekanntete Bis(trifluormethyl)-Verbindung sollte eine  $^{17}\text{O}$ -NMR-Resonanz im Bereich des Dichloro-Komplexes **9** aufweisen und damit eine ähnliche Reaktivität zeigen.

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Startsubstanz  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4$  wurde nach bekannter Vor-

schrift dargestellt [2].  $^{17}\text{O}$ -angereichertes Wasser (ca. 10%  $^{17}\text{O}$ ) wurde von der Fa. Amersham-Buchler, Braunschweig, bezogen. Die  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer der Fa. JEOL (Typ JNM-GX-270) bei einer Messfrequenz von 36.634 MHz, einem Pulswinkel von  $90^\circ$  und einem Pulsdelay von 0.02 s aufgenommen. Alle  $\delta$ -Werte (ppm) sind auf externes  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  ( $\delta$  0.00 ppm) standardisiert. Die NMR-Proben wurden in Dichloromethan oder Benzol unter Zusatz einiger Tropfen  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$  (für "Lock"-Zwecke) bei normaler Spektrometertemperatur (ca.  $30^\circ\text{C}$ ) vermessen.

Als Edukte für die hier untersuchten Verbindungen dienen der Dichloro-Komplex **9** oder das daraus erhältliche zweikernige Derivat **15**.  $^{17}\text{O}$ -markiertes **9** ist durch Partialhydrolyse von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4$  einfach darstellbar [2]; durch Verwendung von  $^{17}\text{O}$ -markiertem Wasser ist nämlich der  $^{17}\text{O}$ -Einbau in den Komplex unter vollständigem Erhalt des Markierungsgrades möglich [6].

*Darstellung von  $^{17}\text{O}$ -markiertem Bis[( $\mu$ -oxo)oxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-rhenium] (**15**)*

Bei Behandlung von **9** in Tetrahydrofuran mit Wasser/KOH entsteht **15** praktisch quantitativ [6]. Im Verlauf dieser Umsetzung geht allerdings die  $^{17}\text{O}$ -Markierung verloren, vermutlich durch Austausch der metallständigen Oxo-Gruppen mit Wasser/KOH. Daher wurde die Synthese wie folgt modifiziert: Ca. 200 mg **9** werden in wenig absolutiertem Tetrahydrofuran gelöst und mit 4 Tropfen  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  sowie einigen Körnchen KOH versetzt. Die Lösung wird bis zum Verschwinden der grünen Farbe ca. 30 min gerührt. Anschliessend werden die flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt.

*Darstellung der  $^{17}\text{O}$ -markierten Verbindungen vom Typ  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})\text{X}_2$*

(a) Die Alkyl-Derivate **2–7** wurden nach bekannten Vorschriften aus der  $^{17}\text{O}$ -markierten Dichloro-Verbindung **9** durch Umsetzung mit den entsprechenden Grignard-Reagenzien erhalten [5].

(b) Die Difluoro-, Dibromo- und Diiodo-Derivate **8**, **10** bzw. **11** wurden ausgehend von  $^{17}\text{O}$ -markiertem  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{O}_4$  (**15**) synthetisiert (s.o.).

(c) Durch Zugabe von festem Pyridinium-hydroiodid,  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+\text{I}^-$ , und einigen Tropfen  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  zu einer Lösung von ca. 50 mg **15** in Tetrahydrofuran wird nach ca. 30 min Rühren eine lindgrüne Lösung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(^{17}\text{O})\text{I}_2$  (**11**) erhalten [7]. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird mit Dichloromethan extrahiert und die erhaltene Lösung  $^{17}\text{O}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Analog kann ausgehend von  $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+\text{Br}^-$  auch die Dibromo-Verbindung **10** dargestellt werden.

(d) Der Difluoro-Komplex **8** ist durch Behandlung von **15** mit Fluorwasserstoffsäure in Tetrahydrofuran/Wasser zugänglich [4], doch ist auch hier die Synthese zur Sicherstellung der  $^{17}\text{O}$ -Markierung zu modifizieren: Eine Lösung von ca. 50 mg **15** in Tetrahydrofuran wird mit einigen Tropfen  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  und einem Tropfen Fluorwasserstoffsäure versetzt. Die Farbe ändert sich spontan von braun nach blaugrün. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird mit Dichloromethan extrahiert. Die erhaltene Lösung wird sofort  $^{17}\text{O}$ -NMR-spektroskopisch vermessen.

(e) Die Verbindungen **12–14** wurden ausgehend von **9** nach bekannten Vorschriften [8,9,11] dargestellt.

## Dank

Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft grosszügig unterstützt. Wir danken auch Karin A. Jung, Jürgen Kulpe, Ulrich Küsthardt und Dieter Marz für die Bereitstellung einiger der untersuchten Substanzen. H.-J. Kneuper dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

## Literatur

- 1 W.A. Herrmann, R.A. Fischer und E. Herdtweck, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- 2 Übersichtsartikel: (a) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 111; (b) W.A. Herrmann, E. Herdtweck, J. Kulpe, J. Okuda, U. Küsthardt und M. Flöel, *Polyhedron*, 6 (1987) 1165; (c) J. Okuda und W.A. Herrmann, *J. Mol. Catal.*, 41 (1987) 109.
- 3 E. Voss, Dissertation, Technische Universität München 1986.
- 4 U. Küsthardt, Dissertation, Technische Universität München 1986.
- 5 W.A. Herrmann und M. Flöel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6 H.-J. Kneuper, Dissertation, Technische Universität München 1986.
- 7 J. Kulpe, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1986.
- 8 W.A. Herrmann, K. Jung, A. Schäfer und H.-J. Kneuper, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 464.
- 9 W.A. Herrmann, D. Marz, E. Herdtweck, A. Schäfer, W. Wagner und H.-J. Kneuper, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 462.
- 10 R.K. Harris und B.E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, 1978.
- 11 D. Marz, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1987.