

ESR METALLORGANISCHER RADIKALE—IV¹

STERISCHE EFFEKTE BEI 1,4-DIAZABUTADIENCHELATEN

K. D. FRANZ, H. TOM DIECK,* K. A. OSTOJA STARZEWSKI und F. HOHMANN
Fachbereich Chemie der Universität Frankfurt/Main, Germany

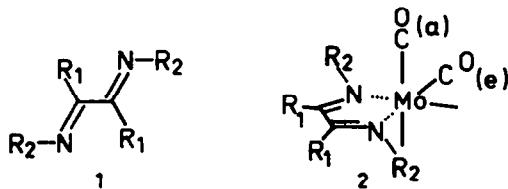
(Received in Germany 15 August 1974; Received in the UK for publication 20 January 1975)

Zusammenfassung—1,4-Diazabutadiene, zweizähnige Liganden des Typs $R_2-N=CR_1=CR_2=N-R_2$ ($R_1 = H$; $R_2 = t\text{-}C_4H_9, i\text{-}C_3H_7, c\text{-}C_3H_7$), bilden ebenso wie entsprechende Molybdäntetracarbonylkomplexe ($R_1 = H, CH_3$; $R_2 = CH_3, CH_2-C_6H_5, i\text{-}C_3H_7, c\text{-}C_6H_{11}, c\text{-}C_3H_5$) mit Kalium stabile paramagnetische Monoanionen. Deren hochauflöste ESR-Spektren erlauben den Vergleich der Konformationen des Substituenten R_2 im freien und komplexgebundenen Liganden. Seine Beweglichkeit wird als Funktion von R_1 und der Metallcarbonylgruppen im Hinblick auf sterische Ligandenqualitäten diskutiert.

Abstract—1,4-diazabutadienes, bidentate ligands of the type $R_2-N=CR_1=CR_2=N-R_2$ ($R_1 = H$; $R_2 = t\text{-}C_4H_9, i\text{-}C_3H_7, c\text{-}C_3H_7$), react just as Molybdenumtetracarbonyl complexes ($R_1 = H, CH_3$; $R_2 = CH_3, CH_2-C_6H_5, i\text{-}C_3H_7, c\text{-}C_6H_{11}, c\text{-}C_3H_5$) with potassium to stable paramagnetic monoanions. Their high resolution ESR-spectra allow comparison between the conformations of the substituents R_2 in free and complexed ligands. Its mobility is discussed as a function of R_1 and the metal-carbonyl-group in view of steric ligand qualities.

EINLEITUNG

Zweizähnige Ligandsysteme des Typs 1—1,4-Diazabutadiene (DAB)—besitzen im freien Zustand *trans*-Konformation.^{1,2} Die dabei sterisch günstigste Anordnung der N-Substituenten R_2 kann—wie Molekülmodelle zeigen—komplexiert an den Molybdäntetracarbonylrest, 2, bei zusätzlicher räumlicher Behinderung durch äquatoriale CO(e)-Gruppen verändert werden. Aussagen

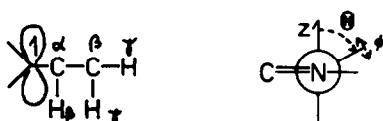


über die Konformationen bzw. Konformationsänderungen lassen eine Beurteilung der sterischen Qualität von Liganden zu. So können sperrige Substituenten am DAB-Liganden die Bindung anderer Liganden an das Zentralatom beeinflussen und auch eine verringerte elektronische Wechselwirkung des Metalls mit dem Chelatsystem bewirken.

Bei der Reduktion mit Kalium in Äthern ergeben die DAB-Me-Carbonyle (Me=Cr, Mo, W) bei Raumtemperatur stabile paramagnetische Anionen mit hochauflösten ESR-Spektren.³ Wir beobachteten dies auch für Liganden mit $R_1 = H$.

Aussagen über die räumliche Orientierung von Substituenten an π -Systemen in paramagnetischen Verbindungen über die Kopplungskonstanten der β -Protonen können mit einer einfachen Beziehung gemacht werden.⁴

$$a_{H\beta} = B_0 + B_2 \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (G1.1)$$



θ : Winkel zwischen z-Achse und β -ständigem Atom $\pm \phi$: Auslenkwinkel des β -ständigen Atoms aus θ .

Die in G1.1 auftretenden Parameter B_0 und B_2 entsprechen den Beiträgen zur Kopplungskonstante durch Spinpolarisation durch σ -Bindungen (B_0) und Hyperkonjugation (B_2).

ERGEBNISSE

In Tabelle 1 sind die ESR-Kopplungskonstanten der Liganden- und Komplexanionen zusammengestellt.

Größtenteils sind in den ESR-Spektren auch noch die Kopplungen von γ -Protonen aufgelöst. Bei entsprechender Randverstärkung konnte—mit Ausnahme bei K_5^- und K_{10}^- —die^{5,6} Mo-Aufspaltung gefunden werden. K_5^- und K_{10}^- zeigen stark temperaturabhängige Spektren. Eine Interpretation ist unter der Annahme einer Änderung von $a_{H\beta}$ möglich.

Eine Aufspaltung der γ -Protonen bei K_5^- ist in THF schon bei Raumtemperatur zu beobachten, während dies in DME erst bei $-40^\circ C$ auftritt.

DISKUSSION

Liganden

Eine quantitative Abschätzung der mittleren Konformationen von R_2 bei den freien Liganden gemäß G1.1 lässt sich eigentlich nur bei Kenntnis von B_0 und B_2 machen. Oft wird B_0 gegen B_2 als klein angenommen und man kann somit B_2 aus $a_{H\beta}$, der entsprechenden Methylverbindung bestimmen, da $(1/\pi) \int \cos^2 \theta d\theta = 1/2$. Die Darstellung des entsprechenden Liganden misslang bisher. Eine Abschätzung von B_0 und B_2 kann über die Molybdäntetracarbonylverbindungen erfolgen. Dabei wird für die Koordinationszentren N(1) und N(4) keine wesentliche Änderung der resultierenden Spindichte angenommen. Bei der Koordination ändert sich zwar a_N um 10–20%, dies ist aber auf den Einfluss eines neuen Spindichteträgenden Nachbarn (Metallrest) zurückzuführen. Als minimale β -Kopplung ergibt sich ein Wert von 1.1 G bei Glyoxal-bis(2,4-Dimethylpentyl - 3 - imin) - Molybdäntetracarbonyl, wo aus sterischen Gründen ein Winkel

Tabelle 1. Kopplungskonstanten der Radikalionen der Liganden L (Formel 1) und Chelatkomplexe K (Formel 2) (in Gauss, Gegenion K^+ , 20°C, Dimethoxyäthan DME)

	R_1	R_2	$a_{H_3}(R_1)$	a_{H_3}	$a_{H_3}(c)$	a_N	a_{Mo}	$\delta_w(d)$
$L1^-$	H	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	4.75	6.5	—	6.25	—	—
$L2^-$	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	4.23	3.52	0.51 (12)	5.65	—	0.1
$L3^-$	H	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	4.3	—	0.15 (18)	5.6	—	0.08
$K1^-$	H	$-\text{CH}_3$	3.89	7.69	—	6.94	3.25	0.2
$K2^-$	CH_3	$-\text{CH}_3$	5.26	8.18	—	6.25	3.0	0.2
$K3^-$	H	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	4.05	4.77	—	6.8	3.21	0.25
$K4^-$	CH_3	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	5.17	4.25	—	6.03	3.15	0.4
$K5^-$	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	4.1	1.52	—	6.84	3.0	0.5
$K6^-$	CH_3	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	5.1	1.7	0.2 (12) 0.4 (4) 0.2 (4)	6.5	3.1	0.1
$K7^-$	H	$-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	5.1	1.3	—	6.8	3.0	0.1
$K8^-$	CH_3	$-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	5.05	1.68	0.4 (4)	6.3	n.b.	0.2
$K9^-$	H	$-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	4.3	3.96	0.48 (8)	6.81	2.92	0.25
$K10^-$	CH_3	$-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	5.3	9.45	0.36 (4)	6.05	n.b.	0.15

*Dasselbe ESR-Spektrum erhielt auch: P. Clopath, Dissertation 1972, Freiburg (Schweiz).

^bLit³.

^cIn Klammer Anzahl der koppelnden Protonen.

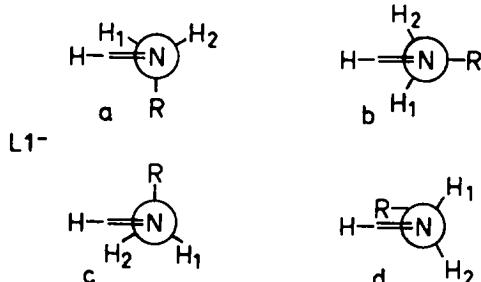
^dLinienbreite.

^eIn DME (-66°C) und THF (+20°C) ist $a_{H_3} = 0.15$ G ($\delta_w = 0.1$ G).

$\theta \approx 90^\circ$ anzunehmen ist.⁶ Zusammen mit a_{H_3} von $K1^-$ ergibt sich gemäss (G1.1) $B_2 = 13.2$ G. Der Quotient $B_0/B_2 = 0.083$ stimmt sehr gut mit Werten von Bauld und Hudson überein.⁷ Den Einfluss einer harmonischen Auslenkung aus dem mittleren Winkel θ um einen Torsionswinkel $\pm \phi$ auf die Kopplungskonstante haben Stone und Maki berechnet (G1.1).⁸ Bis $\phi \approx 15^\circ$ resultiert dabei keine wesentliche Veränderung von δ_{H_3} .

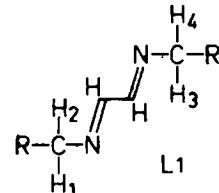
Bei $L1^-$ liegt $a_{H_3} = 6.5$ G deutlich unterhalb der Größenordnung, die für ein Proton (s.o.) einer frei rotierenden Methylgruppe ($R_2 = \text{CH}_3$) zu erwarten ist.

Der Substituent am α -ständigen C von N wird dabei durch das α -ständige H an $C_{2(3)}(R_1 = \text{H})$ an einer freien Rotation gehindert. Bei der Mittelwertbildung vermindern sich dabei die statistischen Gewichte von Anordnungen mit kleinen θ 's (d).



Beim Übergang von a \rightarrow c tauschen die Protonen H_1 , H_2 (und H_3 , H_4) schnell und unter Erhaltung ihrer Kernspins die Plätze. Es sei $M = m_1 + m_2 + m_3 + m_4$ und m_i Kernspin des i-ten β -Protonen. Ist bei Konformationsänderung der β -Protonen $H_{1,4} \leftrightarrow H_{2,3}$ die Summe der Kernspins $m_1 + m_4 \neq m_2 + m_3$ so ergibt sich eine veränderte Relaxationszeit, die zu zusätzlicher Linienverbreiterung führt.

So sind bei $M = \pm 1$ alle 4 und bei $M=0$ zwei Komponenten verbreitert. Die entsprechende Linie ist im linken Rand des ESR-Spektrums von $L1^-$ (Abb. 1) bezeichnet mit: 2($M_{H_3} = 2$), 1($M_{H_3} = 1$), 0($M_{H_3} = 0$). Eine eingehende Betrachtung solcher alternierender Linienbreiten für einen ähnlichen Fall findet sich bei Hudson und Luckhurst.⁹



Bei $L2^-$ ist ausser der zusätzlichen Aufspaltung der γ -Protonen eine deutliche Verminderung der β -Kopplung gegenüber der von $L1^-$ festzustellen. Das α -ständige Proton ($R_1 = \text{H}$) verhindert eine freie Rotation der Isopropyl-Gruppe, und die Grösse von a_{H_3} zeigt eine grosse Beteiligung der sterisch günstigen Konformation b mit $60^\circ < \theta < 120^\circ$ an. Ähnliche Ergebnisse über die sterischen Verhältnisse an Stickstoffsubstituenten erhielten Tordo *et al.* an Amidradikalen, die bei der Bestrahlung von N-Nitrosoamiden entstehen.¹⁰

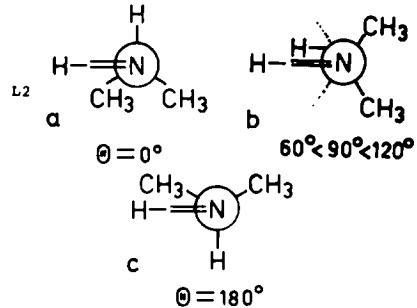


Tabelle 2. Einstellungen der Kernspins der β -Protonen $H_{1,4,2,3}$. Bleibt beim Übergang $H_{1,4} \leftrightarrow H_{2,3}$ $m_1 + m_4 = m_2 + m_3 (+)$, so erfolgt keine Linienverbreiterung

H:	1 4 2 3	1 4 2 3	1 4 2 3
+ [$\alpha' \alpha' \alpha \alpha$	$\alpha' \alpha' \alpha \beta$	$\alpha' \alpha' \beta \beta$
$\alpha' \alpha' \beta \alpha$	$\alpha' \beta' \alpha \alpha$	$\alpha' \beta' \beta \alpha$	$\beta' \alpha' \alpha \alpha$
$\alpha' \beta' \alpha \alpha$	$\alpha' \beta' \beta \alpha$	$\beta' \alpha' \alpha \beta$	$\beta' \alpha' \beta \alpha$
$\beta' \alpha' \alpha \alpha$	$\beta' \alpha' \beta \alpha$	$\beta' \alpha' \alpha \beta$	$\beta' \beta' \alpha \alpha$

$M = 2$

$M = 1$

$M = 0$

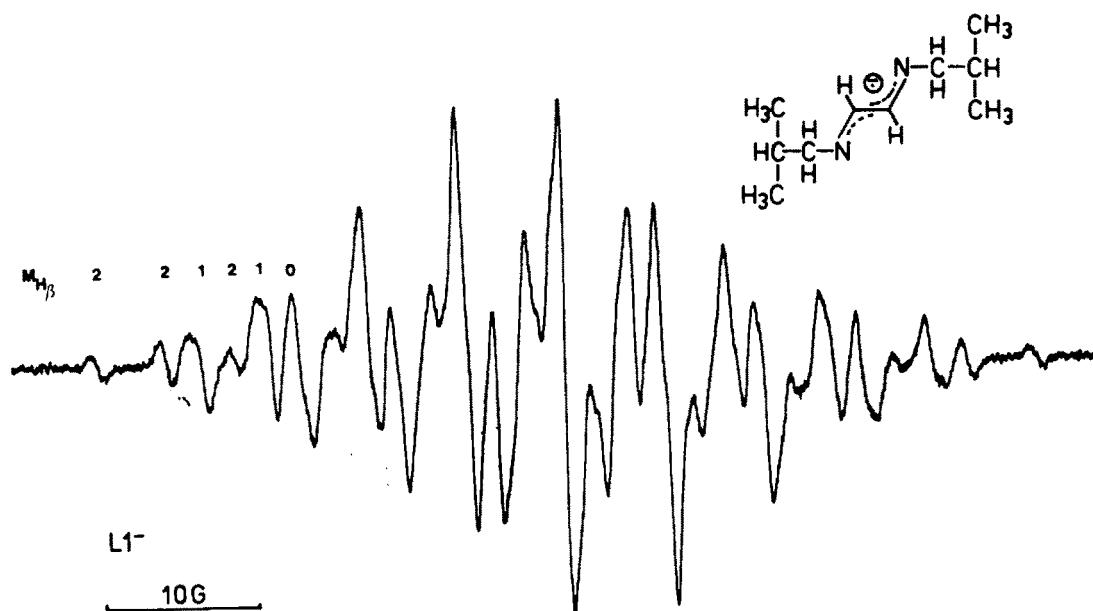
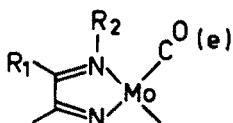


Abb. 1. ESR-Spektrum von Li^+ . Am linken Spektrenrand sind die Linien entsprechend M_{H_β} gekennzeichnet (vgl. Text).

Bei L3^- sind sämtliche 18 γ -Protonen gleichwertig, und deren Aufspaltung ist im ESR-Spektrum vollständig aufgelöst.

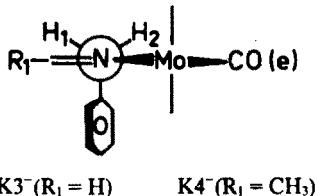
Komplexe

Die Komplexbildung bewirkt neben den elektronischen Effekten im Metall- und Ligandsystem und der *trans-cis* Umordnung des π -Systems eine damit verbundene Veränderung der allernächsten Umgebung von R_2 . Dieser Substituent befindet sich jetzt zwischen R_1 und einer der äquatorialen CO(e)-Gruppen.

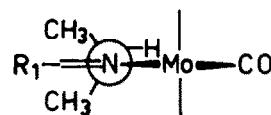


Im Gegensatz zu den freien Liganden bilden bei Komplexen auch 2,3-Dimethylderivate ($\text{R}_1 = \text{CH}_3$) paramagnetische Monoanionen aus. So können auch diese—sterisch stark gehinderte—Verbindungen gemäß G1.1 diskutiert werden. Unter der Annahme von $B_0 = 1.1 \text{ G}$ (s.o.) ergibt sich mit den Werten von $K2^-$ für ein β -ständiges Proton an R_2 ein Hyperkonjugationsparameter B_2 von 14.16 G . Für die sterisch anspruchsvollen Phenylringe der Benzyl-derivative K3^- und K4^- ist eine Anordnung mit herausgedrehtem Ring zu erwarten.

Bei einem mittleren Winkel $\theta = 60^\circ$ berechnen sich nach G1.1 a_{H_β} (K3^- , K4^-) zu 4.4 und 4.65 G in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (4.77 und 4.25 G). Die Protonen 1 und 2 haben trotz der verschiedenen Umgebung innerhalb der Grösse der Linienbreite gleiche Kopplungskonstanten.

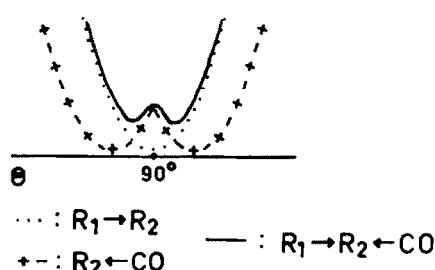


Die Koordination von L2 bewirkt eine drastische Abnahme der H_β -Kopplung in K5^- ($3.52 \rightarrow 1.52 \text{ G}$). Nach G1.1 hat daher das sekundäre Proton in R_2 ein θ nahe 90° . Aufgrund der Behinderung der beiden Methylgruppen des Isopropylrestes mit den CO(e) und CO(a) ist dabei deren Umorientierung in Richtung R_1 zu erwarten.



K5^- ($\text{R}_1 = \text{H}$) K6^- ($\text{R}_1 = \text{CH}_3$)

Eine starre Anordnung ist für das β -Proton wegen der CO-Gruppen nicht zu erwarten. Das Potential, innerhalb dessen es sich bewegt, wird daher als Superposition dieser beiden Effekte anzunehmen sein; die Wechselwirkung der Methylgruppen mit R_1 richtet es auf das Metall, CO(e) bewirkt eine leichte Auslenkung aus der Ebene:



Die nicht-starre Anordnung wird beim Abkühlen von K5^- deutlich. Unterhalb -30°C verlangsamt sich die Bewegung der Isopropylgruppe, was durch die Aufspaltung der γ -Protonen erkenntlich wird. Gleichzeitig sinkt a_{H_β} auf 1.2 G . In THF anstelle von DME ist die Aufspaltung a_{H_β} schon bei RT zu beobachten. Schon in früheren Arbeiten wurden Lösungsmitteneinflüsse auf die elektronenspektroskopischen Eigenschaften der Chelatverbindungen diskutiert.¹¹ Die Solvensnahordnung be-

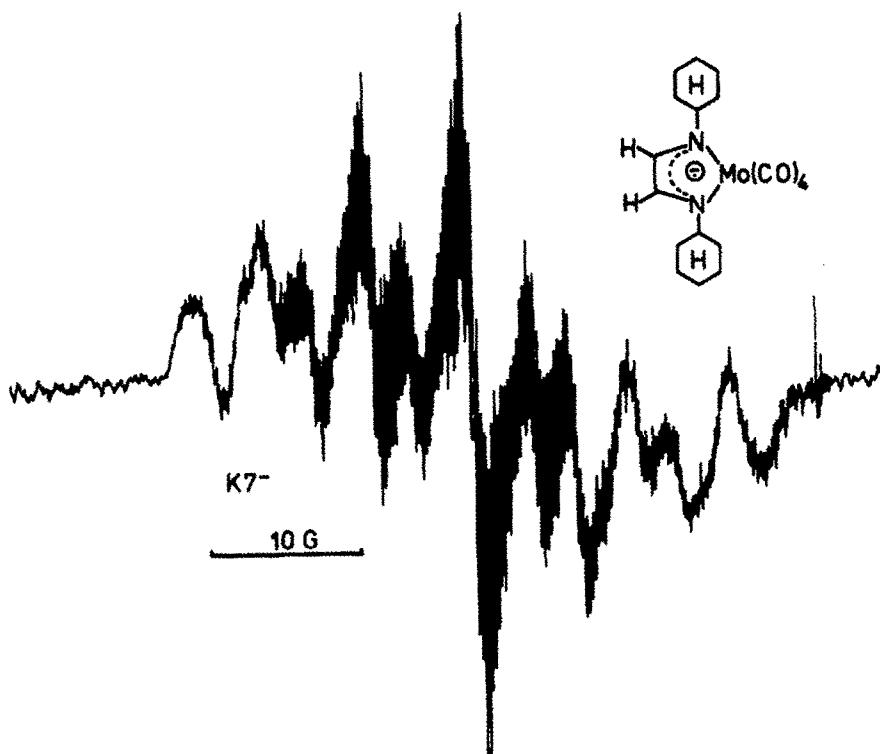


Abb. 2a. ESR-Spektrum von $K7^-$. Die nicht-starre Anordnung der Cyclohexylringe bewirkt unvollständige Aufspaltung.

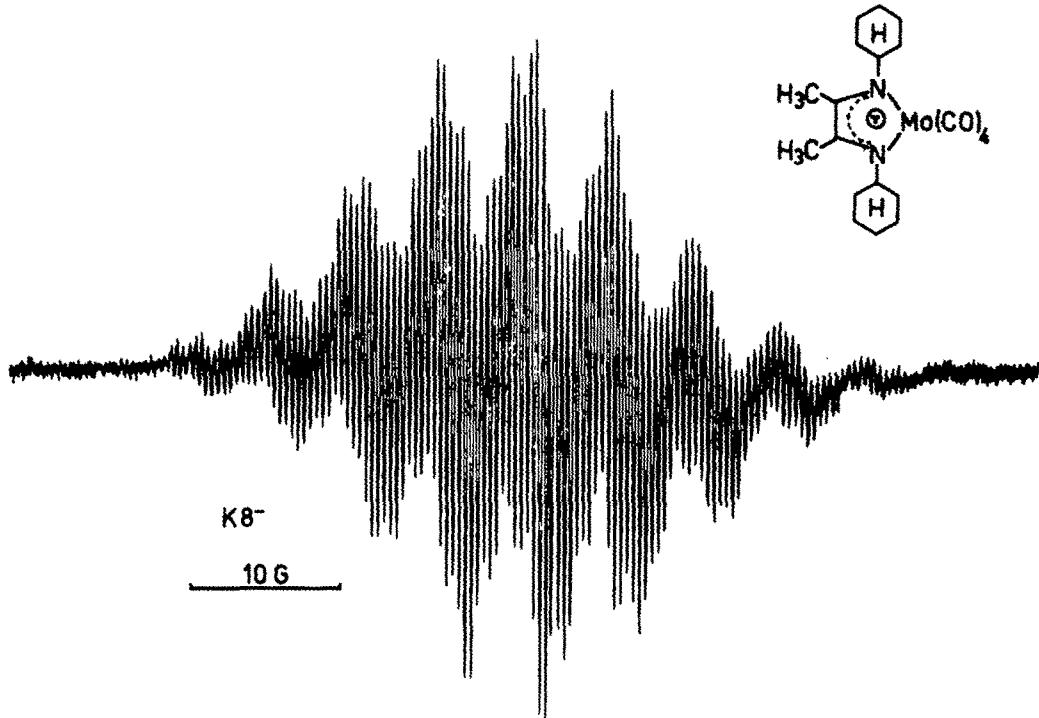


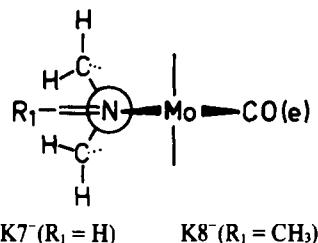
Abb. 2b. ESR-Spektrum von $K8^-$. Fixierung der Cyclohexylringe.

stimmt die Stabilisierung oder Destabilisierung des angeregten polaren Zustandes. Die hier geschilderten Beobachtungen sprechen gleichfalls für eine spezifische räumliche Solvens-Komplex-Wechselwirkung.

Die Orientierung der Isopropylgruppe, wird auch aus dem ESR-Spektrum von $K6^-$ ersichtlich. $R_1 = CH_3$, fixiert die beiden Methylgruppen, so dass bei dieser starren Anordnung die volle Aufspaltung der γ -Protonen schon

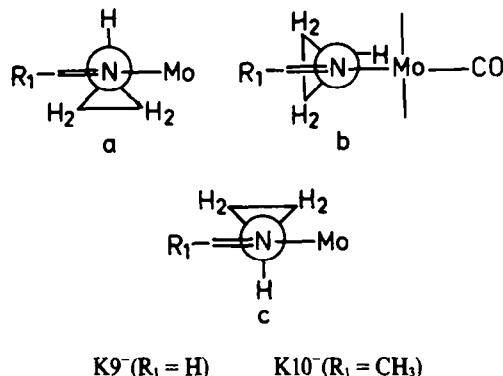
bei $+20^\circ C$ erfolgt. Die leichte Zunahme der β -Kopplung gegenüber $K5^-$ spricht für einen verstärkten Einfluss der $CO(e)$ -Gruppe, die das Proton etwas mehr aus der Ebene lenkt.

In ähnlicher Weise lassen sich die ESR-Spektren der Cyclohexyl-derivate $K7^-$ und $K8^-$ interpretieren. Bei $K7^- (R_1 = H)$ erfolgt Verdrillung des C_6H_{11} -Ringes zur π -Ebene.



Die starre räumliche Fixierung der Cyclohexylgruppe gelingt—analog $K6^-$ —mit $R_1 = -CH_3$, bei $K8^-$. Das vollständig aufgespaltene Spektrum zeigt 2 Sorten von je 4 γ -Protonen.

Bezogen auf $K5^-$ und $K7^-$ spricht die relativ grosse a_{H_2} -Kopplung bei $K9^- (R_1 = \text{Cyclopropyl})$ für eine Beteiligung von Konformationen a und c.



Die sterische Hinderung bei Konformation a, c ist wegen des kleineren $C_{\beta}-C_{\beta}$ -Abstandes beim Cyclopropylring (1.53 Å) geringer als bei den entsprechenden Anordnungen einer Isopropyl-(2.78 Å) bzw. Cyclohexylgruppe (2.53 Å). In ungehinderten anionischen Radikalen sind a und c die elektronisch günstigen Einstellungen.¹² Die Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums von $K9^-$ beruht auf dem Absinken von a_{H_2} (3.96 G, 20°C; 3.02 G, -50°C).

Die $R_1 = CH_3$ -Gruppe bei $K10^-$ behindert die Cyclopropylgruppe bei b so stark, dass die Konformationen a und c überwiegen, wie man an der grössten aller aufgefundenen β -Proton-Kopplungen von 9.45 G sieht. Durch Abkühlen konnte keine Beeinflussung dieser Kopplung erreicht werden.

Insgesamt lässt sich sagen, dass der Substituent R_2 im

Komplex durch die zusätzlichen Metalliganden in einer energetisch "ungünstigen" Konformation gehalten wird, verglichen mit dem freien System. Dieser zusätzliche Energieinhalt muss aus der Metall-Chelat-Bindung entnommen werden und sich in den Eigenschaften des Gesamt-systems, z.B. charge-transfer-Absorption,¹³ Reduktionspotentialen¹⁴ oder auch in der thermischen Stabilität widerspiegeln.

EXPERIMENTAL

Die Darstellung von L1 und L2¹⁴ erfolgte durch Kondensation von Glyoxal (aq.) und Amin im Molverhältnis 1:2 bei ca. 0°C, Aufnehmen in Petroläther, Trocknen mit Na_2SO_4 und Destillation (L1: K_p 58–63°C, 0.1; L2: K_p 60–65°C, 0.1). L3 wurde entsprechend dargestellt und aus Petroläther fraktioniert kristallisiert (M_p , 53°C).¹⁵ Die Komplexe K1–3, 5, 7, 9 wurden in Lit.,¹¹ K4, 6, 8, 10 in Lit.¹⁶ beschrieben. Alle verwendeten Liganden und Komplexe wurden mikroanalytisch und massenspektroskopisch charakterisiert. Die Aufnahme der ESR-Spektren erfolgte mit einem Varian E-9-Spektrometer mit Tieftemperaturzubehör. Angaben über die Erzeugung der Radikale finden sich in.¹⁷

Danksagung—Die vorliegende Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken der BASF, Ludwigshafen und den Farbwerken Hoechst für die grosszügige Überlassung von Chemikalien.

LITERATUR

- ¹III. Mitteilung: H. tom Dieck und K. D. Franz, *Angew. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- ²O. Exner und J. M. Kriegman, *J. Org. Chem.* **36**, 2140 (1971).
- ³K. D. Franz, H. tom Dieck, U. Krynicz und I. W. Renk, *J. organomet. Chem.* **64**, 361 (1974).
- ⁴Eine neuere Diskussion dieser Formel findet sich bei: F. C. Adam und F. W. King, *J. Chem. Phys.* **58**, 2446 (1973).
- ⁵P. J. Krusic, P. Meakin und J. P. Jesson, *J. Phys. Chem.* **75**, 3438 (1970).
- ⁶K. D. Franz, einzureichende Dissertation, Frankfurt/M. (1975).
- ⁷N. L. Bauld und C. E. Hudson, *J. Chem. Phys.* **54**, 1834 (1971).
- ⁸E. W. Stone und A. H. Maki, *Ibid.* **37**, 1326 (1962).
- ⁹A. Hudson und G. R. Luckhurst, *Chem. Rev.* **45**, 191 (1969).
- ¹⁰P. Tordo, E. Flesia, G. Labrot und J. M. Surzur, *Tetrahedron Letters* **15**, 1413 (1972).
- ¹¹H. tom Dieck und I. W. Renk, *Chem. Ber.* **104**, 110 (1971).
- ¹²W. C. Danen, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4835 (1972).
- ¹³I. W. Renk und H. tom Dieck, *Chem. Ber.* **105**, 1403 (1972).
- ¹⁴J. M. Kriegman und R. K. Barnes, *Tetrahedron* **26**, 2555 (1970).
- ¹⁵H. tom Dieck und I. W. Renk, *Chem. Ber.* **104**, 92 (1971).
- ¹⁶H. Bock und H. tom Dieck, *Ibid.* **100**, 228 (1967).
- ¹⁷H. tom Dieck, K. D. Franz und F. Hohmann, *Ibid.* **107**, 163 (1975).