

Dynamik und Struktur Phosphit-substituierter Olefinwolfram-Komplexe

Dynamics and Structure of Phosphite Substituted Olefintungsten Complexes

Heinz Berke*, Gottfried Huttner, Christoph Sontag und Laszlo Zsolnai

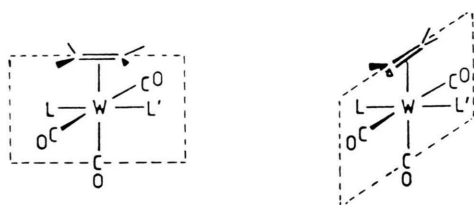
Universität Konstanz, Fakultät für Chemie, Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Z. Naturforsch. **40b**, 799–807 (1985); eingegangen am 30. Dezember 1984/14. Februar 1985

Carbonyl-tungsten Olefin Complexes, Phosphite Substitution, D-NMR Spectra, EHT-Calculations, X-Ray

The barriers of rotation of olefin ligands in $(OC)_3LL'W(olefin)$ complexes, $L = P(OMe)_3$, $L' = P(OMe)_3$ or $P(OEt)_3$, olefin = ethylene, methylmaleate, methylfumarate, methylacrylate (**1–4**) have been determined from D-NMR measurements. The preferred olefin orientation has been deduced from an X-ray analysis of the tricarbonyl-triethylphosphite-trimethylphosphite-methylmaleatetungsten compound **2**. The influence of steric and electronic factors on the rotational process has been discussed by use of EHT-calculations.

In der vorstehenden Arbeit wurde der synthetische Zugang zu Tricarbonyl-*trans*-bis(phosphit)olefinwolfram-Komplexen beschrieben. Pseudooktaedrische Verbindungen dieses Typs *mer*-(OC)₃L₂M(Olefin) besitzen anisotrope π -Rückbindungsverhältnisse für den olefinischen single-faced- π -Acceptor, d.h. es existieren zwei Vorzugsbindungsebenen, in denen das Olefinsystem unterschiedlich stark mit dem Metallzentrum wechselwirkt:



Für den Fall, daß diese beiden Vorzugskonformationen energetisches Minimum bzw. Maximum der Rotation solcher π -Acceptorliganden um die Metall/Olefin-Bindung darstellen, kann aus dynamischen NMR-Messungen ein Maß für das π -Stabilisierungsvermögen der *trans*-L₂(OC)- gegenüber der *mer*-(OC)₃-Ebene erhalten werden. Es ergibt sich damit der π -Stabilisierungseffekt bei *trans*-Donorsubstitution relativ zu Kohlenoxid.

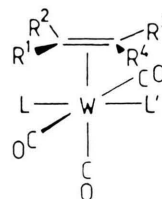
Es war in dieser Arbeit geplant, die Rotationsbehinderung von vornehmlich Estergruppen-substituierten Olefinen unter dem Einfluß einer *trans*-Phos-

phitanordnung in Wolframcarbonyl-Komplexen NMR-spektroskopisch zu studieren. Es schien hierfür erforderlich, das Gewicht weiterer möglicher Einflußfaktoren auf diese Rotationsbarrieren, wie sterische und elektronische Effekte, durch genaue Strukturdaten aus einer Röntgenstrukturanalyse und EHT-Rechnungen zu bewerten.

Ergebnisse und Diskussion

Ergebnisse der temperaturabhängigen NMR-Messungen

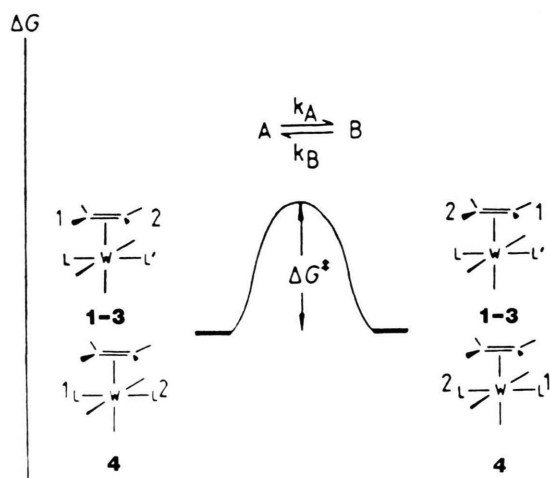
Die NMR-Spektroskopie erlaubt es innerhalb weiter Grenzen inter- und intramolekulare Kernaustauschprozesse zu verfolgen und deren kinetische Daten quantitativ zu erfassen [1–7]. Betrachtet man unter diesem Aspekt die Rotation des Olefinliganden um die Wolfram-Olefin-Bindungsachse in den Komplexen **1–4**,



Komplex	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	L	L'
1	H	H	H	H	P(OMe) ₃	P(OEt) ₃
2	H	COOR	COOR	H	P(OMe) ₃	P(OEt) ₃
3	COOR	H	COOR	H	P(OMe) ₃	P(OEt) ₃
4	H	H	COOR	H	P(OMe) ₃	P(OMe) ₃

* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Berke.

so kann diese Bewegung als Gleichgewicht zwischen zwei energetisch gleichwertigen Konformeren A und B aufgefaßt werden [3]:



Die Ausrichtung des Olefins parallel zur L–W–L-Achse stellt die günstigste Konformation dar, wie anhand von IR- und NMR-Spektren für vergleichbare Bis(phosphan)-Komplexe abgeleitet wurde [8]. Die Voraussetzung für die Beobachtung von Koaleszenzphänomenen sind in den Verbindungen **1–4** gegeben, da bei tiefen Temperaturen, bei denen der Kernaustauschprozeß durch Olefinrotation nur sehr langsam abläuft, für zwei entsprechende Kerne auf den Seiten 1 und 2 in der bevorzugten Olefinorientierung getrennte Signale zu erwarten sind. In den Hochtemperaturspektren würden diese zu einer Si-

gnalgruppierung zusammenfallen. Für **1–3** waren ^{13}C - [4] und für **4** ^{31}P -NMR-Messungen vorteilhaft.

Für den Ethenkomplex **1** mit einer sehr geringen Rotationsbarriere trat Koaleszenz erst bei extrem tiefer Temperatur auf. Es gelang nicht, eine Aufspaltung der olefinischen C-Signale zu beobachten, sondern lediglich deren Verbreiterung (vgl. Tab. I). Dies lag daran, daß **1** bei den extrem tiefen Temperaturen aus der Lösung ausfiel.

Tab. I. Temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Daten des Ethenliganden in **1**.

Temperatur [K]	Linienbreite b [Hz]	Chem. Verschiebung δ [ppm]	Lösungsmittel
157	10,6	43,6	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CHF}_2\text{Cl}$
167	10,1	44,0	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CHF}_2\text{Cl}$
177	16,3*	44,3	Aceton- d_6
239	8,1	45,9	Aceton- d_6
255	6,1	47,0	Aceton- d_6

* Der ungewöhnliche $\Delta\nu$ -Wert bei 177 K ist auf die hohe Viskosität des Lösungsmittels bei dieser Temperatur zurückzuführen.

Aus dem Gang der Linienverbreiterung kann eine Koaleszenztemperatur um 140 K und entsprechend $\Delta G^\ddagger = 28,3 \pm 4,3$ kJ/mol abgeschätzt werden (vgl. Tab. IV).

Der Maleinsäuredimethylesterkomplex **2** ähnelt in seinem NMR-spektroskopischen Verhalten einer vergleichbaren Bis(phosphan)-Verbindung [8].

Bei Raumtemperatur findet man für die olefinischen Kohlenstoffatome ein Tripletsignal, das durch die Kopplung mit den beiden – im zeitlichen Mittel

Komplex	Temp. [K]	Linienabstand $\Delta\nu(\text{C}=\text{C}), \Delta\nu(\text{OCH}_3)$ [Hz]		Linienbreite b(C=C), b(OCH ₃) [Hz]		Chem. Verschiebung $\delta_A(\text{C}=\text{C}), \delta_B(\text{C}=\text{C})$ [ppm]	
2	210	59,3	10,2	19,4	2,0	45,6	44,7
	223	67,5	8,2	18,4	6,1	45,9	44,8
	229	68,55	6,1	22,5	6,1	45,9	44,8
	231	69,6	(Koal.)	25,6	10,2	46,0	44,9
	238	73,7	–	30,7	6,1	46,8	44,9
	243	63,5	–	44,0	2,5	46,0	45,0
	248	(Koal.)	–	82,0	2,0		
	303	–	–	8,3	1,7		
3	229	41,0	11,0	16,5	2,0	44,5	43,8
	255	41,0	11,0	17,4	2,5	44,6	43,9
	269	38,9	11,0	18,4	6,1	44,7	44,0
	274	41,0	(Koal.)	20,5	16,4	44,7	44,1
	285	(Koal.)	–	47,0	8,2		
	290	–	–	45,0	6,1		
	315	–	–	11,7	2,3		

Tab. II. Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -NMR-Signale ausgewählter Resonanzen von **2** und **3**.

chemisch gleichen – Phosphorliganden zustandekommt. Der Koaleszenzpunkt dieses Signals liegt bei $T_c = 248$ K, derjenige der Methoxygruppen um 17 K tiefer, nämlich bei 231 K (vgl. Tab. II).

Weit unterhalb der Koaleszenztemperatur ergeben die olefinischen Kohlenstoffatome von **2** ein durch die beiden Phosphoratome aufgespaltenes Dublett. Das Verhalten dieser Kerne entspricht dem klassischen Austauschphänomen zweier nicht miteinander koppelnder Kerne [1, 3]. Um die zusätzliche gerätespezifische Linienverbreiterung möglichst zu berücksichtigen, wurde das $P(OCH_2CH_3)$ -Signal als Referenz benutzt. Die unterschiedlichen Formen des olefinischen ^{13}C -Signals bei den Grenztemperaturen sind exemplarisch für alle Verbindungen **1–4** in Abb. 1 gezeigt.

Wegen einer höheren Rotationsbarriere kann für **3** bereits bei Raumtemperatur eine starke Verbreiterung des ^{13}C -Signals der olefinischen Kohlenstoffatome beobachtet werden. Die Koaleszenztemperatur liegt mit 285 K wesentlich höher als diejenige der anderen Komplexe **1, 2** und **4** (vgl. Tab. II).

Neben diesen Koaleszenzwerten der Olefinrotation für **2** und **3**, die $\Delta G^\ddagger$ -Werten von $50,1 \pm 0,8$ bzw. $59,4 \pm 0,9$ kJ/mol entsprechen (vgl. Tab. IV), beobachtet man bei jeweils tieferer Temperatur

weitere Koaleszenzen der Signale der Ester- OCH_3 -Gruppierungen, die behinderte Rotationen der Methoxycarbonyl-Reste anzeigen.

Die Verbindung **4** besitzt vergleichbar mit **2** eine tiefere Koaleszenztemperatur (vgl. [9]). Bei Temperaturen oberhalb *ca.* 210 K findet man im Spektrum nur ein scharfes Singulettsignal. Erst unterhalb dieser Temperatur verbreitert sich das Signal merklich, um bei 200 K in ein Dublett überzugehen. Eine durch die Nichtäquivalenz der Phosphoratome bei langsamer Rotation bedingte P–P-Kopplung konnte erst bei 190 K beobachtet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. III zusammengestellt.

Tab. III. Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -NMR-Signale von **4**.

Temperatur [K]	Linienabstand $\Delta\nu$ [Hz]	Linienbreite b [Hz]	Chem. Verschiebung δ_A [ppm]	δ_B
180	11,4	5,4	151,63	151,32
197	6,4	18,2		151,45
199	(Koal.)	19,0		151,53
200	–	16,3		151,46
204	–	10,9		151,5
250	–	2,7		151,15
274	–	1,9		151,71
299	–	1,9		151,12

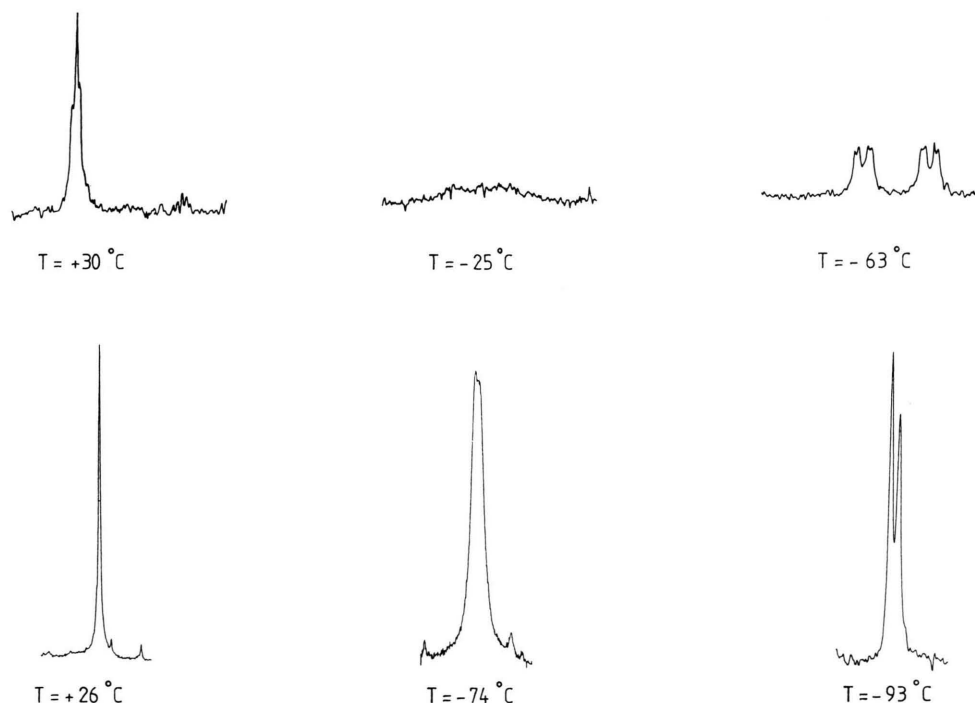


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Signale der olefinischen C-Kerne in **2** (oben) und ^{31}P -NMR-Signale der Phosphite in **4** bei verschiedenen Temperaturen.

Aus den Koaleszenzmessungen für interne Rotationen in den Komplexen **1–4** wurden die Aktivierungsparameter errechnet, die in Tab. IV wiedergegeben sind.

Tab. IV. NMR-spektroskopisch bestimmte kinetische Parameter für die Olefin- bzw. Estergruppenrotation in den Verbindungen **1–4**.

Komplex	Olefin- k_c [sec ⁻¹]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ/mol]	Estergruppenrotation k_c [sec ⁻¹]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ/mol]
1	81,75	28,3 ± 4,3		
2	143,7	50,1 ± 0,8	20,6	50,3 ± 0,8
3	76,4	59,4 ± 0,9	22,1	59,9 ± 0,8
4	23,18	42,9 ± 1,0		

Strukturermittlung der Verbindung **2**

Durch die Röntgenstrukturuntersuchung des Olefin-Komplexes **2** sollte Aufschluß über die rotamere Konformation des Olefinliganden und über besondere Strukturmerkmale aufgrund elektronischer oder sterischer Einflüsse erhalten werden.

Von **2** ließen sich durch langsames Abkühlen einer Petrolether/Ether-(4:1)-Lösung auf –80 °C Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren. Die Zellkonstanten der Kristalle von **2** wurden an einem Syntex-P3-Diffraktometer ermittelt (vgl. Tab. V).

Tab. V. Zellkonstanten der Verbindung **2** (Standardabweichungen bezüglich der letzten Dezimalstelle in Klammern).

<i>a</i>	950(1) pm
<i>b</i>	1089(2) pm
<i>c</i>	1415(2) pm
α	90,9(1)
β	96,1(1)
γ	114,9(1)
<i>V</i>	1318 · 10 ⁶ pm ³
ρ	1,77 g/cm ³
μ (Mo–K α)	48,2 cm ⁻¹
<i>T</i>	–65 °C

Am gleichen Gerät erfolgte die Sammlung der Einkristallbeugungsdaten mit folgenden weiteren Bedingungen: ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $1,6 < \dot{\omega} < 29,3$ grad/min, $2^\circ < 2\theta < 42^\circ$, Mo–K α , Graphitmonochromator, $\lambda = 71,069$ pm, experimentelle Absorptionskorrektur. Die Kristallstruktur von **2** wurde aus 2414 Reflexen ($I > 2\sigma$) bestimmt. Die Lösung des Phasen-

problems erfolgte mit der Schweratommethode (Programmsystem SHELXTL). Die Wasserstofflagen ließen sich z.T. aus Differenz-Fourier-Analysen entnehmen. Die Lagen derjenigen H-Atome, die auf diese Weise nicht lokalisiert werden konnten, wurden unter Annahme idealer Geometrie der Alkylgruppen berechnet. Die Streubeiträge der Wasserstoffatome wurden bei den Anpassungsrechnungen berücksichtigt, ihre Parameter wurden jedoch nicht verfeinert. In den nachfolgenden Tabellen und bei der Diskussion bleiben sie unberücksichtigt. Nach abschließender Verfeinerung konnten folgende *R*-Werte erreicht werden: $R_1 = 0,053$, $R_1 = 0,062$.

In Tab. VI sind die Lageparameter und Temperaturfaktoren des Komplexes **2** wiedergegeben.

Die wichtigsten Bindungslängen, -winkel und Interplanarwinkel des pseudooktaedrischen Komplexes sind in Tab. VII zusammengefaßt.

Die Lage des Olefins relativ zum L₂W(CO)₃-Fragment kann aus den Interplanarwinkeln entnommen werden: die Ebene (W, C4, C5), die die olefinische Doppelbindung enthält, steht senkrecht auf der Ebene der drei Carbonylgruppen (W, C1, C2, C3) (Tab. VII). Das entspricht der erwarteten *syn*-Konformation (vgl. Abb. 2).

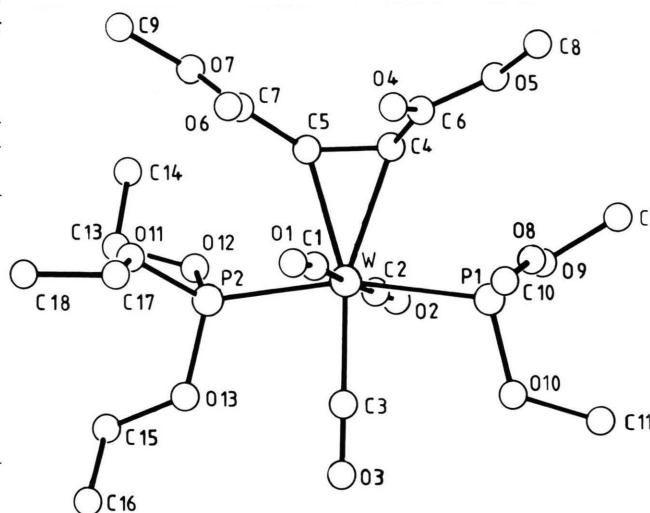


Abb. 2. Strukturmodell der Verbindung **2**.

Aufgrund sterischer Kontakte mit den Estergruppen rücken die Phosphitliganden aus den idealen Oktaederpositionen. Beide sind in der folgenden schematischen Projektion wiedergegeben, ca. 5° von

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U
W1	0,55802(7)	0,74146(7)	0,24194(4)	0,0353
P1	0,7788(4)	0,8379(4)	0,1527(3)	0,040(2)
P2	0,3958(5)	0,6564(4)	0,3677(3)	0,046(2)
C1	0,468(2)	0,869(2)	0,203(1)	0,041(4)
C2	0,640(2)	0,613(2)	0,277(1)	0,044(4)
C3	0,700(2)	0,888(2)	0,342(1)	0,052(4)
C4	0,461(2)	0,618(2)	0,099(1)	0,044(4)
C5	0,349(2)	0,566(2)	0,164(1)	0,041(4)
C6	0,441(2)	0,696(2)	0,015(1)	0,040(4)
C7	0,192(2)	0,563(2)	0,154(1)	0,051(4)
C8	0,515(2)	0,738(2)	−0,140(1)	0,056(5)
C9	−0,072(3)	0,429(2)	0,171(2)	0,087(7)
C10	0,743(2)	1,032(2)	0,063(1)	0,057(5)
C11	1,085(2)	0,992(2)	0,184(1)	0,068(5)
C12	0,876(2)	0,716(2)	0,023(1)	0,057(5)
C13	0,230(2)	0,410(2)	0,432(1)	0,078(6)
C14	0,168(3)	0,271(2)	0,380(2)	0,090(7)
C15	0,416(2)	0,709(2)	0,557(1)	0,068(5)
C16	0,468(3)	0,842(2)	0,611(2)	0,086(6)
C17	0,206(2)	0,771(2)	0,354(1)	0,073(6)
C18	0,071(2)	0,762(2)	0,409(2)	0,082(6)
O1	0,419(1)	0,949(1)	0,1874(8)	0,056(5)
O2	0,695(1)	0,533(1)	0,2984(8)	0,056(5)
O3	0,782(1)	0,967(1)	0,4005(8)	0,075(6)
O4	0,382(1)	0,771(1)	0,005(7)	0,056(6)
O5	0,509(1)	0,664(1)	−0,0551(7)	0,046(5)
O6	0,159(1)	0,655(1)	0,1317(9)	0,070(6)
O7	0,089(1)	0,444(1)	0,1740(8)	0,063(5)
O8	0,774(1)	0,916(1)	0,0593(7)	0,042(5)
O9	0,826(1)	0,729(1)	0,1131(7)	0,052(5)
O10	0,930(1)	0,939(1)	0,2189(7)	0,057(5)
O11	0,225(1)	0,651(1)	0,3623(8)	0,055(5)
O12	0,358(1)	0,505(1)	0,3826(8)	0,055(5)
O13	0,483(1)	0,741(1)	0,4656(7)	0,058(5)

Tab. VI. Lageparameter und Temperaturfaktoren [10^4 pm] der Verbindung **2**. Die Atomkennzeichnung folgt dem Strukturmodell Abb. 2. In Klammern angegebene Zahlen entsprechen Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle. Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} beziehen sich auf:

$$T = \exp [2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + 2hka^*b^*U_{12} + \dots)].$$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
W1	0,0279(4)	0,0409(4)	0,0327(4)	0,0051(3)	0,055(2)	0,0098(3)
P1	0,030(2)	0,048(3)	0,036(2)	0,007(2)	0,006(2)	0,013(2)
P2	0,043(3)	0,048(3)	0,040(2)	0,005(2)	0,013(2)	0,011(2)
O1	0,047(7)	0,053(7)	0,064(7)	0,009(6)	0,022(5)	0,014(6)
O2	0,050(7)	0,063(8)	0,056(7)	0,029(6)	0,016(6)	0,021(6)
O3	0,066(8)	0,075(9)	0,053(8)	−0,012(7)	0,014(6)	0,001(7)
O4	0,070(8)	0,067(8)	0,052(6)	0,014(6)	0,006(6)	0,05(7)
O5	0,053(7)	0,045(7)	0,045(6)	0,012(5)	0,010(5)	0,026(6)
O6	0,035(7)	0,072(9)	0,10(1)	0,024(7)	0,10(6)	0,023(6)
O7	0,030(6)	0,068(8)	0,073(8)	0,000(6)	0,007(6)	0,004(6)
O8	0,037(6)	0,047(7)	0,044(6)	0,012(5)	0,008(4)	0,019(5)
O9	0,060(7)	0,066(8)	0,045(6)	0,025(6)	0,019(5)	0,038(6)
O10	0,018(5)	0,085(9)	0,046(7)	−0,002(6)	0,013(5)	−0,001(6)
O11	0,042(6)	0,062(8)	0,071(8)	0,015(6)	0,029(6)	0,025(6)
O12	0,055(7)	0,046(7)	0,057(7)	0,016(6)	0,027(6)	0,008(6)
O13	0,047(7)	0,072(8)	0,036(6)	0,004(6)	0,013(5)	0,003(6)

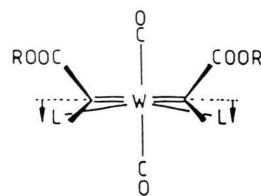
Tab. VII. Bindungslängen [Å], Bindungs- und Interplanarwinkel [°] des Komplexes **2**. Die in Klammern angegebenen Zahlen bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle.

Bindung	Länge	Bindung	Länge
W–P1	241,7(5)	O9–C12	143(2)
W–P2	241,4(5)	O10–C11	148(2)
W–C1	197(2)	O11–C17	140(3)
W–C2	191(2)	O12–C13	148(2)
W–C3	202(2)	O13–C15	148(2)
W–C4	229(2)	C4–C5	143(2)
W–C5	225(1)	C4–C6	151(2)
C1–O1	116(2)	C6–O4	117(2)
C2–O2	121(2)	C6–O5	136(2)
C3–O3	115(2)	O5–C8	145(2)
P1–O8	159(1)	C5–C7	147(3)
P1–O9	155(2)	C7–O6	121(3)
P1–O10	158,6(9)	C7–O7	131(2)
P2–O11	159(1)	O7–C9	146(3)
P2–O12	156(1)	C13–C14	151(3)
P2–O13	159(1)	C15–C16	149(3)
O8–C10	142(3)	C17–C18	154(3)

Ebenen	Winkel
(W, C1, C2, C3) (W, C4, C5)	90,5
(P2, P1, W, C1, C2) (C5, C7, O6, O7)	34,1
(P2, P1, W, C1, C2) (C4, C6, O4, O5)	28,5

Winkel	Größe	Winkel	Größe
P1–W–P2	163,6(1)	W–C5–C7	122(1)
W–P1–O8	122,4(5)	P1–O8–C10	121(1)
W–P1–O9	112,3(4)	P1–O9–C12	130(1)
W–P1–O10	111,1(4)	P1–O10–C11	121(1)
W–P2–O11	122,0(5)	P2–O11–C17	120(1)
W–P2–O12	111,9(5)	P2–O12–C13	127(1)
W–P2–O13	110,2(4)	P2–O13–C15	122,9(9)
P1–W–C1	95,2(4)	O11–C17–C18	109(2)
P1–W–C2	85,4(5)	O12–C13–C14	108(2)
P1–W–C3	82,8(5)	O13–C15–C16	105(2)
P2–W–C1	94,4(5)	C5–C4–C6	123(2)
P2–W–C2	85,4(5)	C4–C6–O4	132(2)
P2–W–C3	84,6(5)	C4–C6–O5	106(2)
P1–W–C4	78,1(4)	C6–O5–C8	115(1)
P1–W–C5	114,5(4)	O4–C6–O5	122(1)
P2–W–C5	78,5(4)	C4–C5–C7	126(2)
P2–W–C4	114,9(4)	C5–C7–O6	127(1)
C1–W–C2	178,2(6)	C5–C7–O7	111(2)
C1–W–C3	86,5(7)	C7–O7–C9	116(2)
C1–W–C4	91,4(6)	O6–C7–O7	123(2)
C1–W–C5	91,0(6)	C4–W–C5	36,6(5)
C2–W–C3	95,3(8)	W–C1–O1	174(1)
C2–W–C4	87,1(7)	W–C2–O2	178(1)
C2–W–C5	87,2(6)	W–C3–O3	177(2)
C3–W–C4	160,6(5)	W–C4–C6	116(1)
C3–W–C5	162,6(7)		

dem CO-Liganden auf der Seite der Esterfunktionen weggeneigt:



Außerdem beobachtet man zusätzlich eine Abwinkelung der Phosphitsysteme vom Olefinliganden weg, die allerdings auch auf elektronische Ursachen zurückgeführt werden kann. Die Phosphoratome zeigen in dieser Richtung eine Auslenkung um 6,3° von den idealen Oktaederstellungen.

Parallel zu den diskutierten Deformationen am $L_2W(CO)_3$ -Gerüst zeigen die olefinischen Substituenten eine starke Abwinkelung aus der C=C-Bindungsebene (s. Interplanarwinkel zwischen (P2, P1, W, C1, C2) und (C4, C6, O4, O5) bzw. (C5, C7, O6, O7) 28,5° bzw. 34,1°). Der relativ große Unterschied zwischen beiden kommt dadurch zustande, daß die größere räumliche Ausdehnung des Triethylphosphit-Systems den benachbarten Olefinrest stärker abstoßt [10].

Die Aufweitung der C=C-Bindung um 10 pm gegenüber dem freien Olefin [11] steht auch größenordnungsmäßig in Einklang mit Strukturbestimmungen weiterer Übergangsmetall-olefin-Komplexe [12]. Die rotamere Konformation der COOR-Gruppierungen ist auf günstige π -Wechselwirkung mit dem olefinischen System ausgerichtet. Die Olefin- und Phosphitreste weichen aus Oktaederpositionen ab, um sterische Kontakte zu verringern. Dagegen findet man die drei Carbonylgruppen ziemlich genau auf den Achsen eines idealen Oktaeders (s. Winkel C1–W–C2, C1–W–C3 und C2–W–C3 in Tab. VII).

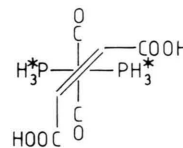
EHT-Modellrechnungen

Bindungsverhältnisse und konformative Präferenzen von Ethen in pseudooktaedrischen $d^6-L_2MC_2H_4$ -Systemen wurden bereits früher durch EHT-Berechnungen analysiert [13]. Über die dort erhaltenen Erkenntnisse hinaus war im Zusammenhang mit den Messungen der Olefinrotationsbarrieren von **1–4** eine qualitative Aufteilung von sterischen und elektronischen Einflüssen durch die Phosphitsubstitution von Bedeutung.

Für ein Modellmolekül zu **2**, einem *trans*-(PH_3^*)₂(OC)₃W(Maleinsäure)-System **2'** (Coulombenergie von H^* bei $-15,0$ eV zur Simulation eines Sauerstoff-*p*-Niveaus), wurde das Fragmentorbital-Wechselwirkungsdiagramm [14] in *syn*- und *anti*-Konformation berechnet (vgl. Abb. 3).

Neben der σ -Typ-Wechselwirkung ($\pi + z^2$), die in beiden Olefinorientierungen gleich ist, findet man unterschiedlich starke Rückbindungsverhältnisse. In der *syn*-Konformation führt die Wechselwirkung $\pi^* \pm xz$ zu einer stärkeren Aufspaltung als entsprechend $\pi^* \pm yz$ bei *anti*-Anordnung, da das xz -Orbital des (H_3^*P)₂W(CO)₃-Fragmentes durch eine ge-

ringere Beteiligung von CO-Orbitalcharakter der π^* -Funktion des Olefins energetisch näher liegt. Eine Olefinorientierung „auf Lücke“



stellt im Vergleich zur Analyse von Ethen- ML_5 -Systemen [13] kein energetisches Maximum dar, da sich im Falle elektronenziehendsubstituierter Ole-

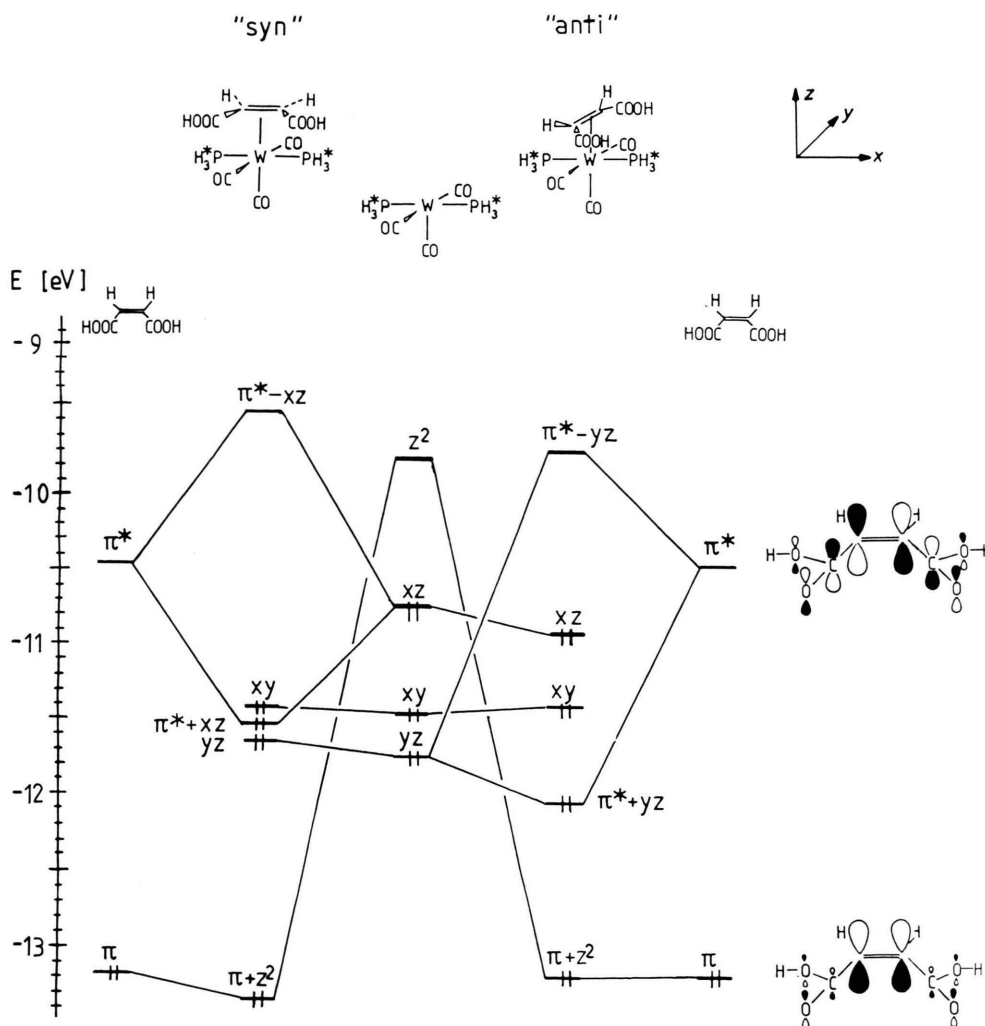


Abb. 3. Wechselwirkungsdiagramm von Orbitalen im HOMO/LUMO-Bereich eines quadratisch-pyramidalen *mer*-(OC)₃(PH_3^*)₂W-Fragmentes und von Maleinsäure in *syn*- und *anti*-Anordnung. Die Orbitale des Wolframfragmentes wurden nach dem überwiegenden d-Funktionscharakter mit dem jeweiligen d-Orbitalindex bezeichnet.

fine eine 4-Elektronen-destabilisierende Wechselwirkung $\pi \pm xy$ als unbedeutend erweist.

Die Röntgenstrukturanalyse von **2** hatte erhebliche sterische Kontakte zwischen dem Olefinsystem und den Phosphitliganden ergeben. Entsprechend legen die EHT-Rechnungen für **2'** in der *syn*- und besonders in der „auf Lücke“-Konformation räumliche Wechselwirkung nahe, so daß die *syn*-Anordnung wohl noch das energetische Minimum, die „auf Lücke“-Stellung das Maximum darstellt. EHT-Modellrechnungen von **2'**, bei denen sterische Kontakte zwischen Phosphitliganden und Carboxylgruppen durch Eliminierung entsprechender Matrixelemente unterdrückt wurden, ergeben einen rein elektronisch bedingten Energieunterschied zwischen *syn*- und *anti*-Orientierung von 36,9 kJ/mol.

Diskussion

Für alle Olefinkomplexe **1–4** ist die *syn*-Konformation mit den Olefin-C-Atomen koplanar zur P–W–P-Achse die energetisch günstigste Anordnung. In unterschiedlichem Ausmaß werden die Barrieren für die interne Olefinrotation durch sterische Effekte mitbestimmt. Dies wurde mit den in der Röntgenstrukturbestimmung aufgefundenen Deformationen von **2** und den EHT-Rechnungen deutlich. Während für **1** nur geringfügige räumliche Wechselwirkungen vorhanden sind, liegt bei **2** und **3** der sterische Anteil der Rotationsbarrieren vermutlich zwischen 10 und 25 kJ/mol. Die in Tab. IV zusammengefaßten $\Delta G^\ddagger$ -Werte können daher nicht ohne weiteres mit dem Energieunterschied zwischen *syn*- und *anti*-Konformation verglichen werden. Ein weiterer Hinweis auf räumliche Kontakte bei der internen Olefin-Rotation ergibt sich aus dem relativ großen Barrierenunterschied zwischen **2** und **3**. Dieser Effekt kann ähnlich wie bei phosphansubstituierten Systemen [8] anhand der Tatsache erklärt werden, daß bei der Drehung von Fumarsäuredimethylester die sterisch anspruchsvollen Estergruppen beide in Kontakt mit den Phosphitliganden kommen, bei Maleinsäuredimethylester dagegen immer nur eine, während die zweite „auf Lücke“ zu den Liganden steht:



Die phosphitsubstituierten Komplexe **1–4** zeigen im Vergleich zur Phosphanreihe etwas geringere Rotationsbarrieren. Vermutlich ist dies auf elektronische Faktoren zurückzuführen. Die geringere σ -Donorfähigkeit und die etwas erhöhte π -Akzeptorfähigkeit von Phosphitliganden erniedrigen das π -Donorvermögen der $W(CO)_3L_2$ -Fragmente und reduzieren so die damit gekoppelte Rotationsbarriere.

Darüber hinaus erscheinen die Unterschiede in den Rotationsbarrieren der Phosphitreihe weniger markant. Elektronische Gründe können hierfür besonders im Hinblick auf den Unterschied bei **2** und **3** nicht geltend gemacht werden. Sterische Argumente, aus einer Diskussion des Tolmanschen Kegelöffnungswinkel abgeleitet [10], ergeben für Phosphitliganden ausgeprägtere Unterschiede. Dieses Phänomen ist deshalb eher mit der erhöhten Flexibilität von Phosphitsystemen zu erklären, die kleinere Deformationen bei Kontakt mit den Olefinresten mit weniger Energieaufwand ermöglichen.

Für den Ethenkomplex **1** konnte nur eine sehr geringe Rotationsbarriere abgeschätzt werden. Sie ist nur etwa halb so groß wie diejenige von **2**. In **1** sind keine Estergruppen vorhanden, die in den Olefinen der anderen Verbindungen eine Absenkung des π^* -Niveaus bedingen. Daraus resultiert, daß der Anteil der π -Akzeptorbindung relativ zur Gesamtbindung zum Wolframzentrum in **1** geringer ist, während die rotationssymmetrische σ -Donorbindung überwiegt. Auffallend ist weiterhin, daß die Rotation der Estergruppen in gleicher Größenordnung wie die Olefinrotation gehindert ist. **2** und **3** unterscheiden sich hinsichtlich dieser Dynamik wie die Olefindrehung auch um *ca.* 10 kJ/mol. Die Differenz zwischen **2** und **3** entspricht dem sterischen Argument, daß für diese Reste unterschiedliche räumliche Kontakte mit den Phosphitliganden resultieren.

Experimenteller Teil und Parameter zu den EHT-Rechnungen

Die temperaturabhängigen ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät WM 250 der Firma Bruker mit einer Meßfrequenz von 62,97 MHz im $^1H/^{13}C$ -10-mm-Dualkopf aufgenommen und die dynamischen ^{31}P -NMR-Spektren mit einem Gerät HX 90 der Firma Bruker mit einer Meßfrequenz von 36,43 MHz vermessen. Die Temperaturbestimmung erfolgte jeweils mit einer Genauigkeit von $\pm 3^\circ C$.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von **1** bis **3** wurden im Bereich von 55–42 ppm aufgezeichnet, diejenigen bei wichtigen Grenztemperaturen zusätzlich über den gesamten Signalbereich von 240–0 ppm. Die ^{31}P -NMR-Messungen erfolgten im Bereich von 4800–6900 Hz.

Tab. VIII. EHT-Parameter, die in den MO-Berechnungen verwendet wurden.

Orbital	H_{ii} (eV)	δ_1	δ_2	C_1^a	C_2^a
W 6s	– 8,26	2,341			
6p	– 5,17	2,309			
5d	–10,37	4,982	2,068	0,66854	0,54243
P 3s	–18,6	1,6			
3p	–14,0	1,6			
C 2s	–21,40	1,625			
2p	–11,40	1,625			
O 2s	–32,30	2,275			
2p	–14,80	2,275			
H 1s	–13,60	1,30			
H*1s	–15,0	1,30			

^a = Kontraktionskoeffizienten.

Der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten lag der Ansatz von Takeda und Steijskal zugrunde [15]. Für die Ermittlung der $\Delta G^\ddagger$ -Werte wurde in die entsprechend umgeformte Eyring-Gleichung eingesetzt [3, 6].

Die EHT-Parameter, die in den Berechnungen verwendet wurden, sind in Tab. VIII zusammengefaßt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Ch. S. ist dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium zu Dank verpflichtet.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51186, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

- [1] H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970).
- [2] G. Binsch und H. Kessler, *Angew. Chem.* **92**, 445 (1980).
- [3] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- [4] N. K. Wilson und J. B. Stothers, *Topics in Stereochem.* **8**, 1 (1974).
- [5] G. Binsch, *Topics in Stereochem.* **3**, 97 (1968).
- [6] J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London 1982.
- [7] H. G. Schmid, H. Friebolin, S. Kabuß und R. Mecke, *Spectrochim. Acta* **22**, 623 (1966).
- [8] U. Koemm, C. G. Kreiter und H. Strack, *J. Organomet. Chem.* **148**, 179 (1978).
- [9] U. Koemm und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **240**, 27 (1982).
- [10] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **77**, 313 (1977).
- [11] M. N. G. James und G. J. B. Williams, *Acta Crystallogr.* **30b**, 1249 (1974).
- [12] F.-W. Grevels, M. Lindermann, R. Benn, R. Boddard und C. Krüger, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1298 (1980).
- [13] T. A. Albright, R. Hoffmann, Y.-C. Tse, J. Thibeault und D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3801 (1979).
- [14] R. Hoffmann, H. Fujimoto, J. R. Swenson und C.-C. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7644 (1973); J. Fujimoto und R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **78**, 1167 (1974).
- [15] M. Takeda und E. O. Steijskal, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 25 (1960).