

## HEINZ P. FRITZ und LOTHAR SCHÄFER

Spektroskopische Untersuchungen  
an organometallischen Verbindungen, XXXI<sup>1)</sup>

Das Schwingungsspektrum des Cyclopentadienyl-Anions,  $[C_5H_5]^\ominus$ 

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
(Eingegangen am 11. Januar 1964)

Die IR-Spektren von  $C_5H_5Me$  ( $Me = Li, Na, K, Rb, Cs$ ) und einigen entsprechenden perdeuterierten Derivaten, sowie das Raman-Spektrum von  $C_5H_5K$  werden angegeben. Die Darstellung der perdeuterierten Substanzen und eine Analyse der nichtplanaren Normalschwingungen werden beschrieben.

Die Verbindungen des Cyclopentadienyl-Anions,  $[C_5H_5]^\ominus$ , mit Metallen umfassen ionogen und kovalent-koordinativ gebaute Strukturen, wie  $C_5H_5K$  oder  $(C_5H_5)_2Fe$ . Da die Mehrzahl der Metalle solche Verbindungen zu bilden vermag, spielt das  $[C_5H_5]^\ominus$ -Ion eine bedeutende Rolle in der präparativen Komplexchemie.

Um so mehr ist es erstaunlich, daß eine direkte Strukturuntersuchung des Cyclopentadienyl-Anions unseres Wissens bisher nicht durchgeführt wurde. Es erschien uns daher lohnend, die allgemein akzeptierte Strukturvorstellung durch Analyse des Schwingungsspektrums zu überprüfen. Die vorliegende Arbeit beschreibt erstmalig das vollständige Schwingungsspektrum des Cyclopentadienyl-Anions im gelösten  $C_5H_5K$  sowie die IR-Spektren der polykristallinen Alkalimetall-cyclopentadienyle und einiger perdeuterierter Derivate.

Damit war auch eine Normalkoordinaten-Analyse der aktiven nichtplanaren Normalschwingungen nach der WILSON-Methode<sup>2)</sup> möglich<sup>3)</sup>. Die geplanten Messungen machten die Suche nach einem Weg zur Synthese des perdeuterierten Cyclopentadienyl-Anions erforderlich.

*Das Schwingungsspektrum von  $C_5H_5K$* 

Tab. 1 zeigt die spektralen Erwartungen für  $[C_5H_5]^\ominus$  nach  $D_{5h}$ , Tab. 2 das hier erstmals beschriebene gesamte Schwingungsspektrum von  $C_5H_5K$  sowie die durch

Tab. 1. Spektrale Erwartungen für  $[C_5H_5]^\ominus$  nach  $D_{5h}$

Rasse	$C_5H_5$	$C_5$	C—H	Aktivität
$A_1'$	2	1 $[\omega]$	1 $[\nu]$	$\rho, ia$
$A_1''$	—	—	—	$\nu, ia$
$A_2'$	1	—	1 $[\delta]$	$\nu, ia$
$A_2''$	1	—	1 $[\gamma]$	$\nu, M_z$
$E_1'$	3	1 $[\omega]$	2 $[\nu, \delta]$	$\nu, M_{xy}$
$E_1''$	1	—	1 $[\gamma]$	$dp, ia$
$E_2'$	4	2 $[\omega, \Delta]$	2 $[\nu, \delta]$	$dp, ia$
$E_2''$	2	1 $[\Gamma]$	1 $[\gamma]$	$\nu, ia$

<sup>1)</sup> XXX. Mittel.: H. P. FRITZ und J. MANCHOT, J. organomet. Chem., im Ersch.

<sup>2)</sup> E. B. WILSON, JR., J. C. DECUS und P. C. CROSS, „Molecular Vibrations“, McGraw-Hill Comp., New York 1955.

<sup>3)</sup> Eine vollständige Normalkoordinaten- und UREY-BRADLEY-Behandlung des  $[C_5H_5]^\ominus$ -Ions erscheint demnächst an anderer Stelle.

Vergleich mit den IR-Spektren der anderen Alkalimetall-cyclopentadienyle (s. Tab. 3) gesicherte Zuordnung der Frequenzen. Da sich die einzelnen Banden genau den zu erwartenden Schwingungen zuordnen lassen, folgt daraus qualitativ das Vorliegen

Tab. 2. Schwingungsspektrum von  $C_5H_5K$  in Äther

Frequenz und Intensität	Rasse $D_{5h}$	Schwingungsart	Aktivität
3096 s	$E_2'$	CH-Valenz	dp, ia
3043 s	$A_1'$	CH-Valenz	p, ia
3039 m	$E_1'$	CH-Valenz	vb, $M_{xy}$
(1455 m)	$E_1'$	CC-Valenz	vb, $M_{xy}$
1447 m	$E_2'$	CC-Valenz	dp, ia
1020 w	$E_2'$	CH-Deformation ( $\perp$ )*	dp, ia
1003 s	$E_1'$	CH-Deformation ( $\perp$ )	vb, $M_{xy}$
983 ss	$A_1'$	CC-Valenz	p, ia
710 ss	$A_2''$	CH-Deformation ( $\parallel$ )*	vb, $M_z$
625 m	$E_1''$	CH-Deformation ( $\parallel$ )	dp, ia
565 m	$E_2'$	CCC-Deformation	dp, ia

\*  $\perp$  und  $\parallel$  beziehen sich auf die fünfzählige Achse.

Tab. 3. IR-Spektren von Alkalimetall-cyclopentadienylen in Nujol/Hostaflon-Suspension [in  $cm^{-1}$ ]

$C_5H_5Li$	$C_5H_5Na$	$C_5H_5K$	$C_5H_5Rb$	$C_5H_5Cs$	$C_5D_5Li$	$C_5D_5Na$	$C_5D_5K$
3048 m	3048 m	3048 m	3030 m	3021 s			
2906 w	2907 w	3001 sh			2341 w	2325 w	2309 w
					2272 w	2267 w	2267 w
1742 m	1700 sw						
1629 m		1607 w	1639 w	1623 w			
1548 w	1569 w		1562 sw				
1513 w		1481 w	1543 sw				
	1464 w	1455 m	1501 sw	1494 m			
1426 m	1422 w			1438 w	1410 sh	1429 m	1393 w—m
1364 sw	1362 w	1381 m	1373 w	1355 w			
1304 w	1298 sw		1264 w	1280 w	1321 sh	1315 m	1321 m
1258 w				1218 w			
1166 w	1144 w		1162 w	1184 w			
1110 w			1148 w		1103 w	1101 w	1107 w
		1050 sw		1049 w			
1003 s	998 s	1009 s	1011 s	1019 s			
935 sw	956 w	977 w		1008 s			
	912 m	913 w			915 w	913 w	919 m
887 sw	890 m	890 m	898 m				
		853 sw	842 w	840 w	843 m	836 m	840 m
					828 m	799 m	798 m
746 ss	750 m	731 ss			769 ss	766 ss	773 ss
	712 ss	702 ss	710 ss	707 s			
662 sw	663 m	663 m	696 ss		686 s	669 s	656 s
595 sw			665 s	668 ss			
					574 ss		
538 ss, br						530 ss	522 s
					478 m		395 s
	315 w, br						

von  $D_{5h}$ -Symmetrie. Demnach ordnet sich das  $[C_5H_5]^{\ominus}$ -Ion „spektroskopisch“ glatt in die Reihe  $[C_5H_5]^{\ominus}$ ,  $C_6H_6$ ,  $[C_7H_7]^{\oplus}$  ein, da für alle diese Systeme  $[CH]_n$  stets vier IR-aktive und 7 Raman-aktive Normalschwingungen zu erwarten sind.

*Normalkoordinaten-Analyse der nichtplanaren Schwingungen von  $[C_5H_5]^{\ominus}$*

Eine Normalkoordinaten-Behandlung der nichtplanaren Schwingungen des Cyclopentadienyl-Anions ermöglicht die Bestimmung der Kraftkonstante der harmonischen Potentialfunktion für die beiden aktiven Schwingungen der Rassen  $A_2''$  und  $E_1''$ . Es wurde die WILSON-Methode der Aufstellung der Säkulardeterminante angewandt. Als nichtplanare Valenzkraftkoordinate wurde  $r_0\gamma_i$  gewählt. Sie entspricht der senkrechten Verschiebung des  $i$ -ten H-Atoms aus der Ringebene, die durch zwei gegenüberliegende C—C-Bindungen definiert wird, wobei  $r_0$  der Gleichgewichtsabstand einer C—H-Bindung ist. Bei der Transformierung der Valenzkraftkoordinate in eine Valenzkraftsymmetriekoordinate ergab sich:

$$\begin{aligned} S\gamma^{A_2''} &= 1/\sqrt{5} \cdot (\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4 + \gamma_5)r_0 && \text{und} \\ S\gamma^{E_1''} &= \sqrt{2/5} \cdot (\gamma_1 + \cos 72^\circ \gamma_2 + \cos 144^\circ \gamma_3 + \cos 144^\circ \gamma_4 + \cos 72^\circ \gamma_5)r_0 \end{aligned}$$

Mit den Valenzkraftsymmetriekoordinaten erhält man für die Kraftkonstanten:

$$\begin{aligned} F\gamma^{A_2''} &= F^1\gamma + 2F^2\gamma + 2F^3\gamma \\ F\gamma^{E_1''} &= F^1\gamma + 2\cos 72^\circ \cdot F^2\gamma + 2\cos 144^\circ \cdot F^3\gamma \end{aligned}$$

Dabei bedeuten  $F^i$  Wechselwirkungskonstanten der Valenzkraftkoordinaten  $r_0\gamma_i$ . Steigende Indizes von  $F^i$  bedeuten Wechselwirkung über wachsende Entfernung.

Die Elemente der  $G$ -Matrix lauten:

$$\begin{aligned} G_{11} &= \mu_H + \mu_C \\ G_{22} &= \mu_H + \mu_C (1 + 1.3847 \rho^2 + 2.3534 \rho) \\ G_{12} &= G_{21} = 0 \end{aligned}$$

Zur Berechnung wurden die in Tab. 2 aufgeführten Schwingungen der Rassen  $A_2''$  und  $E_1''$  benutzt und folgende numerischen Werte zugrunde gelegt.

$m$  = rel. Masse des H-Atoms = 1.008,  $M$  = rel. Masse des C-Atoms = 12.01,  $r_0$  = C—H- bzw. C—D-Gleichgewichtsabstand von 1.08 Å,  $R_0$  = C—C-Gleichgewichtsabstand von 1.39 Å,  $\rho = r_0/R_0 = 0.777$  und  $\nu$  = Frequenz in  $\text{cm}^{-1} = \text{const.} \cdot \lambda^{1/2}$ , wobei  $\lambda$  eine Wurzel der Säkulargleichung ist. Wenn die Massen in relativen Atomgewichtseinheiten und die Kraftkonstanten in  $[\text{mdyn}/\text{Å}]$  angegeben werden, bekommt die Konstante den Wert 1302.9.

Die Berechnung der Potentialfunktion der Ringtorsion ist so nicht möglich, da im Schwingungsspektrum von  $[C_5H_5]^{\ominus}$  keine Frequenz auftritt, an der diese Torsion beteiligt ist.

Als Kraftkonstante  $[\text{mdyn}/\text{Å}]$  der CH-Deformation findet sich für:

$$C_5H_5K: F^{A_2''} = 0.2762 \quad C_5D_5K: F^{A_2''} = 0.2771 \quad C_3H_5K: F^{E_1''} = 0.1774$$

Die Werte der entsprechenden Kraftkonstanten für Benzol liegen zwischen 0.252 und 0.532<sup>4)</sup>.

4) B. L. CRAWFORD, JR. und F. A. MILLER, J. chem. Physics 14, 282 [1946].

*Vergleichende Diskussion der Ergebnisse*

Die fünf Alkalimetall-cyclopentadienyle zeigen erwartungsgemäß recht ähnliche IR-Spektren (das IR-Spektrum von  $C_5H_5K$  ist in l. c.<sup>5)</sup> abgebildet). Von den zu fordernden vier IR-aktiven Normalschwingungen lassen sich  $\nu_{CH}$ ,  $\delta_{CH}$  und  $\gamma_{CH}$  ohne weiteres beobachten. Die *asymmetrische*  $\omega_{CC}$ -Bande tritt bei Lithium-, Kalium- und Cäsium-cyclopentadienyl bei 1426, 1455 und 1494/cm auf, während bei der Natrium- und Rubidiumverbindung eine sichere Zuordnung nicht gelingt. Beim Übergang zu den schwereren Alkalimetallen scheint sich also die Frequenz zu erhöhen. Die sich darin ausdrückende Zunahme der Kraftkonstanten der Ring-CC-Bindungen stimmt mit der Annahme eines stetig wachsenden ionogenen Charakters der Metall-Ring-Bindung überein. Parallel zu dieser Zunahme sinkt die  $\gamma_{CH}$ -Schwingung von 746 auf 668/cm.

Beim Li- und Na-Derivat wird im zugänglichen Spektralbereich bis etwa 250/cm noch eine Bande gefunden, die nicht von Normalschwingungen des  $D_{5h}$ -Cyclopentadienyl-Anions stammen kann. Entsprechend den Befunden an Li-Organen<sup>6)</sup> ordnen wir diese Banden Metall-Ring-Schwingungen zu. Daraus ist aber für diese beiden Verbindungen ein merklicher kovalenter Bindungsanteil zu folgern.

Aufschlußreich ist ferner eine Gegenüberstellung der Verschiebungsfaktoren  $\nu_H/\nu_D$  der IR-aktiven Normalschwingungen der Cyclopentadienyle von Li, Na und K (s. Tab. 4). Sie bestätigt die Richtigkeit der vorgenommenen Zuordnung durch Ver-

Tab. 4. Verschiebungsfaktoren  $\nu_H/\nu_D$  einiger Alkalimetall-cyclopentadienyle

Schwingungsart	$(C_5H_5)Li$	$(C_5H_5)Na$	$(C_5H_5)K$	$C_6H_6$
CH-Valenz	1.34	1.35	1.35	1.34
CH-Deformation (in der Ebene)	1.30	1.30	1.30	1.28
CH-Deformation (aus der Ebene)	1.30	1.34	1.36	1.34
CC-Valenz ( <i>asymm.</i> )	1.04	1.03	1.04	1.05

gleich mit den entsprechenden Werten von  $C_6H_6$ . Analog den an Äthylen- und Propylen-Komplexen des Palladiums angestellten Überlegungen<sup>7)</sup> seien schließlich die Verschiebungsfaktoren von  $\omega_{CC}$  der h- und d-Form von  $[C_5H_5]^\ominus$ ,  $(C_5H_5)_2Fe$  und  $C_5H_{10}$  verglichen<sup>8)</sup> (s. Tab. 5). Da der Wert für Ferrocen zwischen den Werten für  $[C_5H_5]^\ominus$  ( $sp^2$ -Hybridisierung) und  $C_5H_{10}$  ( $sp^3$ -Hybridisierung) liegt, darf man daraus schließen,

Tab. 5. Verschiebungsfaktoren von  $\omega_{CC}$  der  $\frac{h\text{-Form}}{d\text{-Form}}$

	$[C_5H_5]^\ominus$	$(C_5H_5)_2Fe$	$C_5H_{10}$
$\frac{\omega_{CC}(h\text{-Form})}{\omega_{CC}(d\text{-Form})}$	1.03–1.09	1.12	1.11–1.17
Hybridisierung	$sp^2$		$sp^3$

<sup>5)</sup> H. P. FRITZ, Chem. Ber. **92**, 780 [1959].

<sup>6)</sup> R. WEST und W. GLAZE, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3580 [1961].

<sup>7)</sup> H. P. FRITZ und C. G. KREITER, Chem. Ber. **96**, 1672 [1963].

<sup>8)</sup> H. P. FRITZ, VII. Intern. Conf. Mol. Spectroscopy, Budapest 1963, Proceedings, S. 20.

daß sich im  $(C_5H_5)_2Fe$  die H-Atome der Ringliganden nicht mehr in der Ebene der C-Fünfringe befinden. Ein ähnliches Resultat wird auch für die Reihe  $C_6H_6$ ,  $(C_6H_6)_2Cr$ ,  $C_6H_{12}$  erhalten.

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Überlassen einiger Substanzen, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Bewilligung der Spektrographen und Fräulein A. BÜHLER für ihre Hilfe bei der Aufnahme der IR-Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Deuterierung des Cyclopentadienyl-Anions:* Nach E. R. LIPPINCOTT und R. D. NELSON<sup>9)</sup> wird Ferrocen bei 24stdg. Erhitzen auf 320° mit  $Ca(OD)_2$  im Einschlußrohr durch Austauschreaktion deuteriert. Diesen Prozeß wiederholten wir, bis das Ferrocen weitgehend deuteriert war, wobei sich das Fortschreiten des H-D-Austauschs mittels  $^1H$ -NMR-Spektren verfolgen ließ.

Da dieses Verfahren mit großem Zeitaufwand und schlechten Ausbeuten verbunden war, synthetisierten wir Ferrocen- $d_{10}$  durch elektrophile Substitution der Ringprotonen durch Deuterium.

Dazu wurde *Ferrocen* mit dem 10fachen Überschuß an  $D_3PO_4$  in einer gerade ausreichenden Menge absol. Dioxans gelöst und entweder 5 Stdn. auf 110–120° erhitzt oder einige Wochen bei Raumtemperatur stehengelassen. In drei Stufen wurde dabei ein Gehalt von 98.1% Deuterium erreicht. Der Verlust an Ferrocen betrug pro Stufe konstant 20% der eingesetzten Menge.

Anschließend wurde  $(C_5D_5)_2Fe$  in Anlehnung an die Vorschrift von D. S. TRIFAN und L. NICHOLAS<sup>10)</sup> in flüssigem  $NH_3$  mit Alkalimetallen in  $C_5D_5Me$  ( $Me = Li, Na, K$ ) und  $Fe^0$  gespalten. Ausb. an Alkalimetall-cyclopentadienyl fast quantitativ, bez. auf umgesetztes Ferrocen- $d_{10}$ . Unverbrauchtes Ferrocen- $d_{10}$  ließ sich aus dem Reaktionsgemisch, nach Abdampfen von  $NH_3$ , durch Sublimation zurückgewinnen. (Bei den Reaktionen mit Natrium und Kalium wird durch ausfallendes pyrophores Eisen die Bildung von  $NaNH_2$  bzw.  $KNH_2$  katalysiert.)

Die so erhaltenen, ganz schwachbraunen Alkalimetall-cyclopentadienyle eignen sich sofort zur Aufnahme der IR-Spektren. Wegen der intensiver farbigen Lösungen ist eine Aufnahme des Raman-Spektrums mit der Hg-e-Linie nicht möglich. Hydrolysiert man jedoch die Produkte mit  $D_2O$  und metalliert das gebildete  $C_5D_6$  erneut, so erhält man farblose Alkalimetall-cyclopentadienyle. Wegen der großen Verluste bei der Hydrolyse und Metallierung sind zur Darstellung einer für die Aufnahme des Raman-Spektrums an unserem Gerät ausreichenden Menge  $C_5D_5Me$  größere  $D_2O$ -Mengen erforderlich, über die wir zur Zeit nicht verfügen.

*IR- und Raman-Spektren:* Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrometer, Mod. 21, mit NaCl- und CsBr-Optik von polykristallinen Proben in Nujol/Hostaflon-Suspension unter Stickstoff (von  $C_5H_5K$  auch in Äther) aufgenommen. Die geschätzten Intensitäten wurden in üblicher Weise angegeben.

Das Raman-Spektrum von  $C_5H_5K$  wurde mit einem Hilger-Watts Raman-Spektrographen mit Registriereinrichtung an einer gesätt. Ätherlösung unter strengstem  $N_2$ -Schutz aufgenommen. Als Erregerstrahlung diente die Hg-e-Linie (4358 Å), gefiltert durch  $NaNO_2$ /Rhodamin-Lösung.

<sup>9)</sup> Spectrochim. Acta [London] 10, 307 [1958].

<sup>10)</sup> J. Amer. chem. Soc. 79, 2746 [1957].