

Käfigeffekt

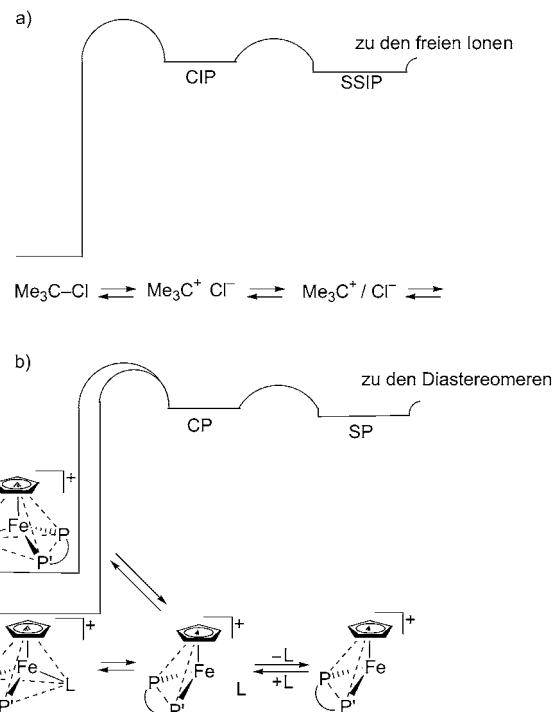
Änderung der Fe-Konfiguration in chiralen Halbsandwichkomplexen im Lösungsmittelkäfig**

Henri Brunner,* Manfred Muschiol, Takashi Tsuno,* Hyato Ike, Takaki Kurosawa und Kazuhito Koyama

Professor Michael P. Doyle zum 70. Geburtstag gewidmet

Käfigeffekte sind eine Herausforderung, seit bei der Entwicklung des S_N1-Mechanismus Kontaktionenpaare und solvensgetrennte Ionenpaare unterschieden wurden. Im klassischen S_N1-Mechanismus dissoziert *tert*-Butylchlorid zum Kontaktionenpaar (CIP), das in Konkurrenz mit der Rekombination in das solvensgetrennte Ionenpaar (SSIP) und die freien Ionen übergeht (Schema 1a).^[1,2] Formal ähnlich entsteht bei einer Ligandendissoziation aus einem Komplex ein Kontaktpaar (CP), dessen Bestandteile rekombinieren oder in getrennte, individuell solvatisierte Spezies zerfallen können (Schema 1b). Da in der folgenden Diskussion das Kontaktpaar im Mittelpunkt stehen wird, werden solvensgetrennte und solvatisierte Spezies zu SP zusammengefasst. Die Rekombination von CIP oder CP zum Ausgangsmaterial und die Trennung in SSIP bzw. SP können berechnet werden,^[3–6] die experimentelle Beobachtung ist schwierig. Hier stellen wir ein System vor, in dem das Kontaktpaar nicht nur die doppelte Reaktionsmöglichkeit des S_N1-Mechanismus in Schema 1a hat, sondern die drei Reaktionswege in Schema 1b, von denen zwei bei Raumtemperatur mit konventioneller ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgt werden können.

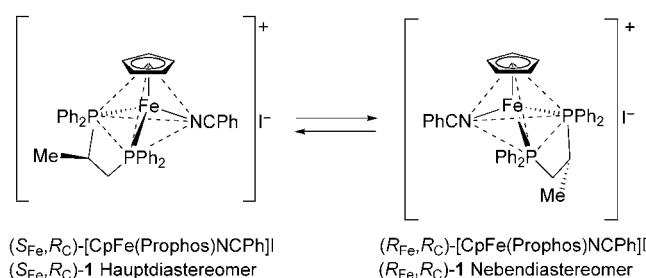
Der Halbsandwichkomplex (*S*_{Fe},*R*_C)/(*R*_{Fe},*R*_C)-[CpFe(Prophos)NCPh]I (**1**) wurde durch Reaktion von Benzonitril mit (*S*_{Fe},*R*_C)/(*R*_{Fe},*R*_C)-[CpFe(Prophos)]I^[7] erhalten (Prophos = (*R*_C)-Propan-1,2-diylibis(diphenylphosphan)).^[8] Kristallisation aus Hexan/Dichlormethan ergab diastereomerenreines (*S*_{Fe},*R*_C)-**1**. In CDCl₃ epimerisiert dieser Komplex bei Raumtemperatur durch Änderung der Fe-Konfiguration (Schema 2), wie für den analogen Acetonitrilkomplex beschrieben wurde.^[9] Das Diastereomerengleichgewicht



Schema 1. S_N1-Mechanismen für die Dissoziation von a) *tert*-Butylchlorid und b) [CpFe(P-P')L]⁺.

(*S*_{Fe},*R*_C)-**1**/(*R*_{Fe},*R*_C)-**1** = 91:9 wird in einer Reaktion erster Ordnung mit einer Halbwertszeit von 320 min bei 20 °C erreicht.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Epimerisierung von (*S*_{Fe},*R*_C)-**1** ist die Spaltung der Fe-NCPh-Bindung. Das 16-Elektronenintermediat (*S*_{Fe},*R*_C)-[CpFe(Prophos)]⁺ behält seine pyramidale Geometrie mit der



Schema 2. Epimerisierungsgleichgewicht (*S*_{Fe},*R*_C)-**1**/(*R*_{Fe},*R*_C)-**1**.

[*] Prof. H. Brunner, M. Muschiol

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: henri.brunner@chemie.uni-regensburg.de

Prof. T. Tsuno, H. Ike, T. Kurosawa, K. Koyama
Department of Applied Molecular Chemistry
College of Industrial Technology
Nihon University, Narashino, Chiba 275-8575 (Japan)
E-Mail: tsuno.takashi@nihon-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch das College of Industrial Technology, Nihon University gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Synthese der neuen Verbindungen und CIF-Datei mit den kristallographischen Daten für (*S*_{Fe},*R*_C)-**1**, (*S*_{Fe},*R*_C)-[CpFe(Prophos)NCPh]PF₆, (*S*_{Fe},*R*_C)-[^{Me}CpFe(Prophos)NCMe]PF₆ und (*S*_{Fe},*R*_C)-[^{Me}CpFe-(Prophos)NCPh]PF₆) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201104960> zu finden.

freien Position an der verbleibenden Koordinationsstelle.^[10–12] Die Inversion der Pyramide zu (R_{Fe}, R_C) -[CpFe(Prophos)]⁺ und die Reassozierung der Zwischenstufen mit PhCN stellen das (S_{Fe}, R_C) -1/(R_{Fe}, R_C)-1-Gleichgewicht ein. Die ^{Me}Cp-Verbindung (S_{Fe}, R_C) -[^{Me}CpFe(Prophos)NCMe]I ((S_{Fe}, R_C) -2), die den Acetonitrilliganden enthält, wurde analog synthetisiert (^{Me}Cp = Methylcyclopentadienyl).

Im Kreuzungsversuch mit (S_{Fe}, R_C) -1 und (S_{Fe}, R_C) -2 konkurriert der Austausch der Liganden NCPh und NCMe mit der Inversion der Pyramide. Der Ligandenaustausch muss über individuelle Spezies in der Lösung verlaufen, während die Inversion auch im Kontaktpaar erfolgen kann. Wenn die Änderung der Fe-Konfiguration schneller ist als der Ligandenaustausch, würde das beweisen, dass die Inversion im Kontaktpaar innerhalb des Lösungsmittelkäfigs erfolgt, bevor dessen Bestandteile in die Lösung übergehen.

Wir lösten die diastereomerenreinen Salze (S_{Fe}, R_C) -1 und (S_{Fe}, R_C) -2 in CDCl₃ bei 0°C. Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren in Abbildung 1, gemessen nach Aufwärmen auf 27°C, zeigen,

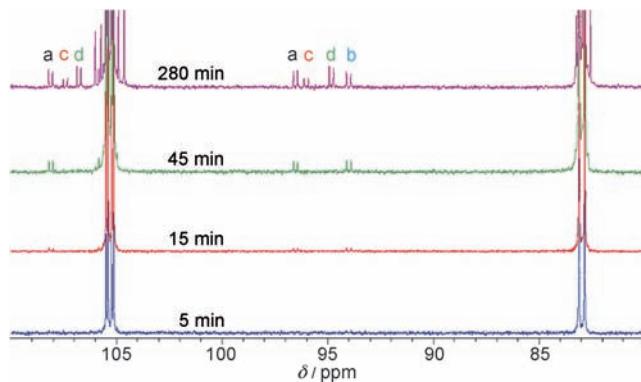


Abbildung 1. Zeitabhängige ³¹P{¹H}-NMR-Spektren des Kreuzungsversuchs (S_{Fe}, R_C) -1/ (S_{Fe}, R_C) -2 in CDCl₃ bei 27°C. Signalzuordnung: a = (R_{Fe}, R_C) -1, b = (R_{Fe}, R_C) -2, c = (R_{Fe}, R_C) -[CpFe(Prophos)NCMe]I, d = (R_{Fe}, R_C) -[^{Me}CpFe(Prophos)NCPh]I.

dass die Signale der Hauptdiastereomere der Ausgangsmaterialien und der Ligandenaustauschprodukte beträchtlich überlappen. Diagnostisch wertvoller sind die Signale der Nebendiastereomere. Im Bereich 97–94 ppm sind alle vier klar getrennt, und zwischen 108 und 106 ppm sind drei von ihnen deutlich zu erkennen. Die Zuordnung ist 96.6 ppm = (R_{Fe}, R_C) -1, 96.2 ppm = (R_{Fe}, R_C) -[CpFe(Prophos)NCMe]I, 94.8 ppm = (R_{Fe}, R_C) -[^{Me}CpFe(Prophos)NCPh]I und 94.2 ppm = (R_{Fe}, R_C) -2.

Spektrum 1 in Abbildung 1, gemessen nach 5 min bei 27°C, zeigt, dass die beiden Ausgangsverbindungen (S_{Fe}, R_C) -1 und (S_{Fe}, R_C) -2 diastereomerenrein sind. In Spektrum 2 (nach 15 min) treten die Signale der Nebendiastereomere der Ausgangsmaterialien auf, aber nicht die der Nebendiastereomere der Kreuzungsprodukte. Auch die Signale der Hauptdiastereomere der Kreuzungsprodukte sind noch klein. Sogar in Spektrum 3 (nach 45 min) sind die Signale der Nebendiastereomere der Ligandenaustauschprodukte noch nicht zu sehen; sie erscheinen erst in Spektrum 4, gemessen nach 280 min.

In Abbildung 2 sind die Spektren des gleichen und des alternativen Kreuzungsexperiments mit den entsprechenden PF₆-Salzen abgebildet. Wieder beweisen die ersten Spektren

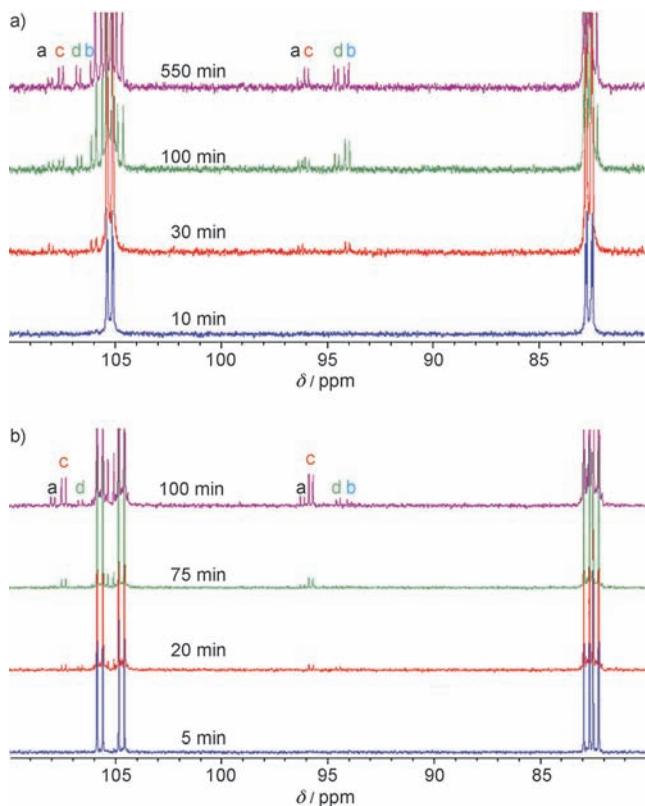


Abbildung 2. Zeitabhängige ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Kreuzungsversuche a) (S_{Fe}, R_C) -[CpFe(Prophos)NCPh]PF₆/ (S_{Fe}, R_C) -[^{Me}CpFe(Prophos)NCMe]PF₆ und b) (S_{Fe}, R_C) -[CpFe(Prophos)NCMe]PF₆/ (S_{Fe}, R_C) -[^{Me}CpFe(Prophos)NCPh]PF₆ in CDCl₃ bei 27°C. Signalzuordnung: a = (R_{Fe}, R_C) -[CpFe(Prophos)NCPh]PF₆, b = (R_{Fe}, R_C) -[^{Me}CpFe(Prophos)NCMe]PF₆, c = (R_{Fe}, R_C) -[CpFe(Prophos)NCMe]PF₆, d = (R_{Fe}, R_C) -[^{Me}CpFe(Prophos)NCPh]PF₆.

in beiden Serien, dass die Ausgangsmaterialien diastereomerenrein sind. In den zweiten Spektren erscheinen die Signale der Nebendiastereomere der Ausgangsmaterialien, aber die der Nebendiastereomere der Ligandenaustauschprodukte fehlen. Sie tauchen erst in späteren Stadien auf. Die Kreuzungsexperimente mit den PF₆-Salzen sind besonders aufschlussreich, weil die Annäherung an das Ligandenaustauschgleichgewicht von zwei verschiedenen Seiten erfolgt.

Aus den Spektren in den Abbildungen 1 und 2 lassen sich deutliche Geschwindigkeitsunterschiede zwischen dem Wechsel der Fe-Konfiguration und dem Nitrilaustausch in Verbindungen des Typs (S_{Fe}, R_C) -[Cp'Fe(Prophos)NCR]X (Cp' = Cp, ^{Me}Cp; X = I, PF₆) ablesen. Die Fe-Konfiguration ändert sich bereits im Kontaktpaar (S_{Fe}, R_C) -[Cp'Fe(Prophos)]⁺/NCR, bevor sich seine Bestandteile trennen. Daran muss mindestens eine Inversion der chiralen Zwischenstufe (S_{Fe}, R_C) -[Cp'Fe(Prophos)]⁺ und eine Wanderung des Nitrilliganden auf die diastereotope Seite beteiligt sein (Schema 3). Die Ausrichtung der Dipole von Nitrilligand und (S_{Fe}, R_C) -[Cp'Fe(Prophos)]⁺ könnte die Inversion erleichtern. Nitrile

wie MeCN^[13] und PhCN^[14] haben hohe Dipolmomente von etwa 4 D, während das Dipolmoment des Lösungsmittels CDCl₃ 1.1 D beträgt.^[13]

Bis jetzt wurde die Epimerisierung am Metallatom in Verbindungen des Typs (*S*_{Fe},*R*_C)-[CpFe(Prophos)NCR]X auf der Basis von Energiediagrammen diskutiert, die nur die pyramidalen Zwischenstufen (*S*_{Fe},*R*_C)- und (*R*_{Fe},*R*_C)-[CpFe(Prophos)]⁺ enthielten.^[9] Die Ergebnisse der Kreuzungsversuche erzwingen eine Erweiterung gemäß Abbildung 3. Die geschwindigkeitsbestimmende Spaltung der Fe-NCR-Bindung (k_1/k_1') führt zu einem Kontaktpaar im Lösungsmittelkäfig, das durch einen Kreis

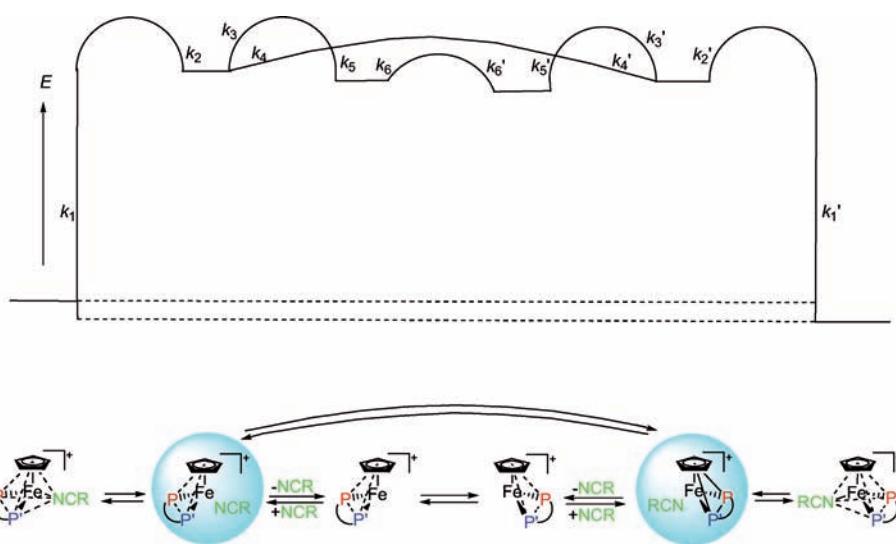
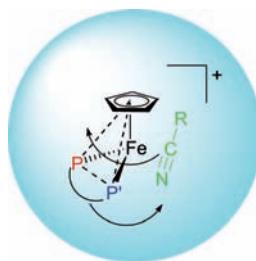


Abbildung 3. Energiediagramm für die Epimerisierung von (*S*_{Fe},*R*_C)/(*R*_{Fe},*R*_C)-[CpFe(Prophos)NCR]⁺ einschließlich des Kontaktpaares im Lösungsmittelkäfig (eingekreist).



Schema 3. Minimalanforderungen für den Wechsel der Fe-Konfiguration im Kontaktpaar (*S*_{Fe},*R*_C)-[CpFe(Prophos)]⁺/NCR im Lösungsmittelkäfig.

gekennzeichnet ist. In diesem Kontaktpaar kann sich die Fe-Konfiguration in einem Prozess ändern (k_4/k_4'), der schneller ist als der Transfer der Kontaktpaarbestandteile in die Lösung (k_3/k_3').

Die Aktivierungsenergien für den Kollaps von Kontaktpaaren unter Rückbildung der Ausgangsmaterialien (k_2/k_2' in Abbildung 3) und für die Diffusion der Bestandteile von Kontaktpaaren in die Lösung (k_3/k_3') sind klein.^[15] Im Fall von *tert*-Butylchlorid wurde die Aktivierungsenergie für den Übergang vom Kontaktionenpaar zum solvensgetrennten Ionenpaar zu 2 kcal mol⁻¹ berechnet.^[3] Generell werden die Barrieren für die Diffusion der Bestandteile von Kontaktpaaren in die Lösung mit 3 kcal mol⁻¹ angegeben.^[16] Nach unseren Messungen sind die Barrieren für die Änderung der Fe-Konfiguration im Kontaktpaar (k_4/k_4') kleiner als für die Trennung der Teile des Kontaktpaares (k_3/k_3') unter Bildung individuell solvatisierter Spezies, wie in Abbildung 3 gezeigt ist.

Folgende Aspekte sprechen unserer Auffassung nach gegen andere Mechanismen: Da die Iodid- und Hexafluorophosphatsalze ähnliche Reaktivitäten haben, kann eine Beteiligung des Iodidions ausgeschlossen werden. Einebnung statt Inversion der 16-Elektronenintermediate [Cp'Fe(Prophos)]⁺ würde die Argumentation in Bezug auf den Käfig-

effekt nicht ändern, denn die beiden diastereomeren pyramidalen Zwischenstufen im mittleren Teil von Abbildung 3 würden zu einer planaren Zwischenstufe zusammenfallen, die immer noch zwei diastereotope Seiten hätte. Berechnungen hatten für [CpFe(CO)₂]⁺ eine pyramide Struktur ergeben, während [CpFe(PH₃)₂]⁺ eine planare Struktur zugeordnet wurde.^[12] Ein intramolekularer Mechanismus der Epimerisierung ohne Ligandendissociation wäre mit den Ergebnissen vereinbar. Er würde jedoch einen Übergangszustand erfordern, in dem die Cp'Fe-Achse und die Fe-P- und Fe-NCR-Bindungen in einer Ebene liegen würden. Dies wäre so unwahrscheinlich wie die Planarisierung des zentralen Kohlenstoffatoms in Methanderivaten.

Im S_N1-Mechanismus beteiligen sich sowohl das Kontaktionenpaar als auch die solvensgetrennten und die freien Ionen an der Produktbildung. Die Stereochemie von S_N1-Reaktionen wird auf der Ebene des Kontaktionenpaares entschieden. Die oft beträchtliche Inversion wird der Abschirmung des Carbeniumions durch das austretende Nucleophil zugeschrieben.^[17] Der Nachweis, dass auch im Kontaktionenpaar Konfigurationsumkehr eintreten kann, wie hier für die Ligandendissociation in [Cp'Fe(Prophos)NCR]X gezeigt, wäre eine neue Spezifikation im klassischen S_N1-Mechanismus.

Eingegangen am 15. Juli 2011,
veränderte Fassung am 11. November 2011
Online veröffentlicht am 13. Dezember 2011

Stichwörter: Dissoziationen · Eisen · Käfigeffekte · Konfiguration · Kontaktpaare

[1] S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2597–2598.

[2] S. Winstein, A. H. Fainberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5937–5950.

- [3] W. L. Jorgensen, J. K. Buchner, S. E. Huston, P. Rossky, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1891–1899.
- [4] a) H. J. Kim, J. T. Hynes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10508–10528; b) H. J. Kim, J. T. Hynes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10528–10537.
- [5] P. Su, L. Song, W. Wu, S. Shaik, P. C. Hiberty, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2988–2997.
- [6] T. B. Phan, C. Nolte, S. Kobayashi, A. R. Ofial, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11391–11401.
- [7] H. Brunner, H. Ike, M. Muschiol, T. Tsuno, M. Zabel, *Organometallics* **2011**, *30*, 414–421.
- [8] M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5491–5494.
- [9] H. Brunner, H. Ike, M. Muschiol, T. Tsuno, K. Koyama, T. Kurosawa, M. Zabel, *Organometallics* **2011**, *30*, 3666–3676.
- [10] H. Brunner, M. Muschiol, T. Tsuno, T. Takahashi, M. Zabel, *Organometallics* **2008**, *27*, 3514–3525.
- [11] H. Brunner, T. Tsuno, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1501–1510.
- [12] T. R. Ward, O. Schafer, C. Daul, P. Hofmann, *Organometallics* **1997**, *16*, 3207–3215.
- [13] K. Sato, Y. Ohkubo, T. Moritsu, S. Ikawa, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2493–2495.
- [14] M. Yamakawa, T. Kubota, H. Akazawa, I. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 1046–1057.
- [15] K. S. Peters, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 859–873.
- [16] K. Schwetlick, H. Dunken, G. Pretschner, K. Scherzer, H.-J. Tiller, *Chemische Kinetik*, Verlag Chemie, Weinheim, **1973**, S. 43–44.
- [17] A. Streitwieser, *Chem. Rev.* **1956**, *56*, 571–752.