

*Journal of Organometallic Chemistry*, 399 (1990) 125–130  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21220

## Ein- und zwei-dimensionale Multikern NMR-Spektroskopie an den isomeren Halbsandwich-Komplexen *cis*- und *trans*-[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W(CO)<sub>2</sub>(H)PMe<sub>3</sub>]

Bernd Wrackmeyer \*, Helmut G. Alt und Heidi E. Maisel

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 101251,  
 W-8580 Bayreuth (Deutschland)

(Eingegangen den 12. Juni 1990)

### Abstract

The 1 : 1 mixture of the complexes *cis*- and *trans*-[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W(CO)<sub>2</sub>(H)PMe<sub>3</sub>] (**1a,b**) has been studied by multinuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P, <sup>183</sup>W) at variable temperature, with one- and two-dimensional (2D) NMR techniques. This has led to the unambiguous assignment of the <sup>1</sup>H(W-H), <sup>13</sup>C(CO) and all other <sup>13</sup>C resonances as well as of the <sup>31</sup>P and <sup>183</sup>W resonance signals. The sign of the coupling constants <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W<sup>13</sup>C), <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W<sup>1</sup>H) and <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W<sup>31</sup>P) was shown to be positive by the consistent results of various 2D X/<sup>1</sup>H- and inverse 2D <sup>1</sup>H(<sup>183</sup>W) heteronuclear shift correlations. In contrast, a negative sign of <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>PW<sup>1</sup>H)<sub>*cis/trans*</sub> and <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>PW<sup>13</sup>C)<sub>*cis*</sub> emerged from these experiments. The <sup>13</sup>C(CO) resonance signals of the *cis*-isomer **1a** are broadened, even at -40 °C, indicating that the *cis*-*cis* rearrangement occurs more readily than the *cis*-*trans* rearrangement.

### Zusammenfassung

Die 1 : 1 Mischung der Komplexe *cis*- und *trans*-[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W(CO)<sub>2</sub>(H)PMe<sub>3</sub>] (**1a,b**) wurde mittels Multikern NMR (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P, <sup>183</sup>W) bei variabler Temperatur unter Einsatz ein- und zwei-dimensionaler (2D) NMR Techniken untersucht. Dies führte zur gesicherten Zuordnung der <sup>1</sup>H(W-H)-, <sup>13</sup>C(CO)- und der übrigen <sup>13</sup>C-Resonanzen, sowie der <sup>31</sup>P- und <sup>183</sup>W-Resonanzsignale. Die konsistenten Resultate aus 2D X/<sup>1</sup>H- und inversen 2D <sup>1</sup>H(<sup>183</sup>W)-Experimenten ergeben, daß das Vorzeichen von <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W<sup>13</sup>C), <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W<sup>1</sup>H) und <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W<sup>31</sup>P) positiv ist. Dagegen folgt aus den gleichen Experimenten, daß die Kopplungskonstanten <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>PW<sup>1</sup>H)<sub>*cis/trans*</sub> und <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>PW<sup>13</sup>C)<sub>*cis*</sub> negatives Vorzeichen besitzen. Die <sup>13</sup>C(CO)-Resonanzsignale für das *cis*-Isomere (**1a**) sind verbreitert, auch bei -40 °C, und zeigen damit an, daß die *cis*-*cis*-Umlagerung leichter abläuft als die *cis*-*trans*-Umlagerung.

### Einleitung

Komplexe des Typs [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)M(CO)<sub>2</sub>(R)L] (M = Cr, Mo, W) in *cis*- oder *trans*-Konfiguration sind in großer Zahl bekannt [1]. Die Untersuchung ihrer Struktur in Lösung war häufig Gegenstand insbesondere NMR-spektroskopischer Studien [1a,1c,2]. Dabei wurden auch Vorstellungen über den Mechanismus der

*cis-trans*-Umlagerung entwickelt [1a,2a,3]. Neben  $^1\text{H}$ - und verschiedentlich  $^{13}\text{C}$ -NMR wurde bei  $\text{L} = \text{PR}_3$  auch  $^{31}\text{P}$ -NMR eingesetzt, so daß insgesamt eine Fülle von  $\delta^1\text{H}$ -,  $\delta^{13}\text{C}$ -,  $\delta^{31}\text{P}$ -Werten und viele Kopplungskonstanten verfügbar sind. Der diagnostische Wert wichtiger Kopplungskonstanten wird jedoch gemindert durch die fehlende Kenntnis der absoluten Vorzeichen dieser Parameter.

Wir haben nun das Isomergemisch **1a, 1b** als Modellverbindungen mittels Multikern NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{183}\text{W}$ ) bei variabler Temperatur unter Einsatz ein- (1D) und zwei-dimensionaler (2D) NMR-Techniken [4] untersucht.

(1a, *cis*)(1b, *trans*)

Damit sollten neue Informationen über chemische Verschiebungen ( $\delta^{183}\text{W}$ ), sowie über dynamische Prozesse und besonders über die Vorzeichen von Kopplungskonstanten zugänglich werden.

## Ergebnisse und Diskussion

Die NMR-Daten für **1a** und **1b** finden sich in Tab. 1. Für die bequeme Ermittlung der relativen Vorzeichen von Kopplungskonstanten sind selektive heteronukleare Doppelresonanzexperimente z.B. des Typs  $^1\text{H}\{\text{X}\}$  oder  $\text{X}\{^1\text{H}\}$  erforderlich. Dabei muß ein dritter "passiver" Kern A zugegen sein, um die Vorzeichen der Kopplungskonstanten  $J(\text{A}^1\text{H})$  und  $J(\text{AX})$  zu vergleichen (also  $J(\text{A}^1\text{H})/J(\text{AX}) > 0$  oder  $< 0$ ). Bei ein-dimensionaler Technik ist für  $^1\text{H}\{\text{X}\}$  Experimente meist zusätzliche Ausrüstung oder eine Modifikation des Spektrometers nötig [5], während  $\text{X}\{^1\text{H}\}$  Experimente oft mühsam und zeitaufwendig sind. Eine brauchbare Variante bietet sich mit 2D heteronuklearen Verschiebungskorrelationen des Typs  $\text{X}/^1\text{H}$  an [6] wofür die Grundausrüstung moderner NMR-Geräte genügt. Ferner sind

Tabelle 1

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{183}\text{W}$ -NMR-Daten<sup>a,b</sup> von *cis*- und *trans*- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{H})\text{PMe}_3]$  **1a** und **1b**

Parameter	<b>1a</b> ( <i>cis</i> )	<b>1b</b> ( <i>trans</i> )
$\delta^1\text{H}$ ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )	4.77 (0.7)	4.62 (1.2)
$\delta^1\text{H}$ ( $\text{PMe}_3$ )	1.69 (-9.5)	1.81 (-9.8)
$\delta^1\text{H}$ ( $\text{W-H}$ )	-7.95 (-67.6)[+50.6]	-7.36 (-24.2)[+49.1]
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )	86.5	88.6
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{PMe}_3$ )	25.0 (+34.2)	22.1 (+35.4)
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{CO}$ )	238.2 (-20.3){2.0}	224.8 (-15.9)[+154.0](-16.1)
	228.9 ( $\leq 1.0$ ){-17.8}	
$\delta^{31}\text{P}$	-14.2 [+229.5]	-17.3 [+278.0]
$\delta^{183}\text{W}$	+196.0 (+229.5)	-293.0 (+278.0)

<sup>a</sup> In Toluol- $d_6$  bei  $-40^\circ\text{C}$  ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR);  $\delta^{183}\text{W}$  bei  $+25^\circ\text{C}$  (vgl. Fig. 2). <sup>b</sup> Kopplungskonstanten in Hz;  $^nJ(^{31}\text{PX})$  in ( ),  $^nJ(^{183}\text{WX})$  in [ ] und  $^nJ(\text{X}^1\text{H})$  in { }.

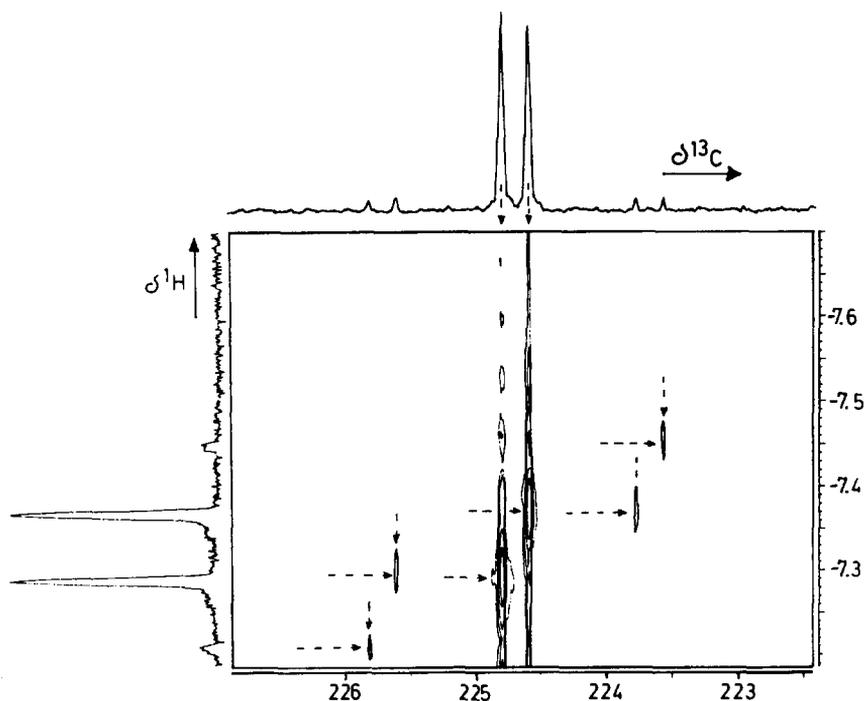


Fig. 1. Zwei-dimensionale  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$  heteronukleare Verschiebungskorrelation (Bruker AC 300) für die  $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Kerne und den Bereich der  $^1\text{H}(\text{W}-\text{H})$ -Resonanzsignale [ $|^2J(^{13}\text{C}\text{W}^1\text{H})_{\text{cis}}| \approx 17 \text{ Hz}$ ] für **1a** bei  $-40^\circ\text{C}$  (Puls wiederholungsrate 6.5s und  $16 \times 32$  Scans: 1 h Spektrometerzeit). Aus der Korrelation sowohl der Dublettensignale als auch der  $^{183}\text{W}$ -Satelliten ergibt sich  $^2J(^{31}\text{PW}^1\text{H})/^2J(^{31}\text{PW}^{13}\text{C}) > 0$  und  $^1J(^{183}\text{W}^1\text{H})/^1J(^{183}\text{W}^{13}\text{C}) > 0$ . Da  $^2J(^{31}\text{PW}^1\text{H}) < 0$  (vgl. Fig. 2) ist auch  $^2J(^{31}\text{PW}^{13}\text{C}) < 0$ .

Spektrometer der jüngsten Generation für "inverse" 2D  $^1\text{H}\{\text{X}\}$ -Experimente [7] eingerichtet, welche die 1D  $^1\text{H}\{\text{X}\}$  Messungen sinnvoll ersetzen können.

Für das am Wolfram gebundene Proton liefern die folgenden 2D NMR-Experimente die relativen Vorzeichen der angegebenen Kopplungskonstanten:

### 2D heteronukleare Verschiebungskorrelationen

$^{13}\text{C}/^1\text{H}$	$^{31}\text{P}/^1\text{H}$	$^1\text{H}/^{183}\text{W}$
$^2J(^{31}\text{PW}^1\text{H})/^2J(^{31}\text{PW}^{13}\text{C}) > 0$ $^1J(^{183}\text{W}^1\text{H})/^1J(^{183}\text{W}^{13}\text{C}) > 0$	$^1J(^{183}\text{W}^{31}\text{P})/^1J(^{183}\text{W}^1\text{H}) > 0$	$^1J(^{183}\text{W}^{31}\text{P})/^2J(^{31}\text{PW}^1\text{H}) > 0$

In Fig. 1 ist das Resultat eines 2D  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Experiments für die  $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Kerne von **1b** gezeigt. Das "inverse" 2D  $^1\text{H}\{\text{W}\}$  Experiment (Fig. 2) liefert zusätzlich zur Information über die Vorzeichen der Kopplungskonstanten  $^1J(^{183}\text{W}^{31}\text{P})/^2J(^{31}\text{PW}^1\text{H})$  noch die  $\delta^{183}\text{W}$ -Werte für **1a** und **1b** und die Zuordnung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen über  $^1J(^{183}\text{W}^{31}\text{P})$ . Die Zuordnung wird ergänzt oder bestätigt für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -, bzw.  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen aus den 2D  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -, bzw. 2D  $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ -Messungen. Die Kopplungskonstanten  $^1J(^{183}\text{W}^1\text{H})$ ,  $^1J(^{183}\text{W}^{13}\text{C})$  und  $^1J(^{183}\text{W}^{31}\text{P})$  besitzen positives Vorzeichen [5], konsistent mit unseren Messungen. Entsprechend obiger Aufstellung folgt dann  $^2J(^{31}\text{PW}^1\text{H}) < 0$  für **1a** und **1b** und ebenso muß gelten  $^2J(^{31}\text{PW}^{13}\text{C})_{\text{cis}} < 0$ .

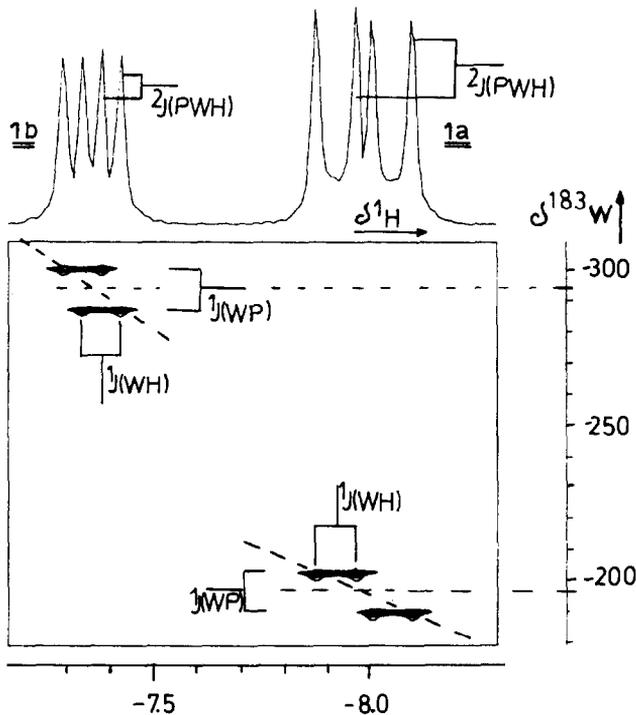
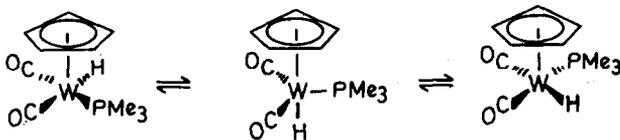


Fig. 2. Inverses zwei-dimensionales  $^1\text{H}\{^{183}\text{W}\}$  NMR-Spektrum (Bruker AM 500) der Mischung von **1a** und **1b** (ca. 10% in Toluol- $d_8$ ) bei  $25^\circ\text{C}$  (Pulswiederholungsrate 8 s,  $512 \times 8$  Scans; 9.1 h Spektromerzeit; die vergleichbare Information mit geringerer digitaler Auflösung in  $F_1$  ist schon nach 0.5 h zugänglich). Die Neigung der Korrelation zeigt, daß gilt  $^1J(^{183}\text{W}^{31}\text{P})/^2J(^{31}\text{PW}^1\text{H}) < 0$ . Da  $^1J(^{183}\text{W}^{31}\text{P}) > 0$  [5a], besitzen die Kopplungskonstanten  $^2J(^{31}\text{PW}^1\text{H})$  in **1a** und in **1b** negatives Vorzeichen.

Diese Ergebnisse erklären den scheinbaren Widerspruch mit anderen Erfahrungen [8], daß die "größere" Kopplung  $^2J$  für die quasi *cis*-ständigen Kerne auftritt. Unter Berücksichtigung des negativen Vorzeichens von  $^2J(^{31}\text{PW}^1\text{H})$  und  $^2J(^{31}\text{PW}^{13}\text{C})_{\text{cis}}$  ist der Trend ganz im Einklang mit den Erwartungen, da den *trans*-Kopplungen  $^2J$  jeweils der kleinere, jedoch weniger negative Wert zukommt. Diese Argumentation läßt sich auch auf die  $^2J(^{13}\text{CW}^1\text{H})$ -Werte übertragen.

Die intramolekulare *cis-trans*-Umlagerung in **1a,b** und ähnlichen Verbindungen ist gut belegt [1–3]. Neben diesem Prozess gibt es jedoch auch noch die *cis-cis*-Umlagerung, die zum Austausch der Positionen der Carbonylgruppen führt.



Dieser Platzwechsel, für den bereits ein plausibler mechanistischer Vorschlag (siehe oben) vorliegt [1a,3], wird durch eine signifikante Verbreiterung der beiden  $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Resonanzsignale für **1a** angezeigt, während die  $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Signale für **1b** unter gleichen Bedingungen ( $-50^\circ\text{C} \leq -20^\circ\text{C}$ ) relativ scharf bleiben. Damit wird

deutlich, daß die *cis-cis*- leichter als die *cis-trans*-Umlagerung abläuft. Dies kann dazu führen, daß die  $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Resonanzen von *cis*-Isomeren, analog zu **1a**, nur schwer zu beobachten sind, während andere NMR-Parameter nicht offenkundig beeinflußt werden [9]. Die Ermittlung genauer thermodynamischer Daten für **1a,b** erfordert  $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Markierung, um  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit ausreichenden Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten.

Gemittelte  $\delta^{183}\text{W}$ -Werte aus  $1\text{D } ^1\text{H}\{^{183}\text{W}\}$  Messungen für Komplexe analog zu **1** mit  $\text{P}(\text{OMe})_3$  ( $\delta^{183}\text{W} - 413.0$ ),  $\text{PMePh}_2$  ( $\delta^{183}\text{W} - 200.0$ ) und  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  ( $\delta^{183}\text{W} - 199.0$ ) anstelle von  $\text{PMe}_3$  wurden mitgeteilt [5a]. Dabei wurde abgeschätzt, daß sich die  $\delta^{183}\text{W}$ -Werte für die *cis*- und *trans*-Isomeren um  $< 50$  ppm unterscheiden. Die für **1a,b** gefunden  $\delta^{183}\text{W}$ -Werte liegen zwar im Bereich der Literaturangaben, unterscheiden sich jedoch um fast 100 ppm, wobei dem  $^{183}\text{W}$ -Kern im *trans*-Isomeren die bessere Abschirmung zukommt.

## Experimentelles

Die Synthese von **1a,b** wurde bereits beschrieben (vgl. [2b,10]). So erhielten wir bei der Umsetzung von  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}]$  mit  $\text{PMe}_3$  in Pentanlösung nahezu quantitativ das 1 : 1 Gemisch von **1a,b**, das beim Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  auskristallisiert und nach dem Dekantieren der Mutterlauge im Hochvakuum getrocknet wird.

NMR Spektren wurden an Bruker AC 300 und Bruker AM 500 Geräten in 5 mm Probenrohren bei  $-40^\circ\text{C}$ , bzw. bei Raumtemperatur aufgenommen. Für die 2D  $X/^1\text{H}$  Experimente diente die Pulsfolge  $[\pi/2(^1\text{H})-t_1/2-\pi(\text{X})-t_1/2, \Delta_1-\pi/2(^1\text{H}), \pi/2(\text{X})-\Delta_2-\text{FID}(\text{X})-t_2]$  [4] mit  $\Delta_1 = \Delta_2 = [2J(\text{X}^1\text{H})]^{-1}$  für ein Proton, oder  $\Delta_2$  entsprechend der Anzahl der Protonen. Die inversen 2D  $^1\text{H}\{^{183}\text{W}\}$  NMR-Spektren wurden mit der Pulsfolge  $[\pi/2(^1\text{H})-\Delta-\pi/2(^{183}\text{W})-t_1/2-\pi(^1\text{H})-t_1/2-\pi/2(^{183}\text{W}), \text{FID}(^1\text{H})-t_2]$  [7] mit  $\Delta = [2J(^{183}\text{W}^1\text{H})]^{-1}$  registriert. Die  $\delta$ -Werte beziehen sich auf internes  $\text{Me}_3\text{Si}$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), externe 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und auf externes  $\text{W}(\text{CO})_6$  ( $\Xi^{183}\text{W} = 4.151\ 888$  MHz).

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 (a) J.W. Faller und A.S. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5852; (b) M.J. Mays und S.M. Pearson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2291; (c) P. Kalck und R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.*, 19 (1969) 115; (d) A. Bainbridge, P.J. Craig und M. Green, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2715; (e) H.G. Alt und M.E. Eichner, *J. Organomet. Chem.*, 212 (1981) 397.
- 2 (a) P. Kalck, R. Prince und R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 445; (b) H.G. Alt, H. Engelhardt, W. Kläui und A. Müller, *ibid.*, 331 (1987) 317.
- 3 J.W. Faller, A.S. Anderson und Chin-Chun Chen, *J. Chem. Soc. D*, (1969) 719.
- 4 (a) R. Freeman und G.A. Morris, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, (1978) 684; (b) G.E. Martin und A.S. Zektzer, *Two-dimensional NMR Methods for Establishing Molecular Connectivity*, VCH, Weinheim 1988, S. 162-273.
- 5 (a) H.C.E. McFarlane, W. McFarlane und D.S. Rycroft, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.*, (1976) 1616; (b) J.T. Andrews, I.J. Colquhoun, W. McFarlane und S.O. Grim, *ibid.*, (1982) 2353; (c) I.J. Colquhoun, W. McFarlane und R.L. Keiter, *ibid.*, (1984) 455.

- 6 (a) A. Bax, *Two-dimensional Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Liquids*, Delft University Press, Reidel, Dordrecht 1982, S. 50–97; (b) T.C. Wong, *J. Magn. Reson.* 63 (1985) 179; (c) V. Rutar, *Chem. Phys. Lett.*, 106 (1984) 258; (d) B. Wrackmeyer und K. Horchler, *Magn. Reson. Chem.*, 28 (1990) 56; (e) B. Wrackmeyer und K. Horchler, *J. Magn. Reson.*, im Druck.
- 7 (a) A. Bax, R.H. Griffey und B.L. Hawkins, *J. Magn. Reson.*, 55 (1983) 301; (b) R. Benn und A. Rufinska, *Magn. Reson. Chem.*, 26 (1988) 895; (c) R. Benn, A. Rufinska, M.A. King, C.E. Osterberg und T.G. Richmond, *J. Organomet. Chem.*, 376 (1989) 359.
- 8 (a) J. Chatt, N.P. Johnson und L.B. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1964) 1625; (b) P.S. Pregosin und R.W. Kunz, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.),  $^{31}\text{P}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, *NMR—Basic Principles and Progress*, Bd. 16, Springer, Berlin 1979.
- 9 H.G. Alt, H.E. Maisel, J. Su Han, B. Wrackmeyer und A. Razavi, *J. Organomet. Chem.*, (JOM 21221).
- 10 N.W. Hoffmann und T.L. Brown, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 613.