

Henri Brunner und Hans-Dieter Schindler

Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe, V¹⁾

Kinetik und Mechanismus der Konfigurationsänderung am asymmetrischen Mangan-Atom

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München

(Eingegangen am 22. Januar 1971)

Die Racemisierung der Enantiomeren **2a** und **2b** sowie die Epimerisierung der Diastereomeren **1a** und **1b** wurden polarimetrisch verfolgt. Die nur wenig lösungsmittelabhängigen Reaktionen verlaufen nach 1. Ordnung. In Benzol bei 30° ist die Halbwertszeit für die Racemisierung der Enantiomeren **2a** und **2b** 170 Minuten. Die Aktivierungsenergie der Racemisierung von **2a** beträgt 31,1 kcal/Mol. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Konfigurationsänderung am Mangan-Atom in **1a**, **1b**, **2a** und **2b** ist die Abdissoziation von Triphenylphosphin. Dabei hat die Größe des Alkylsubstituenten in der Estergruppe nur einen geringen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Spaltung der Mangan-Phosphorbindung.

Optical Active Transition Metal Complexes, V¹⁾

Kinetics and Mechanism of the Configurational Change at the Asymmetric Manganese Atom

The racemisation of the enantiomers **2a** and **2b** as well as the epimerisation of the diastereomers **1a** and **1b** was studied by means of polarimetry. The reactions were only slightly solvent dependent and proceeded by 1st-order kinetics. In benzene at 30° the half-life for the racemisation of the enantiomers **2a** and **2b** is 170 minutes. The activation energy for the racemisation of **2a** is 31,1 kcal/mole. The rate determining step for the configurational change at the manganese atom in **1a**, **1b**, **2a** and **2b** is the dissociation of triphenylphosphine from these complexes. The size of the alkyl substituent in the ester group has only a small influence on the rate of the cleavage of the manganese-phosphorus bond.

In $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3][PF_6]^{2-5)}$ ist das Mangan-Atom annähernd tetraedrisch von vier verschiedenen Liganden umgeben. Das Komplex-Kation sollte daher in Form der optischen Antipoden vorliegen. Als optisch aktiven Hilfsstoff für die Racematspaltung dieses Mangansalzes benützten wir das Na-Salz des (–)-Menthols. Das Mentholat-Anion addiert sich an den Carbonylkohlenstoff des Mangan-Kations unter Bildung des Diastereomerenpaares **1a**, **b**, das sich in die reinen (+)- und (–)-drehenden Verbindungen **1a** und **1b** trennen läßt⁶⁾.

¹⁾ IV. Mitteil.: *H. Brunner, H.-D. Schindler, E. Schmidt und M. Vogel*, J. organomet. Chem. **24**, 515 (1970).

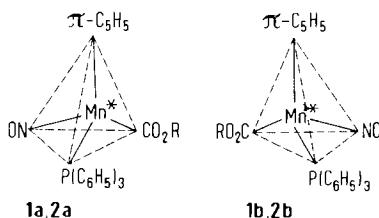
²⁾ *H. Brunner*, Z. anorg. allg. Chem. **368**, 120 (1969).

³⁾ *H. Brunner und H.-D. Schindler*, J. organomet. Chem. **19**, 135 (1969).

⁴⁾ *R. B. King und A. Efraty*, Inorg. Chem. **8**, 2374 (1969).

⁵⁾ *T. A. James und J. A. Mc Cleverty*, J. chem. Soc. [London] A **1970**, 850.

⁶⁾ *H. Brunner*, Angew. Chem. **81**, 395 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 382 (1969).



	1a	1b	2a	2b
R	C ₁₀ H ₁₉	C ₁₀ H ₁₉	CH ₃	CH ₃
$[\alpha]_{579}^{25}$	+485°	-550°	+630°	-645°

[C 22/712]

Die diastereomeren Menthylkomplexe **1a** und **1b** lassen sich auf verschiedene Weise in die enantiomeren Methylderivate **2a** und **2b** umwandeln. Außer durch Umesterung in CH₃OH/NaOCH₃ entstehen **2a** und **2b** auch bei der Addition von NaOCH₃ an die optisch aktiven Salze [C₅H₅Mn*(CO)(NO)P(C₆H₅)₃][X]⁷⁾, die man durch Säurespaltung von **1a** und **1b** erhält^{7,8)}. Auf beiden Wegen kommt man vom (+)-drehenden Menthylkomplex **1a** zum (+)-Methylester **2a** und vom (−)-drehenden Menthylderivat **1b** zum (−)-Methylester **2b**. Da die Reaktionen nur an den Liganden ablaufen, haben sowohl die beiden (+)-drehenden Verbindungen **1a** und **2a** als auch die beiden (−)-drehenden Komplexe **1b** und **2b** die gleichen relativen Konfigurationen am Mangan-Atom^{7,8)}. Die absoluten Konfigurationen sind nicht bekannt.

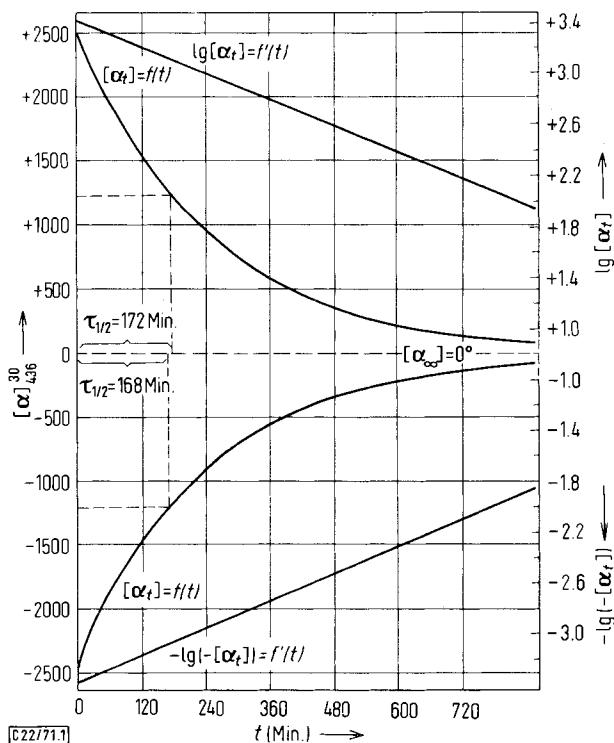
Die Drehwerte der Mangan-Komplexe **1a**, **1b**, **2a** und **2b** verändern sich im festen Zustand nicht. In Lösung dagegen verlieren diese Verbindungen bei Raumtemperatur ihre hohen Drehwerte im Verlauf von Stunden, da sich die Konfiguration an den Mangan-Atomen ändert^{6,8)}. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Kinetik und dem Mechanismus dieser Konfigurationsänderung sowie dem Einfluß der elektronischen und sterischen Effekte auf die Epimerisierung von **1a** und **1b** bzw. die Racemisierung von **2a** und **2b**.

Racemisierung der Enantiomeren **2a** und **2b**

Um die Geschwindigkeitskonstanten *k* für die gegenseitige Umwandlung der Enantiomeren **2a** und **2b** zu bestimmen, wurde die Abnahme der Drehwerte der optischen Antipoden **2a** und **2b** in Benzollösung polarimetrisch verfolgt. Wie für Enantiomere zu erwarten, sind die graphischen Darstellungen der spezifischen Drehwerte $[\alpha]_t$ von **2a** und **2b** als Funktion der Zeit zueinander spiegelbildlich (Abbild.; linker Ordinatenmaßstab). Beide Kurven fallen ausgehend von den Anfangswerten $[\alpha_0]_{436}^{30}$: +2500° (**2a**) bzw. −2500° (**2b**) exponentiell ab und streben für $t \rightarrow \infty$ dem Grenzwert $[\alpha_\infty]_{436}^{30}$: 0° zu. Trägt man $\lg [\alpha]_t^{30}$ gegen t auf, so erhält man eine Gerade (Abbild.; rechter Ordinatenmaßstab). Die Racemisierung ist also 1. Ordnung in Bezug auf **2a** bzw. **2b**. Aus dem Anstieg der Geraden lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten $k_{(+)}$ und $k_{(-)}$ für die Annäherung an das Gleichgewicht berechnen.

⁷⁾ H. Brunner und H.-D. Schindler, J. organomet. Chem. **24**, C 7 (1970).

⁸⁾ H. Brunner und H.-D. Schindler, Z. Naturforsch., im Druck.



Spezifische Drehwerte $[\alpha_t]$ während der Racemisierung von **2a** und **2b** als Funktion der Zeit bei 30° in Benzollösung (linker Ordinatenmaßstab); $\lg[\alpha_t]$ als Funktion der Zeit (rechter Ordinatenmaßstab)

Tab. 1 enthält die Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen. Die Übereinstimmung der Werte für $k_{(+)}$ und $k_{(-)}$ zeigt, daß die Annäherung an das Gleichgewicht von **2a** und **2b** aus gleich schnell erfolgt. Als Geschwindigkeitskonstanten k_{rac} sind daher in Tab. 1 die Mittelwerte aus $k_{(+)}$ und $k_{(-)}$ der Berechnung der Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ zugrunde gelegt.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten $k_{(+)}$, $k_{(-)}$, k_{rac} und zugehörige Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ für die Racemisierung von **2a** und **2b** in Benzol bei verschiedenen Temperaturen und einer Konzentration von $4.25 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

T [°C]	$k_{(+)} \cdot 10^4$ [sec ⁻¹]	$k_{(-)} \cdot 10^4$ [sec ⁻¹]	$k_{\text{rac}} \cdot 10^4$ [sec ⁻¹]	$\tau_{1/2}$ [min]
25.0	—	0.30	0.30	386
30.0	0.67	0.69	0.68	170
32.5	1.05	1.05	1.05	110
35.0	1.60	1.61	1.61	72
37.5	2.41	2.41	2.41	48
40.0	3.66	3.62	3.64	32

Zwischen 25 und 40° fällt die Halbwertszeit von 386 auf 32 Minuten (Tab. 1). Stereospezifische Reaktionen mit den Komplexen **2a** und **2b** müssen daher bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden oder bei Raumtemperatur rasch beendet sein.

Bei Verringerung der Konzentration von **2a** und **2b** um eine Zehnerpotenz verändern sich die Geschwindigkeitskonstanten genauso wenig wie bei Zusatz unterschiedlicher Mengen an $P(C_6H_5)_3$ (Tab. 2; Tab. 3).

Tab. 2. Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{(+)}$ und $k_{(-)}$ für die Racemisierung von **2a** und **2b** in Benzol bei 32.5°

	$4.25 \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	$4.25 \cdot 10^{-4}$ [Mol/l]
$k_{(+)} \cdot 10^4$ [sec ⁻¹]	1.05	1.06
$k_{(-)} \cdot 10^4$ [sec ⁻¹]	1.05	1.05

Tab. 3. $P(C_6H_5)_3$ -Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{(+)}$ und $k_{(-)}$ für die Racemisierung von **2a** und **2b** in Benzol bei 32.5° und einer Komplexkonzentration von $4.25 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

$[PPh_3]$ [Mol/l] [2a]; [2b] [Mol/l]	$k_{(+)} \cdot 10^4$ [sec ⁻¹]	$k_{(-)} \cdot 10^4$ [sec ⁻¹]
—	1.05	1.05
1.8	—	1.05
4.7	—	1.06
12.8	1.05	1.05

Mit $k_{rac} = 2 k$ ergibt sich für die gegenseitige Umwandlung von **2a** und **2b**^{9,10)} die Arrhenius-Aktivierungsenergie zu $E_A = 31.1$ kcal/Mol. Die Aktivierungsentropie beträgt $\Delta S^\ddagger = 21.8$ [cal/Grad · Mol].

Daß die Racemisierung nicht von irreversibler Zersetzung begleitet ist, die ebenfalls zum Abfall der Drehwerte beitragen würde, läßt sich IR-spektroskopisch nachweisen: Während der Racemisierung einer Benzollösung von **2a** bei Raumtemperatur in 30 Stunden (etwa 5 Halbwertszeiten) war keine Abnahme der Intensität der NO-Bande bei 1720/cm zu beobachten.

Epimerisierung der Diastereomeren **1a** und **1b**

Wie für die Enantiomeren **2a** und **2b** wurde der Drehwertsabfall auch bei der Epimerisierung der Diastereomeren **1a** und **1b** in Benzollösung polarimetrisch gemessen. Sowohl von $[\alpha]_{579}^{25} : +485^\circ$ (**1a**) als auch von $[\alpha]_{579}^{25} : -550^\circ$ (**1b**) aus wird dabei der Gleichgewichtsdrehwert $[\alpha]_{579}^{25} : +90^\circ$ erreicht. Die Funktion $\lg([\alpha_t] - [\alpha_\infty])$ erweist sich zwar als zeitlinear, für $k_{(+)}$ und $k_{(-)}$ ergeben sich jedoch unterschiedliche Werte (Tab. 4). Die Annäherung an das Gleichgewicht erfolgt scheinbar von **1b** aus schneller als von **1a** aus.

9) F. Basolo, J. C. Hayes und H. M. Neumann, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5102 (1953).

10) F. Basolo und R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, S. 300, John Wiley and Sons, Inc., New York-London-Sidney 1967.

Im Gegensatz zu den Enantiomeren **2a** und **2b** ist die Epimerisierung von **1a** und **1b** sowohl schwach konzentrationsabhängig als auch abhängig von der Menge des zugesetzten $P(C_6H_5)_3$. Vermindert man z. B. die Konzentration von **1b** auf $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, so erhält man Geschwindigkeitskonstanten, die um etwa 10% größer sind als die in Tab. 4 angegebenen Werte. Die Anwesenheit von $P(C_6H_5)_3$ scheint die Annäherung an das Gleichgewicht von **1a** aus zu beschleunigen, von **1b** aus zu verzögern. Bei Gegenwart geringer Mengen an $P(C_6H_5)_3$ ändern sich die Geschwindigkeitskonstanten zunächst stark. Sie erreichen bei hohen $P(C_6H_5)_3$ -Konzentrationen annähernd konstante Werte, die für **1a** um etwa 10% über und für **1b** um etwa 10% unter den Epimerisierungsgeschwindigkeiten ohne $P(C_6H_5)_3$ -Zusatz liegen.

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten $k(+)$, $k(-)$ und zugehörige Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ für die Epimerisierung von **1a** und **1b** in Benzol bei verschiedenen Temperaturen und einer Konzentration von $7 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

T [°C]	1a		1b	
	$k(+)\cdot 10^4$ [sec ⁻¹]	$\tau_{(+)^{1/2}}$ [min]	$k(-)\cdot 10^4$ [sec ⁻¹]	$\tau_{(-)^{1/2}}$ [min]
25.0	0.69	168	1.03	112
27.5	1.04	111	1.51	76
30.0	1.64	71	2.22	52
32.5	2.46	47	3.26	35
35.0	3.77	31	4.75	24
37.5	5.58	21	6.85	17
40.0	8.47	14	—	—

Dieses unerwartete Verhalten der Diastereomeren **1a** und **1b** ist nicht mit Zersetzung zu erklären, denn mit der Epimerisierung bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Stdn. ist keine Änderung in der Intensität der NO-Bande bei 1720/cm verbunden.

Wie Tab. 5 zeigt, verlaufen die Reaktionen in THF nur geringfügig schneller als in Benzol. Auch in THF erscheint die Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht von beiden Seiten aus verschieden.

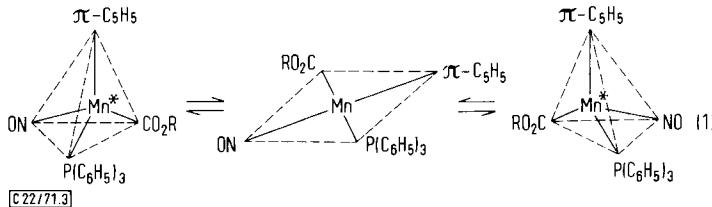
Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten $k(+)$, $k(-)$ und zugehörige Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ für die Epimerisierung von **1a** und **1b** in THF bei verschiedenen Temperaturen und einer Konzentration von $7 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

T [°C]	1a		1b	
	$k(+)\cdot 10^4$ [sec ⁻¹]	$\tau_{(+)^{1/2}}$ [min]	$k(-)\cdot 10^4$ [sec ⁻¹]	$\tau_{(-)^{1/2}}$ [min]
25.0	0.90	129	1.18	98
30.0	1.96	60	2.60	44
32.5	2.91	40	3.75	31
34.5	—	—	5.06	23
35.0	4.25	27	—	—

Reaktionsmechanismus

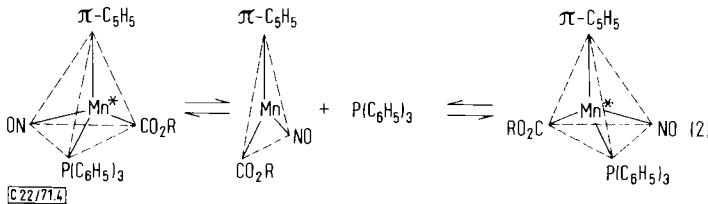
Für die Racemisierung von **2a** und **2b** sowie für die Epimerisierung von **1a** und **1b** kommen grundsätzlich zwei Möglichkeiten in Betracht.

1. *Ein intramolekularer Mechanismus (1).* Die tetraedrische Konfiguration am Metallatom klappt in die entgegengesetzte Konfiguration um, ohne daß dabei Bindungen gelöst werden.



Für Kohlenstoffverbindungen konnte dieser Mechanismus ausgeschlossen werden¹¹⁾. Für Metallkomplexe dagegen erscheint er sehr viel wahrscheinlicher, denn wegen der großen Metallradien ist die sterische Hinderung im aktivierte Komplex geringer. Außerdem sind quadratisch planare Komplexe in großer Zahl bekannt.

2. *Ein intermolekularer Mechanismus (2).* Hierbei dissoziert einer der Liganden aus dem optisch aktiven Komplex ab. Das entstehende Fragment ebnet sich ein, und der abgespaltene Substituent kann sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit an der Vorderseite oder der Rückseite anlagern. Metall-Cyclopentadienyl- und Metall-Nitrosylbindungen werden unter milden Bedingungen in Komplexen der Art **1a**, **1b**, **2a** und **2b** nicht gelöst. Die Abspaltung der Estergruppe würde entweder zu energiereichen radikalischen oder ionischen Bruchstücken führen. Nur die Dissoziation von Triphenylphosphin liefert neben dem in allen Fällen entstehenden koordinativ ungesättigten Metallkomplex ein stabiles Ligandmolekül. Da Triphenylphosphin-Abspaltungen aus Übergangsmetallkomplexen bekannt sind, z. B. in $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ ¹²⁻¹⁵⁾, ist auch bei den Mangankomplexen mit einem derartigen Mechanismus zu rechnen.



Für die Aufklärung des Racemisierungsmechanismus von **2a** und **2b** kommt insbesondere der Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = +21.8 \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol}$ erhebliche Bedeutung zu. Bei der Untersuchung von Reaktionen metallorganischer Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln werden stark positive Aktivierungsentropien in der Regel

¹¹⁾ H. J. Monkhorst, Chem. Commun. **1968**, 1111.

¹²⁾ L. Malatesta und C. Cariello, J. chem. Soc. [London] **1958**, 2323.

¹³⁾ E. O. Fischer und H. Werner, Chem. Ber. **95**, 703 (1962).

¹⁴⁾ L. Malatesta, R. Ugo und S. Centini, Advances Chem. Ser. **1967**, 318.

¹⁵⁾ J. P. Birk, J. Halpern und A. L. Pickard, J. Amer. chem. Soc. **90**, 4491 (1968).

als Hinweis für das Vorliegen von Dissoziations-Mechanismen gewertet^{16,17)}. Die Aktivierungsparameter der Racemisierung von **2a** und **2b** sprechen also für den intermolekularen Mechanismus (2).

Zugunsten dieses dissoziativen Mechanismus (2) läßt sich auch anführen, daß die Epimerisierung von **1a** und **1b** in Gegenwart von $P(n-C_4H_9)_3$ eindeutig nicht nach 1. Ordnung verläuft, wie dies in Gegenwart von $P(C_6H_5)_3$ oder ohne jeden Zusatz der Fall ist. Auch das ist mit einer Beteiligung des Phosphins an der Reaktion, etwa nach (2), zu erklären.

Die Ähnlichkeit der kinetischen Daten der Epimerisierung von **1a** und **1b** in THF- und Benzollösung zeigt, daß der Aktivierungsprozeß nicht mit wesentlicher Polaritätsänderung verbunden ist. Dies läßt sich sehr gut mit Mechanismus (2) vereinbaren, schließt dagegen das intermediäre Auftreten von Ionen aus.

Vergleich der kinetischen Daten von **1a**, **1b** und **2a**, **2b**

Die Diastereomeren **1a** und **1b** unterscheiden sich von den Enantiomeren **2a** und **2b** nur im Alkylrest der Estergruppe. Ein Vergleich der Epimerisierungs-Geschwindigkeiten von **1a** und **1b** mit den Racemisierungs-Geschwindigkeiten von **2a** und **2b** sollte Aufschluß darüber geben, ob elektronische oder sterische Effekte für die Konfigurationsänderung am Mangan-Atom verantwortlich sind. Während die elektronischen Effekte der unterschiedlichen OR-Gruppen auf die Spaltung der Mn—P-Bindung annähernd gleich sein sollten, bestehen in sterischer Hinsicht große Unterschiede. Die Menthylgruppe ist wesentlich raumfüllender als die Methylgruppe, insbesondere wegen des sperrigen Isopropyl-Substituenten in 2-Stellung.

Wie die Tabellen 1 und 4 zeigen, verläuft die Epimerisierung von **1a** und **1b** 2–3 mal schneller als die Racemisierung von **2a** und **2b**. Daraus ist zu schließen, daß der sterische Effekt der Alkylreste in der Estergruppe keinen sehr großen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Konfigurationsänderung am Metallatom hat. Wie schnell die Mn—P-Bindung gespalten wird, hängt daher in erster Linie von der Elektronendichte am Mangan-Atom ab, die in beiden Komplextypen ungefähr gleich ist.

Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer und Herrn Prof. Dr. H. P. Fritz danken wir für die freundliche Unterstützung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Hilfe.

Beschreibung der Versuche

Die polarimetrischen Messungen wurden mit einem Polarimeter 141 M der Firma Perkin-Elmer mit angeschlossenem Schreiber durchgeführt. Die Küvetten der Schichtdicke 0.1 dm waren auf $\pm 0.1^\circ$ thermostatisiert. Die Konzentration der verwendeten Lösungen lag in den meisten Fällen zwischen 4 und $7 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Bei 579 nm konnten höhere Konzentrationen als bei 436 nm vermessen werden. Dagegen sind die spezifischen Drehwerte bei 579 nm kleiner als die bei 436 nm, so daß sich in beiden Fällen etwa die gleichen Drehwinkel ergaben. Wegen der starken Absorption der optisch aktiven Komplexe in diesem Wellenlängenbereich konnten Konzentration bzw. Schichtdicke nicht größer gewählt werden, so daß sich trotz der hohen spezifischen Drehungen der Manganverbindungen nur Änderungen des gemessenen Drehwinkels von rund 0.4° ergaben (Polarimetergenauigkeit 0.002°).

¹⁶⁾ R. J. Angelici und W. Loewen, Inorg. Chem. **6**, 682 (1967).

¹⁷⁾ R. J. Angelici, Organometallic Chem. Rev. [Amsterdam] **3**, 173 (1968).

Jede Geschwindigkeitskonstante stellt den Mittelwert aus mindestens 3 Messungen dar, wobei die Abweichungen der einzelnen Konstanten von den in den Tabellen 1-5 angegebenen Werten höchstens $\pm 2.5\%$ betragen. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten stand nur der verhältnismäßig enge Bereich von 25-40° zur Verfügung. Darüber hinauszugehen war nicht möglich, da bei tieferen Temperaturen die Halbwertszeiten zu groß werden, was bei der Empfindlichkeit der Komplexe einen zu hohen Fehler ergibt, während andererseits bei höheren Temperaturen die Halbwertszeiten für eine exakte Registrierung zu klein sind und außerdem thermische Zersetzung der Komplexe in merklichem Ausmaß eintritt. Sämtliche Messungen wurden unter Luftausschluß und mit stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt, da die Mangankomplexe besonders in Lösung sehr luftempfindlich sind.

[22/71]