

Journal of Organometallic Chemistry, 428 (1992) 345–351
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22466

Gehinderte Ligandbewegungen in Übergangsmetallkomplexen

XXXIX *. Synthese und dynamisches Verhalten von Tetracarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-metall(0) und Dicarbonyl-bis(η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien)- metall(0)-Komplexen der Elemente Chrom, Molybdän und Wolfram **

Saim Özkar, Namik K. Tunali

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara (Türkei)

und Cornelius G. Kreiter

*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße,
 W-6750 Kaiserslautern (Deutschland)*

(Eingegangen den 18. Oktober 1991)

Abstract

The hexacarbonyls of chromium, molybdenum, and tungsten react with tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-diene upon UV irradiation in a first step to tetracarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-diene-chromium(0) (1), -molybdenum(0) (2) and -tungsten(0) (3). By longer irradiation, dicarbonyl-bis(η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-diene)molybdenum(0) (4) and -tungsten(0) (5) are formed. The complexes were purified by chromatography and studied by IR, ¹H, and ¹³C NMR spectroscopy. The ¹³C NMR signals of the CO ligands of 1–3 were found to be temperature dependent owing to a hindered CO scrambling. The ¹H and ¹³C NMR signals of 4 and 5 are temperature dependent as well and indicate a hindered enantiomerization of the pseudo-octahedral complexes.

Zusammenfassung

Die Hexacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs reagieren bei UV-Bestrahlung mit Tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien in einem ersten Schritt zu Tetracarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]un-

Correspondence to: Dr. S. Özkar, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara, Türkei, or Professor Dr. C.G. Kreiter, Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern, Deutschland.

* XXXVIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Herrn Professor Dr. W. Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.

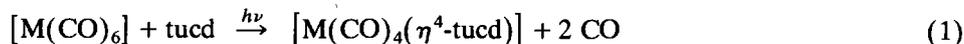
deca-3,5-dien-chrom(0) (1), -molybdän(0) (2), and -wolfram(0) (3). Verlängerte Bestrahlungsdauer führt zur Bildung von Dicarboxyl-bis(η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien)molybdän(0) (4), und -wolfram(0) (5). Die Komplexe wurden säulenchromatographisch gereinigt und IR-, ¹H- sowie ¹³C-NMR spektroskopisch untersucht. Die ¹³C-NMR-Signale der CO Liganden von 1–3 sind als Folge eines gehinderten CO Austausches temperaturabhängig. Auch die ¹H- und ¹³C-NMR-Signale von 4 and 5 sind temperaturabhängig und zeigen eine gehinderte Enantiomerisierung der pseudo-oktaedrischen Komplexe an.

Einleitung

Die Hexacarbonyle der Elemente der 6. Gruppe reagieren thermisch mit nicht-konjugierten Dienen wie 1,5-Cyclooctadien oder Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien zu stabilen Tetracarbonyl- η^4 -dien-metall(0)-Komplexen [2–5]. Ein etwas unterschiedliches Koordinationsvermögen wird gegenüber konjugierten Dienen beobachtet. Mit Ausnahme von Tris(η^4 -1,3-butadien)molybdän und -wolfram(0) [6,7] sowie Tetracarbonyl- η^4 -1,4-diphenyl-1,3-butadien-wolfram(0) [8] bilden Molybdän und Wolfram bevorzugt Dicarboxyl-bis(η^4 -1,3-dien)metall(0)-Komplexe [9–14], Chrom dagegen vorwiegend Tetracarbonyl- η^4 -1,3-dien-chrom(0)-Komplexe. Letztergenannte sind leicht aus Hexacarbonylchrom(0) und konjugierten Dienen durch UV-Bestrahlung zugänglich [15,16]. Lediglich mit 1,3-Cyclohexadien resultiert ein nicht trennbares Gemisch aus Tetracarbonyl- η^4 -1,3-cyclohexadien-chrom(0) und Dicarboxyl-bis(η^4 -1,3-cyclohexadien)chrom(0) [16]. Sowohl an den Tetracarbonyl- η^4 -1,3-dien-chrom(0)- als auch an den Dicarboxyl-bis(η^4 -1,3-dien)metall(0)-Komplexen wird eine gehinderte Rotation der Dien-Liganden beobachtet. Die Aktivierungsbarriere dieser Ligandbewegung liegt für Tetracarbonyl- η^4 -1,3-cyclohexadien-chrom(0) unerwartet niedrig. Dieses abweichende Verhalten ließ es interessant erscheinen, das Koordinationsvermögen der Elemente Chrom, Molybdän und Wolfram auch gegenüber Tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien (tucd), einem Derivat des 1,3-Cyclohexadiens, und die dynamische Stereochemie der entstehenden Komplexe zu untersuchen.

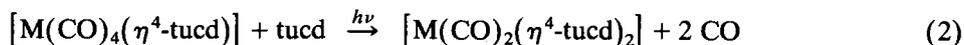
Ergebnisse

Die UV-Bestrahlung von Hexacarbonyl-chrom(0), -molybdän(0) bzw. -wolfram(0) und tucd in n-Pentan bei 253 K liefert bei kurzen Bestrahlungszeiten die Tetracarbonyl- η^4 -tucd-metall-Komplexe 1–3 (Gl. 1).



M = Cr	1
Mo	2
W	3

Bei fortgesetzter Lichteinwirkung reagieren 2 und 3 zu den Dicarboxyl-bis(η^4 -tucd)metall-Komplexen 4 und 5 (Gl. 2).



M = Mo	2	4
W	3	5

Tabelle 1

$\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungen (cm^{-1}) und CO-Kraftkonstanten (N m^{-1}) der Komplexe 1–5 in n-Pentanol-Lösung. k_1 sind die Kraftkonstanten der zu den CC-Doppelbindungen *trans*-, k_2 der zu den CC-Doppelbindungen *cis*-ständigen CO-Liganden, k_i sind die Wechselwirkungskonstanten

Komplex	$A_1(1)$	B_1	$A_1(2)$	B_2	k_1	k_2	k_i
1	2036	1971	1950	1930	1529	1613	22
2	2026	1977	1956	1932	1539	1612	17
3	2044	1974	1950	1925	1529	1622	24
4	1992	1948			1567		35
5	1998	1950			1573		38

Die Komplexe 1–5 werden säulenchromatographisch an Kieselgel bei 253 K gereinigt und aus n-Pentan umkristallisiert. Der Molybdän-Komplex wurde bereits vor geraumer Zeit thermisch aus Tris(acetonitril)tricarbonyl-molybdän(0) und tucd synthetisiert [14].

IR-Spektren

Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich zeigen 1–3 die typischen vier Banden von *cis*- $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]$ -Komplexen, 4 und 5 ergeben zwei etwa gleich intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden (Tab. 1). Die Kraftkonstanten sind näherungsweise [17] unter Annahme lokaler C_{2v} -Symmetrie für die $\text{M}(\text{CO})_4$ - bzw. $\text{M}(\text{CO})_2$ -Fragmente berechnet.

NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren von 1–3 enthalten jeweils sechs Signale, die aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen, Aufspaltungsmuster und Intensitäten den Protonen des tucd-Liganden zugeordnet werden können (Tab. 2). Die Zuordnung ist durch Homo-Entkopplungs-Experimente abgesichert. Auch 4 und 5 ergeben bei Raumtemperatur ähnliche Spektren wie 1–3. Beim Abkühlen verbreitern sich die Multipletts der olefinischen Protonen und spalten in je zwei gleichintensive, nicht vollständig aufgelöste Signale auf, während an den übrigen Signalen keine nennenswerten Veränderungen erkennbar sind.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von 1–3 zeigen sechs Signale für den Dien-Liganden zwischen 20 und 90 ppm (Tab. 3), deren Zuordnung auf ihren chemischen Verschiebungen und auf Off-Resonance-Experimenten basiert. Zwischen 303 und

Tabelle 2

^1H -NMR-Chemische Verschiebungen der Komplexe 1–5 in Toluol- d_6 (in δ ppm rel. i. TMS)

Komplex	H(4,5)	H(3,6)	H(2,7)	H(1,8)	H(9,11)	H(10)	T (K)
1	4.57	3.49	1.69	1.52	1.30	1.12	293
2	4.71	3.90	1.75	1.42	1.29	1.10	293
3	4.56	3.61	1.71	1.34	1.25	1.11	293
4	4.56	3.13	1.96	1.77	1.45	1.33	293
	5.06	3.39	2.05	1.83	1.61	1.43	193
	3.78	2.63					
5	4.41	2.93	1.80	1.80	1.50	1.36	293
	4.96	3.17	2.07	1.87	1.72	1.50	183
	3.60	2.60					

Tabelle 3

¹³C-NMR-Chemische Verschiebungen der Komplexe 1–5 in Toluol-d₈ (in δ ppm rel. i. TMS) und Freien Aktivierungsenthalpien der Ligandbewegungen bei 253 K (in kJ mol⁻¹)

Komplex	C(4,5)	C(3,6)	C(2,7)	C(1,8)	C(9,11)	C(10)	CO	T (K)	ΔG ₂₅₃ [‡]
1	86.60	82.65	46.92	38.63	32.32	24.71	229.94(4)	183	< 20
	86.37	82.57	46.98	38.96	32.23	24.75	229.08(4)	223	
2	88.76	84.72	48.43	38.90	32.86	25.05	221.04(2)	243	51.2
							212.83(1)		
							212.48(1)		
3	88.00	84.26	48.58	39.59	32.77	24.86	216.41(4)	313	47.6
	80.56	80.22	48.16	40.32	32.86	25.53	212.35(2)	193	
							203.82(1)		
4	79.64	78.99	47.52	40.12	32.06	24.77	207.34(4)	273	45.4
	90.07	73.48	44.53	43.94	32.81	25.01	224.14(2)	203	
	70.69	67.18	43.60	42.73					
5	80.60	70.75	44.07	44.07	31.93	24.78	223.58(2)	303	43.7
	86.77	67.92	46.93	45.08	32.93	25.97	213.57(2)	183	
	67.43	60.82	44.79	44.19					
	77.32	64.32	46.40	44.54	32.58	25.68	212.40(2)	303	

183 K zeigen die Signale keine Formänderung, sondern lediglich kleine Verschiebungen nach höheren oder tieferen Feldern. Dagegen weisen die CO-Signale eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit auf. Bei 303 K ergeben 1–3 jeweils nur ein CO-Signal, das sich beim Abkühlen verbreitert und im Falle von 2 und 3 in drei Signale der Intensität 2/1/1 aufspaltet. Dagegen tritt selbst bei 183 K keine Verbreiterung des CO-Signals von 1 auf.

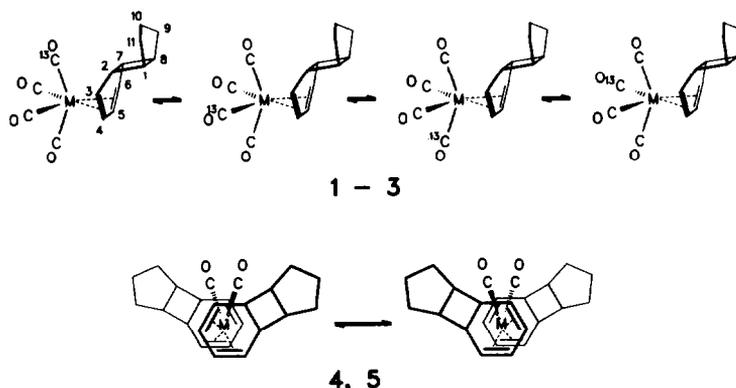
Bei 303 K gleichen die ¹³C-NMR-Spektren von 4 und 5 denen von 1–3, d. h. für die Dienliganden werden sechs, für die CO-Liganden ein Signal erhalten. Beim Abkühlen erweist sich ein Teil der Signale der tcud-Liganden als temperaturabhängig. Vier spalten bei 183 K in jeweils zwei Signale auf, an den restlichen beiden sowie am CO-Signal ist keine Aufspaltung erkennbar.

Aus der Temperaturabhängigkeit der ¹³C-NMR-Signale von 2–5 wurden die Freien Aktivierungsenthalpien der zugrundeliegenden gehinderten Ligandbewegungen durch visuellen Vergleich mit berechneten Spektren [18] ermittelt. Für 1 kann die Aktivierungsbarriere lediglich mit < 20 kJ mol⁻¹ abgeschätzt werden.

Diskussion

Die spektroskopischen Daten der Komplexe 1–3 beweisen den gleichen quasi oktaedrischen Bau wie ihn Tetracarbonyl-η⁴-dien-chrom-Komplexe besitzen [16], bei 5 ist von einer 4 entsprechenden Struktur [19] auszugehen. Im Gegensatz zu anderen konjugierten Dienen bildet tcud mit allen Elementen der 6. Gruppe [M(CO)₄(η⁴-dien)]-Komplexe.

Andere konjugierte Diene bilden nur [Cr(CO)₄(η⁴-dien)]-Komplexe, nicht dagegen die homologen Molybdän- und Wolfram-Verbindungen. Gegenüber Chrom verhält sich tcud anders als 1,3-Cyclohexadien. Auch nach längerer Bestrahlung gibt es kein Anzeichen für die Bildung eines [Cr(CO)₂(η⁴-tcud)₂], dem Homologen von 4 und 5. Diese Befunde sind mit dem großen Raumbedarf des tcud-Liganden



Schema 1.

zu erklären. Einerseits wird dadurch die Bildung der sonst nicht isolierbaren $[M(CO)_4(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexe des Molybdäns und Wolframs ermöglicht, andererseits ist der Raum um das Chrom zu klein, um für zwei tcud-Liganden auszureichen.

Alle isolierten Komplexe zeigen gehinderte Ligandbewegungen, die bereits detailliert sowohl für $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-dien})]$ als auch für $[\text{M}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-dien})_2]$ -Komplexe ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) studiert wurden [20]. Diese Ligandbewegungen sind mit einer Rotation der Dien-Liganden um die Bindungsachse Metall-Dien zu erklären. Im Falle von 1–3 kommt es dadurch zu einem Platzwechsel aller CO-Liganden, bei 4 und 5 wandeln sich die Enantiomeren ineinander um. Die Rotationsbarrieren liegen bei $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-dien})]$ höher als bei $[\text{M}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-dien})_2]$, und bei den Molybdän-Komplexen höher als bei den Wolfram-Homologen (Tab. 3). Wie beim $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-1,3-cyclohexadien})]$ [16] kann auch bei 1 die Dien-Rotation nicht eingefroren werden. Räumliche Effekte beeinflussen tiefgreifend das Verhalten des tcud-Liganden. An Molybdän und Wolfram ist seine Rotationsbarriere mit der anderer konjugierter Diene vergleichbar, an Chrom liegt diese Barriere deutlich niedriger.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden bei Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter trockenem Stickstoff ausgeführt. Die benutzten Lösungsmittel waren mit Natrium/Benzophenon oder Phosphorpentoxid absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Das zur Säulenchromatographie benutzte Kieselgel (Merck, Darmstadt; Korngröße 0.06–0.2 mm) wurde 8 h bei 130°C ausgeheizt. Kühlbarer Drei-Kammer-Photoreaktor, UV-Lampe TQ 150 (Original Hanau-Heraeus Quarzlampen GmbH). NMR: WP 200 (Bruker), ^1H 200.13 MHz, ^{13}C 50.29 MHz. IR: Modelle 297 und 1430 (Perkin-Elmer). CH-Elementaranalyse: Microanalyzer 240 (Perkin-Elmer).

Tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien (tcud) wurde nach Literaturvorschrift dargestellt [14].

Tetracarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-chrom(0) (1), -molybdän(0) (2) und -wolfram(0) (3)

Eine Lösung von 200–400 mg $[M(CO)_6]$ ($M = Cr, Mo, W$) und 0.5 ml tcud in 200 ml n-Pentan wird bei 253 K einer UV-Bestrahlung ausgesetzt. Der Fortgang der Reaktion wird IR-spektroskopisch an den $\nu(CO)$ -Banden des Reaktionsgemisches verfolgt. Sobald die Bande des $[M(CO)_6]$ weitgehend verschwunden ist, wird die Bestrahlung abgebrochen und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der trockene Rückstand wird in 5 ml n-Pentan gelöst und bei 253 K an Kieselgel chromatographiert. Mit n-Pentan wird zuerst nicht umgesetztes $[M(CO)_6]$, nachfolgend mit n-Pentan/Methylenchlorid (10/1) $[M(CO)_4(\eta^4\text{-tcud})]$ ($M = Cr, Mo, W$) als gelbe Zone eluiert. Das Solvens der Eluate wird i. Vak. bei 253 K entfernt, der Rückstand in 5 ml n-Pentan gelöst, filtriert und langsam auf 195 K gekühlt. 1–3 fallen als gelbe Kristalle an, die i. Vak. getrocknet werden.

Tetracarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-chrom(0) (1), Ausbeute 57% bez. auf $[Cr(CO)_6]$. Gef.: C, 58.1; H, 4.55. $C_{15}H_{14}CrO_4$ (310.27) ber.: C, 58.07; H, 4.55%.

Tetracarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-molybdän(0) (2), Ausbeute 47% bez. auf $[Mo(CO)_6]$. Gef.: C, 50.7; H, 3.99. $C_{15}H_{14}MoO_4$ (354.22) ber.: C, 50.86; H, 3.98%.

Tetracarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-wolfram(0) (3), Ausbeute 60% bez. auf $[W(CO)_6]$. Gef.: C, 40.8, H, 3.19. $C_{15}H_{14}O_4W$ (442.13) ber.: C, 40.75; H, 3.19%.

cis-Dicarbonyl-bis(η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien)molybdän(0) (4) und -wolfram(0) (5)

Lösungen von 200 mg $[M(CO)_6]$ ($M = Mo, W$) und 0.5 ml tcud in 200 ml n-Pentan werden bei 253 K solange bestrahlt, bis die $\nu(CO)$ -Banden der anfangs entstehenden Tetracarbonyle 2 bzw. 3 verschwunden sind. Die Lösungen werden auf gleiche Weise wie bei 1–3 aufgearbeitet.

cis-Dicarbonyl-bis(η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien)molybdän(0) (4), Ausbeute 45% bez. auf $[Mo(CO)_6]$. Gef.: C, 64.2; H, 6.45 $MoC_{24}H_{28}O_2$ (444.43) ber.: C, 64.86; H, 6.35%.

cis-Dicarbonyl-bis(η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien)wolfram(0) (5), Ausbeute 50% bez. auf $[W(CO)_6]$. Gef.: C, 53.6; H, 5.36. $WC_{24}H_{28}O_2$ (532.34) ber.: C, 54.15; H, 5.30%.

Dank

Für die Unterstützung unserer Untersuchungen sind wir der Volkswagen-Stiftung und TÜBITAK (TBAC 641) zu sehr großem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 C.G. Kreiter, K. Lehr und G. Heeb, Z. Naturforsch., Teil B, 46 (1991) 941.
- 2 E.O. Fischer und W. Fröhlich, Chem. Ber., 92 (1959) 2995.
- 3 G.J. Leigh und E.O. Fischer, J. Organomet. Chem., 4 (1965) 461.
- 4 T.A. Manuel und F.G.A. Stone, Chem. Ind., (1959) 1349.
- 5 M.A. Bennett und G. Wilkinson, Chem. Ind., (1959) 1516.

- 6 P.S. Skell und M.J. McGlinchey, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 215; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 195.
- 7 W. Gausing und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 201; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 186.
- 8 S. Özkar und B. Peynircioğlu, *Inorg. Chim. Acta*, 119 (1986) 127.
- 9 E.O. Fischer und W. Fröhlich, *Z. Naturforsch., Teil B*, 15 (1960) 266.
- 10 E.O. Fischer, H.P. Kögler und P. Kuzel, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 3006.
- 11 R.B. King und A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1837.
- 12 C.G. Kreiter und S. Özkar, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) C13.
- 13 C.G. Kreiter und S. Özkar, *Z. Naturforsch., Teil B*, 38 (1983) 1424.
- 14 F.A. Cotton und G. Deganello, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 396.
- 15 I. Fischler, M. Budzwait und E.A. Koerner v. Gustorf, *J. Organomet. Chem.*, 105 (1976) 325.
- 16 M. Kotzian, C.G. Kreiter und S. Özkar, *J. Organomet. Chem.*, 229 (1982) 29.
- 17 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 18 G. Binsch und D.A. Kleier, *The Computation of Complex Exchange Broadened NMR Spectra*, Program 140, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, 1969; D.A. Kleier und G. Binsch, *J. Magn. Res.*, 3 (1970) 146.
- 19 F.A. Cotton und B.A. Frenz, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 30 (1974) 1772.
- 20 C.G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.*, 26 (1986) 297.