

HEINZ P. FRITZ und HEIMO J. KELLER

Spektroskopische Untersuchungen an organometallischen Verbindungen, XV¹⁾**Protonenmagnetische Resonanz-Untersuchungen am
 π -C₇H₈- π -C₅H₅Mn(CO)₂**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. Januar 1963)

An Hand des PMR-Spektrums des π -C₇H₈- π -C₅H₅Mn(CO)₂ wird seine Struktur festgelegt. Das Spektrum dieses Komplexes läßt ferner die wesentlichen Einflüsse erkennen, die maßgeblich verantwortlich sind für Größe und Veränderung der chemischen Verschiebungen sowie der Kopplungskonstanten in metallorganischen Verbindungen gegenüber dem freien Kohlenwasserstoff.

Schon seit einiger Zeit sind verschiedene Komplexe des Norbornadiens, C₇H₈, mit Metallcarbonylen bekannt, in denen es über beide C=C-Bindungen an das jeweilige Zentralatom gebunden ist²⁾. Der Kohlenwasserstoff liegt in diesen Substanzen ohne prinzipielle Veränderungen seiner Struktur als Komplexligand vor. Sie eignen sich deswegen besonders dazu, die elektronischen Effekte zu untersuchen, die durch die komplexe Bindung spürbar werden. Wie dabei schon früher festgestellt³⁾, muß ein wesentlicher Anteil an den chemischen Verschiebungen einzelner Protonen der ungesättigten Verbindung ihren unterschiedlichen Lagen zum π -Elektronensystem im freien oder komplex gebundenen Kohlenwasserstoff zugeschrieben werden. Chemische Verschiebungen als Folge rein sterischer Veränderungen des C₇H₈-Liganden fallen aber bei diesen Komplexen praktisch weg, so daß die in ihren PMR-Spektren beobachteten Veränderungen gegenüber dem des freien Norbornadiens im wesentlichen nur durch die Annäherung des Metalls sowie die Bindungsbeteiligung der π -Elektronen verursacht werden.

Ein Norbornadien-Metall-Komplex, der sich von derartigen Verbindungen unterscheidet, wurde erstmals von E. O. FISCHER und M. HERBERHOLD⁴⁾ dargestellt. Sein PMR-Spektrum, an Hand dessen auch seine Struktur bestimmt wurde, soll im folgenden diskutiert werden. Es finden sich die in der Tab. (S. 1677) aufgeführten Parameter.

In der ersten Spalte der Tab. sind dabei die chemischen Verschiebungen bei tieferen Feldern in ppm gegen Tetramethylsilan als äußeren Standard angegeben, in der zweiten die Verschiebungen, bezogen auf das Protonensignal der Cyclopentadienylprotonen. Dadurch erhält man einen molekulinternen, vom Lösungsmittel kaum beeinflussten Bezugswert. Spalten 3 und 4 geben die Intensitäten und Aufspaltungen

¹⁾ XIV. Mitteil.: H. P. FRITZ und C. G. KREITER, Chem. Ber. 96, 1672 [1963], vorstehend.

²⁾ R. PETTIT, J. Amer. chem. Soc. 81, 1266 [1959].

³⁾ M. A. BENNETT, L. PRATT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1961, 2037.

⁴⁾ Für die Überlassung dieser Verbindung, über deren Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von E. O. FISCHER und M. HERBERHOLD demnächst an anderer Stelle berichtet wird, möchten wir unseren herzlichen Dank ausdrücken.

PMR-Parameter von $\pi\text{-C}_7\text{H}_8\text{-}\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2$

| δ ppm gegen TMS | δ ppm gegen C_5H_5 -Protonen | Intensität | Aufspaltung | Zuordnung nach Abbild. 1 |
|------------------------------|---|------------|------------------------------|-----------------------------|
| -6.00 | -2.61 | 2 | Triplet $J = 1.75$ | H_A |
| -3.39 | 0 | 5 | Singulett | H_B |
| -3.21 | +0.18 | 2 | Singulett | H_C |
| -2.63 | +0.77 | 2 | Multiplet | H_D |
| -0.82 | +2.57 | 1 | Doppeltriplett $J = 1.65$ | H_E |
| -0.09 | +3.30 | 1 | Doppeltriplett $J = 1.35$ | H_F |

der gefundenen Signale an. Die Zuordnung der einzelnen Signale, Spalte 5, wurde nach folgenden Gesichtspunkten vorgenommen:

1. H_A . Lage und Aufspaltung des Triplets ist gegenüber dem freien Norbornadien⁵⁾ nahezu unverändert; dieses Signal muß also Protonen an einer freien $\text{C}=\text{C}$ -Bindung im Norbornadien-Liganden zugeordnet werden. Wegen dieses Befundes und auch wegen des Linienreichtums des Spektrums im Vergleich zu dem des freien Norbornadiens oder anderer „zweibindiger“ Norbornadien-Komplexe kann man schließen, daß in diesem Fall das C_7H_8 „asymmetrisch“ an das Metall angelagert wird. Ähnlich wie bei dem früher beschriebenen [2.3-Bis-(methoxy-carbonyl)-2 π .5-norbornadien-yl]-(π -cyclopentadienyl)-nickel(II)⁶⁾ ist also nur eine der Norbornadien- $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen an das Metall gebunden. Durch die Anwesenheit des Metalls im Molekül ist die Aufspaltung dieser Linien nicht vollständig zu erkennen, da durch das Quadrupolmoment des Mangans eine leichte Linienverbreiterung eintritt. Man kann nur noch die Summe der Kopplungskonstanten, die das Triplet verursachen, aber nicht mehr beide einzeln bestimmen. Es ist nicht anzunehmen, daß bei der Bindung eine große sterische Veränderung eingetreten ist, da dieser Molekülteil außer einer kleinen Verringerung der Ringspannung keine Umformung erfahren dürfte.

2. H_B . Dieses Signal kann nach Form, Lage und Intensität ohne weiteres den 5 Cyclopentadienyl-Protonen zugeordnet werden.

3. H_C . Für das breite Signal sind keinerlei Aufspaltungen zu erkennen. Die Anwesenheit des Metalls mit seinem erheblichen Quadrupolmoment verursacht diese Linienverbreiterung. Zusätzlich kann man sagen, daß das Metall relativ zum Liganden im Molekül ziemlich starr fixiert sein muß; denn andere Protonen, die nicht viel weiter vom Metall wegstehen, ergeben scharfe Signale, was man z. B. im Fall der Cyclopentadienyl-Protonen auf eine schnelle Rotation der Ringe zurückführen kann. Die Zuordnung erfolgte für dieses Signal, wie in der Tab. angegeben, aus seiner Lage und Intensität sowie auf Grund des obengenannten Befundes, daß es sich um Protonen handeln muß, die in unmittelbarer Nähe des Metalls stehen. Die Kopplungskonstante J_{CD} läßt sich nicht mehr bestimmen. Sie würde einen weiteren, wesent-

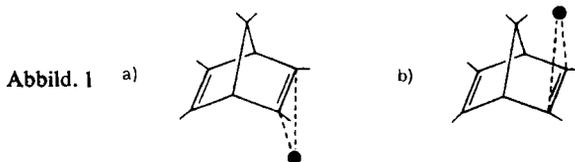
⁵⁾ F. S. MORTIMER, J. molecular Spectroscopy 3, 528 [1959].

⁶⁾ M. DUBECK, J. Amer. chem. Soc. 82, 6193 [1960].

lichen Aufschluß über die sterischen und elektronischen Veränderungen bei der Komplexbildung geben.

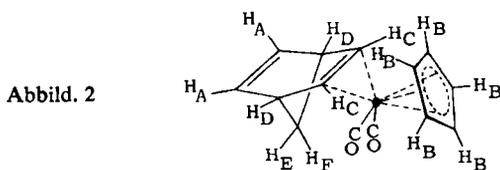
4. H_D . Das Signal der tertiären Protonen zeigt ebenfalls eine Aufspaltung wie im freien Norbornadien⁵⁾. Sie ist nur durch die Verbreiterung etwas linienärmer geworden. Durch die π -Elektronendichte an einer der Doppelbindungen und durch die Annäherung des Metalls erfährt sie eine Verschiebung nach höheren Feldern. Die Form des Signals wird jedoch kaum verändert, so daß man eine evtl. diskutierbare Umlagerung des Liganden im Komplex ausschließen kann.

5. H_E und H_F . Diese beiden Signale beweisen weiterhin die in Abbild. 1 schematisch angedeutete, asymmetrische Anordnung von Metall und Norbornadien-Ligand.



Zwischen beiden im freien C_7H_8 noch gleichwertigen Protonen findet sich im Komplex eine chemische Verschiebung von 0.75 ppm. Eine so erhebliche „chemical shift“ kann aber nur damit erklärt werden, daß das Metall im Komplex den Brückenprotonen sehr nahe steht und über den Raum eine abschirmende Wirkung ausübt. Von den in Abbild. 1 dargestellten Möglichkeiten kommt aus diesem Grund nur Struktur b) in Frage. Sicher hat das Metall über so große Entfernungen wie in Struktur a) keine derart ausgeprägte abschirmende Wirkung. Außerdem wäre dann keine so deutlich verschiedene Abschirmung der Protonen H_E und H_F zu erwarten (vgl. Abbild. 2).

Die Zuordnung der einzelnen Signale ergibt somit für die von uns untersuchte Norbornadien-Verbindung eine Struktur des in Abbild. 2 dargestellten Typs.



Welche sterischen Voraussetzungen eine „asymmetrische“ Anlagerung des Metalls in der Nähe der CH_2 -Gruppe hervorrufen, läßt sich z. Z. wegen der noch zu geringen Zahl von Verbindungen dieses Typs nicht entscheiden.

Wie schon früher ausgeführt³⁾, wird ein erheblicher Teil der chemischen Verschiebungen bei der Bindung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes an ein Metall von den Veränderungen der vor allem durch π -Elektronen erzeugten Dipole in den Doppelbindungen herrühren. Dieser Anteil wird allerdings unserer Ansicht nach wesentlich überbewertet.

Wie man aus den Spektren der bekannten Norbornadien-Komplexe, hauptsächlich jedoch am hier behandelten Mangan-Komplex erkennen kann, ist der entscheidende

Einfluß auf die chemische Verschiebung der Protonen die Entfernung vom Metall. Dessen Wirkung, die man bei σ -gebundenen metallorganischen Verbindungen auf die verschiedenen Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Metall zurückführt, beruht hauptsächlich auf einem starken abschirmenden Effekt des Metallatoms. Er wirkt über den Raum hinweg, wie man aus den Signalen der Methylen-Protonen des Mangan-Norbornadien-Komplexes erkennt. Aus diesem Grund kann man bei sonst gleichartig gebundenen Protonen den Abstand vom Metall aus der chemischen Verschiebung ablesen, wie das etwa bei den Butadien-Komplexen⁷⁾, aber auch bei vielen anderen metallorganischen Komplexen möglich ist. Die chemische Verschiebung ist dann umgekehrt proportional dem Abstand zum Metall.

Ein weiterer wesentlicher Beitrag an der chemischen Verschiebung wird vom Metall durch die Möglichkeit der Rückbindung erbracht. Aus diesem Grund unterscheiden sich die Spektren metallorganischer Komplexe von Übergangsmetallen einer Gruppe wegen der gleichwertigen Anordnung der d-Elektronen kaum, während sie für verschiedene Gruppen durchaus voneinander stärker abweichen können. So erhält man für die Norbornadien-Komplexe des Typs $C_7H_8M(CO)_4$, mit $M = Cr, Mo$ oder W , nur geringe Abweichungen untereinander, — wohl vornehmlich auf Grund der verschiedenen Metallradien. Das Protonenresonanz-Spektrum des Eisen-Komplexes dagegen unterscheidet sich gerade im Bereich der Protonen an den Doppelbindungen aus den oben genannten Gründen wesentlich von denen der drei anderen Verbindungen.

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER sind wir für die Überlassung des ihm vom BUNDESMINISTERIUM FÜR ATOMENERGIE zur Verfügung gestellten Kernresonanzspektrometers sowie für sonstige Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Fräulein H. HUMMEL danken wir für die Hilfe bei der Aufnahme der Spektren vielmals.

Experimentelles

Die Protonenresonanz-Spektren wurden mit einem Varian A-60 NMR-Spektrometer bei 60 MHz aufgenommen. Da Tetramethylsilan als äußerer Standard verwendet wurde, können die δ -Werte gemeinsam um ± 20 Hz schwanken. Die Kopplungskonstanten sind auf 0.2 Hz genau. Die Lösungen wurden unter gereinigtem N_2 gehandhabt und auch entgast.

⁷⁾ Vgl. H. J. KELLER, Dissertat. Univ. München 1962, wegen Butadien- sowie methylsubstituierter Butadien-Komplexe.