

Reinhard von Ammon\*, R. Dieter Fischer\*\* und Basil Kanellakopulos\*

## <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen der konformativen Beweglichkeit von monosubstituiertem Cyclohexan mit Hilfe eines paramagnetischen Seltenerd-Ions im Substituenten: Triscyclopentadienyl-(cyclohexylisonitril)-praseodym(III)<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe (Korrespondenzadresse)\* und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München\*\*

(Eingegangen am 15. Dezember 1970)

Am Beispiel des neuen metallorganischen Komplexes  $(C_5H_5)_3Pr^{III}CNC_6H_{11}$  ( $CNC_6H_{11} =$  Cyclohexylisonitril) wird gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit des „paramagnetisch aufgefächerten“ <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums dieses  $C_6H_{11}X$ -Systems sehr vorteilhaft zu dessen direkter Konformationsanalyse herangezogen werden kann. Während bei Raumtemperatur im Sinne einer sehr raschen  $C_6H_{11}$ -Ringinversion sieben diskrete  $C_6H_{11}$ -Signale auftreten, sind bei  $-70^\circ$  deutlich sämtliche dreizehn mit dem Fall einer linearen oder nur ganz schwach gewinkelten  $Pr-C\equiv N-C_{Ring}$ -Gruppierung vereinbaren Signale erkennbar. Die Koaleszenztemperaturen korrespondierender Protonenpaare der zwei Konformer fallen hier erwartungsgemäß nicht zusammen. Die „paramagnetischen Verschiebungen“ der  $C_6H_{11}$ -Protonen lassen sich praktisch allein auf sog. Pseudokontakt-Wechselwirkungen zurückführen, so daß eine vollständige Zuordnung aller Signale vorgenommen werden konnte. Der  $\Delta G$ -Wert der Ringinversion ergibt sich zu  $282 \pm 15$  cal/Mol.

### <sup>1</sup>H N.M.R. Study of the Ring Inversion of a Monosubstituted Cyclohexane by Means of a Paramagnetic Lanthanide Ion in the Substituent: Triscyclopentadienyl-(cyclohexylisonitrile)-praseodymium(III)<sup>1)</sup>

It has been demonstrated that the <sup>1</sup>H n.m.r. spectrum of the new organometallic  $C_6H_{11}X$ -system  $(C_5H_5)_3Pr^{III}CNC_6H_{11}$  ( $CNC_6H_{11} =$  cyclohexyl isonitrile) is so favourably modified by the action of the paramagnetic  $Pr^{III}$ -ion that variable-temperature n.m.r. measurements provide here a new direct way for effective conformational analyses. Whereas at room temperature rapid  $C_6H_{11}$ -ring inversion gives rise to seven discrete cyclohexyl-proton lines, a total of thirteen well-separated signals appears at  $-70^\circ C$ . The low temperature spectrum is consistent with the predictions for two slowly inverting conformers whose  $Pr-C\equiv N-C_{Ring}$ -arrangement is linear or only slightly bent. As is further expected the coalescence temperatures of corresponding proton pairs in the conformers are not equal. Since all paramagnetic  $C_6H_{11}$ -shifts can be interpreted in terms of pseudocontact interactions, a complete assignment of all signals was possible. The  $\Delta G$ -value of the ring inversion was found to be  $282 \pm 15$  cal/mole.

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil. über die NMR-Spektren paramagnetischer metallorganischer 4f- und 5f-Elektronensysteme; VII. Mitteil. s. l. c.<sup>2)</sup>; VI. Mitteil. s. l. c.<sup>3)</sup>

<sup>2)</sup> R. D. Fischer, R. v. Ammon und B. Kanellakopulos, J. organomet. Chem. **25**, 123 (1970).

<sup>3)</sup> R. v. Ammon, B. Kanellakopulos, G. Schmid und R. D. Fischer, J. organomet. Chem. **25**, C1 (1970).

Die NMR-Spektren von Molekülen bzw. von Molekülbereichen, die sich in ausreichend intensiver Wechselwirkung mit einem paramagnetischen Metallion (bzw. auch einem neutralen Radikal) befinden, können mitunter sehr verschieden von den in Abwesenheit des paramagnetischen Materials erhaltenen Spektren der gleichen Spezies ausfallen<sup>4)</sup>.

Vielseitiges analytisches Interesse kommt diesem Effekt, der häufig die Umwandlung komplizierter Spektren höherer Ordnung in übersichtlichere Spektren 1. Ordnung bedingt, vor allem dann zu, wenn

a) nur jeweils ein singulärer Molekülbereich in nähere Wechselwirkung mit einem wohldefinierten paramagnetischen Zentrum treten kann;

b) auf Grund der Elektronenspin-Gitter-Relaxationen des „paramagnetischen Zentrums“ auch in dessen Gegenwart möglichst scharfe Absorptionssignale erhalten bleiben;

c) das magnetische Moment des „paramagnetischen Zentrums“ ausreichend groß ist;

d) möglichst ausgeprägte Veränderung des Spektrums ohne eine Übertragung von sog. „freier Spindichte“ vom paramagnetischen Zentrum in das „Substrat“-Molekül hinein erfolgt.

Die Bedingungen b) bis d) werden meist besonders zufriedenstellend von Metallionen mit unvollständig besetzten 4f- bzw. 5f-Schalen erfüllt. Die diesen f<sup>n</sup>-Systemen gemeinsame, starke Spin-Bahn-Kopplung bewirkt zusammen mit den in Lanthaniden- und Aktiniden-Komplexen nur relativ schwach ausgeprägten Kristallfeld-Aufspaltungseffekten in der Regel günstigere Elektronenspin-Gitter-Relaxationsverhältnisse als im Fall vieler paramagnetischer Komplexe der engeren Übergangselemente<sup>5)</sup>. Auf Grund der relativ hohen effektiven magnetischen Momente der meisten f<sup>n</sup>-Systeme sind grundsätzlich beachtliche „paramagnetische Verschiebungen“ zu erwarten; angesichts der zumeist nur sehr schwachen Überlappungen von Metall-f-Orbitalen mit Orbitalen der Liganden sollten derartige Verschiebungen indessen nicht auf einen nennenswerten „Spindichte-Transfer“ zurückzuführen sein<sup>7)</sup>.

Im Anschluß an zahlreiche frühere Untersuchungen von sowohl durch 4f-, als auch durch 5f-Ionen<sup>8,9)</sup> „paramagnetisch aufgefücherten“ NMR-Spektren verschiedener Liganden bzw. „Substratsysteme“ ist 1969 von *Hinckley*<sup>10)</sup> die inzwischen

<sup>4)</sup> D. R. Eaton und W. D. Phillips in Adv. Magn. Resonance Vol. 1, S. 103, J. S. Waugh (Herausgeber), Academic Press, New York 1965.

<sup>5)</sup> Bekannte Ausnahmen bilden insbesondere Co<sup>2+</sup> und Ni<sup>2+</sup> <sup>6)</sup>; die Bedingung d) dürfte indessen in Übergangsmetall-Komplexen meist nur unzureichend erfüllt sein.

<sup>6)</sup> Vgl. etwa C. C. McDonald und W. D. Phillips, Biochem. biophysic. Res. Commun. **35**, 43 (1969); W. A. Szarek, E. Dent, T. B. Grindley und M. C. Baird, Chem. Commun. **D17**, 953 (1969).

<sup>7)</sup> D. R. Eaton, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3097 (1965).

<sup>8)</sup> F. A. Hart, J. E. Newbery und D. Shaw, Nature [London] **216**, 261 (1967); Chem. Commun. **1967**, 45; T. H. Siddall III, W. E. Stewart und D. G. Karraker, Inorg. nucl. Chem. Letters **3**, 479 (1967); P. K. Burkert, H. P. Fritz, W. Gretner, H. J. Keller und K. E. Schwarzahns, ebenda **4**, 31 (1968).

<sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> R. v. Ammon, B. Kanellakopoulos und R. D. Fischer, Radiochim. Acta **11**, 162 (1969);

<sup>9b)</sup> C. Wiedenheft, Inorg. Chem. **8**, 1174 (1969); <sup>9c)</sup> T. H. Siddall III, W. E. Stewart und D. G. Karraker, Chem. Phys. Lett. **3**, 498 (1969).

<sup>10)</sup> C. C. Hinckley, J. Amer. chem. Soc. **91**, 5160 (1969).

schon vielfach bewährte, sog. „Verschiebungsreagens“-Technik eingeführt worden<sup>11–13</sup>). In diesem Fall wird die Signalauffächerung bereits durch die Bildung sehr kurzlebiger Addukte des Substrats mit dem „Verschiebungsreagens“ erreicht, die sich im dynamischen Gleichgewicht mit ihren Ausgangskomponenten befinden.

## Problemstellung

Alle bislang bekanntgewordenen Anwendungen der neuen Methode sind unseres Wissens ausschließlich bei Raumtemperatur sowie im Fall cyclischer Systeme überwiegend an konformativ starren Substraten erfolgt. Im Hinblick auf eine Ausdehnung des Anwendungsbereiches auch auf die *Dynamik* konformativ *beweglicher* Systeme bei *variabler* Temperatur lag es nahe, einen ersten Versuch am einfach substituierten Cyclohexan-Gerüst vorzunehmen. Die Ringdynamik des Verbindungstyps  $C_6H_{11}-X$ , der bekanntlich in Form der zwei verschiedenen Konformeren mit axial bzw. äquatorial am Sechsring gebundenen Substituenten X aufzutreten vermag, ist schon mittels bekannter Methoden ausführlich untersucht worden<sup>14,15</sup>); darüber hinaus sind kürzlich auch mittels der „Verschiebungsreagens“-Methode die „paramagnetisch aufgefächerten“ <sup>1</sup>H-NMR-Spektren einiger konformativ unbeweglicher Cyclohexanderivate beschrieben worden<sup>12</sup>).

Angesichts der uns besonders interessierenden Dynamik der intramolekularen  $C_6H_{11}$ -Ringinversion hielten wir hier den stationären Einbau des paramagnetischen  $f^n$ -Ions in den Substituenten X gegenüber der Anwendung der „Verschiebungsreagens“-Methode für vorteilhafter, um die im letzteren Fall zusätzlich zu erwartende Dynamik der Bildung des Adduktes aus Substrat und „Verschiebungsreagens“ auszuschließen. Letztlich<sup>16</sup>) erschienen uns hierzu Vertreter der erstmals von *E. O. Fischer* und *H. Fischer*<sup>18</sup>) beschriebenen metallorganischen Verbindungsklasse  $(C_5H_5)_3M^{III}CNC_6H_{11}$  besonders erfolgversprechend.

11) 11a) *J. K. M. Sanders* und *D. H. Williams*, *Chem. Commun.* **1970**, 422; 11b) *J. Briggs*, *G. H. Frost*, *F. A. Hart*, *G. P. Moss* und *M. L. Staniforth*, ebenda **1970**, 749; 11c) *C. C. Hinckley*, *J. org. Chemistry* **35**, 2834 (1970).

12) *P. V. Demarco*, *T. K. Elzey*, *R. B. Lewis* und *E. Wenkert*, 12a) *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 5734 (1970); 12b) ebenda **92**, 5737 (1970).

13) *F. I. Carroll* und *J. T. Blackwell*, *Tetrahedron Letters* [London] **48**, 4173 (1970); *K. G. Morallee*, *E. Nieboer*, *F. J. C. Rossotti*, *R. J. P. Williams*, *A. V. Xavier* und *R. A. Dwek*, *Chem. Commun.* **D18**, 1132 (1970); *G. H. Wahl jr.* und *M. R. Peterson jr.*, ebenda **D18**, 1167 (1970); *D. R. Crump*, *J. K. M. Sanders* und *D. H. Williams*, *Tetrahedron Letters* [London] **50**, 4419 (1970); *L. Ernst*, *Nachr. Chem. Techn.* **18**, 459 (1970).

14) *E. L. Eliel*, *Angew. Chem.* **77**, 784 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 761 (1965).

15) *H. Feltkamp* und *N. C. Franklin*, *Angew. Chem.* **77**, 798 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 774 (1965).

16) Im Anschluß an unsere <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen von  $(C_5H_5)_3UIVOR$ -Systemen mit offenkettigen Alkoxy-Gruppen OR<sup>9a</sup>) haben wir zunächst auch eine ausführliche Konformationsanalyse des  $C_6H_{11}-X$ -Systems  $(C_5H_5)_3UOC_6H_{11}$  angestrebt. Obwohl sich auch hier unterhalb von ca.  $-30^\circ$  Anzeichen für eine Verlangsamung der Umwandlung zwischen beiden erwarteten Konformationen ergaben<sup>17</sup>), erschwert indessen hier die noch nicht exakt bekannte, beträchtliche Abweichung des  $UOC_{Ring}$ -Winkels von  $180^\circ$  (zusammen mit dem hier möglicherweise nicht vernachlässigbaren Spin-Transfer auf das  $\alpha$ -Proton) eine vollständige und eindeutige Zuordnung aller beobachteten Signale.

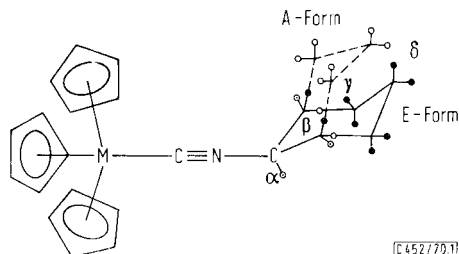
17) Eigene, noch unveröffentlichte Ergebnisse; von *R. v. Ammon* vorgetragen auf der Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe „Kern-, Radio- und Strahlenchemie“, Mai 1970 in Karlsruhe.

18) *E. O. Fischer* und *H. Fischer*, *J. organomet. Chem.* **6**, 141 (1966).

### Eigenschaften der Komplexe des Typs $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{MCNC}_6\text{H}_{11}$

Sämtliche bislang bekanntgewordenen Verbindungen dieses Typs mit  $\text{M} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Ho}$  und  $\text{Yb}$ <sup>18)</sup> sowie neuerdings auch mit  $\text{U}$ <sup>19)</sup> und  $\text{Pu}$ <sup>20)</sup> lösen sich in ausreichend hohen Konzentrationen sowie praktisch undissoziiert in Toluol; die IR- und NMR-spektroskopisch belegte Äquivalenz der jeweils drei Cyclopentadienyl-Liganden<sup>21)</sup> läßt am Ort von  $\text{M}$  die Ausbildung eines Ligandenfeldes der vorteilhaften Punktsymmetrie  $\text{C}_{3v}$  erwarten; nicht unwesentlich für die sichere Signalzuordnung ist, daß die relativ hohen  $\nu\text{-CN}$ -Schwingungsfrequenzen vor allem der Lanthaniden-Komplexe<sup>18)</sup> keine Abwinkelung der  $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}_{\text{Ring}}$ -Gruppierung annehmen lassen<sup>16)</sup>.

Abbild. 1 läßt in schematischer Darstellung die wesentlichsten stereochemischen Unterschiede zwischen der Äquatorial(=E)-Form und der Axial(=A)-Form eines Komplexes  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{MCNC}_6\text{H}_{11}$  erkennen. Im Sinne der Bedingungen b) und c) aus der Einleitung muß der im wesentlichen durch das statische magnetische Moment des  $f^n$ -Ions bewirkte Effekt der Signalauffächerung den der zugleich durch die Elektronenspin-Gitterrelaxation dieser Ionen ausgelösten Signalverbreiterung überwiegen. Die weite Variationsmöglichkeit des Zentralmetallions  $\text{M}^{\text{III}}$  über sämtliche paramagnetischen Lanthaniden- und einige Aktinidenelemente sollte es hier grundsätzlich gestatten, analytisch optimale Verhältnisse aufzufinden.



Abbild. 1. Schematische Darstellung der beiden Konformationen A (= axial) und E (= äquatorial) des Komplexes  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{MCNC}_6\text{H}_{11}$  unter Zugrundelegung des Dreiding-Modells. ○ Protonen der A-Form; ● Protonen der E-Form; ⊙ beiden Formen zugehörige Protonen

Ausführlichere Untersuchungen des Cyclohexyl- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums haben wir bislang an den Komplexen von  $\text{Nd}, \text{Ho}, \text{Yb}$  und  $\text{U}$  sowie auch an den von uns erstmals dargestellten Verbindungen des  $\text{Pr}, \text{Tm}$  und  $\text{Pu}$  durchgeführt. Von diesen Systemen bringt der Komplex  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{PrCNC}_6\text{H}_{11}$  die für ein NMR-spektroskopisches Studium der  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ -Ringdynamik besten Voraussetzungen mit. Während auch Aussicht auf eine erfolgreiche Analyse der Spektren der Komplexe mit  $\text{Nd}$  und  $\text{U}$  mit Hilfe verfeinerter Auswertverfahren besteht, dürften die Spektren der Komplexe mit  $\text{Ho}, \text{Tm}$  und  $\text{Yb}$  auf Grund ihrer zu ungünstigen Signalbreiten bzw. wegen ihrer allzu großen „paramagnetischen Verschiebungen“ kaum mehr optimal auswertbar sein.

<sup>19)</sup> B. Kanellakopulos, E. O. Fischer, E. Dornberger und F. Baumgärtner, J. organomet. Chem. **24**, 507 (1970).

<sup>20)</sup> B. Kanellakopulos et al., unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>21)</sup> Cf. R. v. Ammon, B. Kanellakopulos, R. D. Fischer und P. Laubereau, Inorg. nucl. Chem. Letters **5**, 315 (1969), sowie noch unveröffentlichte FIR-Ergebnisse.

Interessanterweise ergaben sich für die zwei metallorganischen f<sup>2</sup>-Systeme (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Pr<sup>III</sup>CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> und (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>U<sup>IV</sup>OR vergleichbar vorteilhafte Elektronenspin-Gitter-Relaxationsverhältnisse; eine ähnliche Situation scheint auch im Falle des 4f<sup>3</sup>/5f<sup>3</sup>-Paares (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Nd<sup>III</sup>CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> und (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>U<sup>III</sup>CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> vorzuliegen.

Die Verbindung (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Pr<sup>III</sup>CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> wurde in enger Anlehnung an das bereits von Fischer und Fischer<sup>18)</sup> beschriebene Verfahren dargestellt. Das IR-Spektrum des neuen, hellgrünen Komplexes ist praktisch identisch mit dem des entsprechenden Nd-Komplexes, wobei die charakteristische ν-CN-Schwingung bei 2203/cm auftritt. Während benzolische Lösungen keine Anzeichen für eine Dissoziation in Pr(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> erkennen lassen, zeigen NMR-Untersuchungen, daß beim Auflösen des Pr- (und auch des Nd-)Komplexes in Tetrahydrofuran eine weitgehende Verdrängung des Isonitrils durch das basische Lösungsmittel erfolgt.

### Die „paramagnetische Verschiebung“

Unter der sog. „paramagnetischen Verschiebung“ des NMR-Signals eines bestimmten Kernes in einem Molekül verstehen wir die Differenz:  $\Delta = \delta_{\text{para}} - \delta_{\text{dia}}$  der für diesen Kern in Gegenwart eines paramagnetischen Ions bzw. in dessen Abwesenheit experimentell erhältlichen chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{para}}$  bzw.  $\delta_{\text{dia}}$ . Ganz allgemein setzt sich  $\Delta$  additiv aus einem sog. Fermi-Kontaktterm  $\Delta_F$ , der dem effektiven Spin-Transfer Rechnung trägt, und dem sog. Pseudo-Kontaktterm  $\Delta_P$  zusammen, der allein auf Grund von magnetisch-dipolaren Wechselwirkungen zustandekommt. Trennen mindestens drei bis vier Atome einen gerade betrachteten Kern von dem paramagnetischen Zentrum, so darf insbesondere im Fall eines paramagnetischen 4f-Elektronensystems der Spin-Transfer auf diesen Kern als vernachlässigbar klein angesehen werden.

Für axialsymmetrische Systeme setzt sich dann die paramagnetische Verschiebung  $\Delta \approx \Delta_P$  ohne die Berücksichtigung eines neueren, von Kurland und McGarvey<sup>22)</sup> zur Bestimmung der Pseudokontaktverschiebung angegebenen Ansatzes näherungsweise folgendermaßen zusammen:

$$\Delta_{Pj} = -\frac{1}{T} \cdot G(\vartheta_j, r_j) \cdot K(\text{CF}, T) \quad (1)$$

In (1) stellt  $G = \frac{3 \cos^2 \vartheta_j - 1}{r_j^3}$  den sog. Geometriefaktor dar, worin  $r_j$  die Länge des Radiusvektors bedeutet, der vom Metallion aus zum j-ten Kern führt, und  $\vartheta_j$  den Winkel, den dieser Vektor mit der durch das Metallion laufenden Hauptachse einschließt.

$K(\text{CF}, T)$  ist demgegenüber eine relativ komplizierte Funktion der Kristallfeld-Aufspaltung „CF“ des Grundmultipletts des freien Metallions und der absoluten Temperatur  $T$ <sup>23)</sup>.

Im vorliegenden, besonderen Fall eines Komplexes mit gerader f-Elektronenzahl und C<sub>3v</sub>-Symmetrie ergibt sich K zu

$$K(\text{CF}, T) = \frac{\beta^2}{4k} \sum_{i=1}^n a_i \cdot F_i(g_{i1}) \quad (2)$$

<sup>22)</sup> A. J. Kurland und B. R. McGarvey, J. Magn. Resonance **2**, 286 (1970).

<sup>23)</sup> Vgl. J. B. Jesson, J. chem. Physics **47**, 579, 582 (1967).

In (2) bedeuten  $\beta$  das Bohrsche Magneton,  $k$  die Boltzmann-Konstante, der Koeffizient  $a_i$  den Gewichtungsfaktor des  $i$ -ten der insgesamt  $n$  im Rahmen des thermischen Populationsgleichgewichts bei der Temperatur  $T$  besetzten Kristallfeld-Niveaus, und  $F_i(g_{\parallel i})$  eine bestimmte Funktion der Parallelkomponente  $g_{\parallel i}$  des  $g$ -Faktors des  $i$ -ten Niveaus.

Bei festgehaltener Temperatur und im Fall starr gebauter Moleküle ist  $K$  für sämtliche Kerne (einer Kernspezies) konstant; sofern innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls nicht merkliche Umpopulierungen der einzelnen Kristallfeld-Niveaus eintreten, bleibt  $K$  darüber hinaus auch innerhalb dieses Intervalls konstant, so daß die empirischen  $1/\Delta$ -gegen- $T$ -Kurven in diesem Fall linear verlaufen sollten.

### Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PrCNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> bei Raumtemperatur

Auf Grund von näheren Betrachtungen am Dreiding-Modell sollten für jedes Konformerenpaar vom Typ (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>MCNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> die Geometriefaktoren des  $\alpha$ -Protons  $G(Ae)$  und  $G(Ea)$  konstant sein, während innerhalb der entsprechenden Parametersätze  $G(Aa)$ ,  $G(Ae)$ ,  $G(Ea)$  und  $G(Ee)$  für die  $\gamma$ - und  $\delta$ -Protonen keine zwei gleichen Werte vorkommen sollten. Demgegenüber gilt für die  $\beta$ -Protonen in Komplexen mit streng linearer MCNC<sub>Ring</sub>-Anordnung:

$$G(Ea) = G(Ee) = G(Ae) \neq G(Aa)$$

Merkliche Abweichungen von der MCNC<sub>Ring</sub>-Linearität heben allerdings die Gleichheit von  $G(Ea)$  und  $G(Ee)$  auf, Abweichungen vom Tetraederwinkel innerhalb des C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-Systems heben darüber hinaus auch die Gleichheit von  $G(Ee)$  und  $G(Ae)$  auf. Sofern weitere Einflüsse wie geringe Fermi-Kontaktbeiträge sowie Unterschiede in den chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{dia}}(Ea)$  und  $\delta_{\text{dia}}(Ee)$  der  $\beta$ -Protonen zu vernachlässigen sind, sollte das besondere Verhalten der  $\beta$ -Verschiebungen Rückschlüsse auf die Struktur des komplexgebundenen Isonitrils zulassen.

Für die Cyclopentadienyl-Ringprotonen fanden wir wie schon im Falle der früher untersuchten 1:1-Addukte (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Pr·B (B = Tetrahydrofuran, 2-Methyl-tetrahydrofuran und (–)-Nicotin<sup>21)</sup>) ein einziges Signal bei  $\delta_{\text{para}} = -7.86$  ppm (bez. auf internes C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>;  $\Delta = -9.01$  ppm) mit einer Halbwertsbreite von nur 6.5 Hz. Der Cyclohexyl-Teil des Spektrums besteht bei Raumtemperatur aus sieben völlig isolierten, unstrukturierten Singulets mit Halbwertsbreiten zwischen 20 und 30 Hz (Abbild. 2a). Durchweg positive, doch vergleichsweise kleinere  $\Delta$ -Werte sind kürzlich auch bei Verwendung des Pr<sup>III</sup>-Tris-(2.2.6.6-tetramethyl-heptan-3.5-dionato)-Komplexes als „Verschiebungsreagens“ beobachtet worden<sup>11b)</sup>; bemerkenswert erscheint allerdings in unserem Fall das Fehlen von Multiplettaufspaltungen. Die Intensitäten der sieben Signale verhalten sich (in Richtung zunehmender Felder) exakt wie 1:1:2:2:2:2:1. Aus den relativen paramagnetischen Verschiebungen und Intensitäten  $I_{\text{rel}}$  zusammen ergibt sich angesichts der  $r^{-3}$ -Abhängigkeit von  $G$ , daß von den Signalen mit  $I_{\text{rel}} = 1$  das am weitesten verschobene dem  $\alpha$ -Proton und das am wenigsten verschobene Signalpaar den  $\delta$ -Protonen zuzuordnen ist.

Auf der Grundlage von Dreiding-Modellen läßt sich der Raumtemperatur-Befund mit dem jeweils alleinigen Vorliegen der linearen A-Form, der gewinkelten A-Form

und der gewinkelten E-Form sowie auch mit der Annahme eines Konformerenge-misches gleich gut vereinbaren. Weitere Unterscheidungen sind jedoch ohne eine Vari-ation der Temperatur hier nicht möglich.

### Die Temperaturabhängigkeit des $^1\text{H-NMR-Spektrums}$

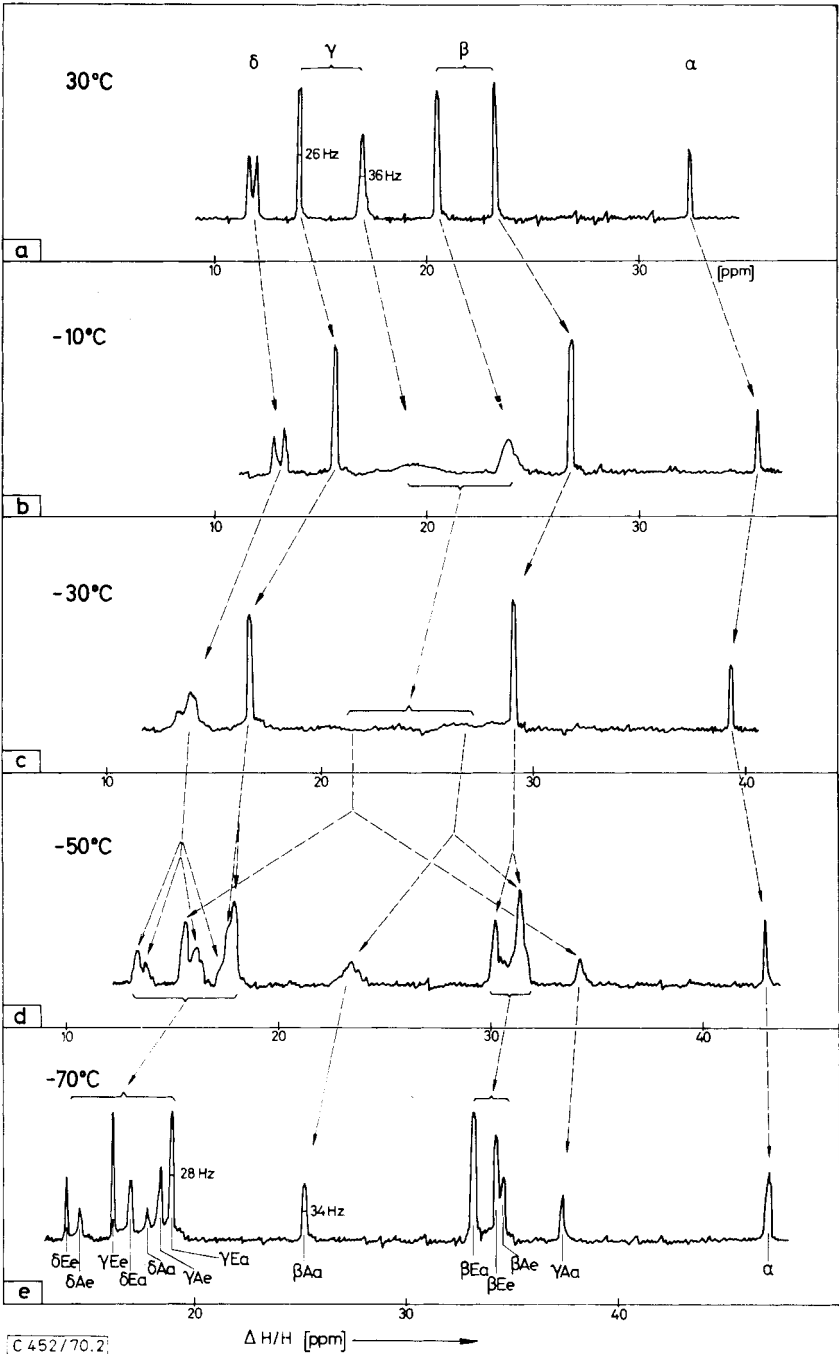
Liegt ein Gemisch aus sich rasch ineinander umwandelnden Konformeren vor, so sollten im Spektrum unterhalb von Raumtemperatur Anzeichen für Austauschver-breiterungen erkennbar werden. Wegen der Auffächerung und Vereinfachung des Spektrums kann die Ringinversion hier an allen sieben Linien beobachtet werden, während bei den üblichen diamagnetischen Cyclohexan-Derivaten, wie z. B. dem freien Liganden Cyclohexylisonitril<sup>24)</sup>, eine Konformationsanalyse nur an dem isoliert beobachtbaren Signal des  $\alpha$ -ständigen Protons ausgeführt werden kann, da die Linien aller anderen Protonen in einem breiten Multipllett höherer Ordnung zusammenfallen. Der Einfluß der Temperatur auf die Linienform der sieben verschiedenen Signale ist in der Tat drastisch und zunächst scheinbar völlig uneinheitlich. Schon im Raum-temperaturspektrum (Abbild. 2a) deutet sich die Verbreiterung einer  $\gamma$ -Linie an; bei  $-10^\circ$  (Abbild. 2b) ist dieses Signal bereits im Untergrund verschwunden, während bis auf eine  $\beta$ -Linie alle anderen Signale unverändert erscheinen. Beim weiteren Ab-kühlen auf  $-30^\circ$  (Abbild. 2c) verschwindet auch diese  $\beta$ -Linie, so daß vorübergehend nur noch vier Linien sichtbar sind. Das unterschiedliche Ausmaß der Verbreiterung der einzelnen Signale hängt offensichtlich mit dem verschiedenen Abstand zweier Linien zusammen, die letztlich aus jeweils einem der Raumtemperatur-Signale beim weiteren Abkühlen hervorgehen. Aus dem gleichen Grunde ergaben sich Koaleszenz-temperaturen, die hier im Bereich zwischen  $-40^\circ$  beim kleinsten und  $-10^\circ$  beim größten Linienabstand liegen. Bei  $-50^\circ$  (Abbild. 2d) sind jedenfalls alle Koaleszenz-temperaturen unterschritten, was sich in der drastischen Aufspaltung des Spektrums zeigt; die Linien sind jedoch noch austauschverbreitert und deshalb unvollständig aufgelöst. Bei  $-70^\circ$  schließlich (Abbild. 2e) sind die beiden völlig aufgelösten Spektren der äquatorial und axial substituierten Konformeren mit insgesamt dreizehn Linien nebeneinander zu erkennen. Die Halbwertsbreite ist hier etwa dieselbe wie im Fall des Raumtemperaturspektrums (20–30 Hz); bei Aufnahme des Spektrums mit kleinerer Sweepbreite als bei den Spektren in Abbild. 2a–e zeigt sich bei fast allen Signalen die Andeutung einer Spin-Spin-Multipllettaufspaltung.

Geht man davon aus, daß die E-Form die gewöhnlich stabilere Konformation ist, und sieht man vom  $\alpha$ -Protonensignal ab, dem hier nur wenig Information zu entneh-men ist, so sollte der E-Form eine insgesamt etwas intensivere Gruppe aus sechs Signalen mit den relativen Intensitäten 2 : 2 : 2 : 2 : 1 : 1 zuzuordnen sein; die rest-lichen sechs Signale würden dann die entsprechende Gruppe der A-Form bilden. Da sich ein Konzentrationsverhältnis von gerade etwa 2 : 1 andeutet, ist eine vollständige

Abbild. 2. Die  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  des Cyclohexyl-Teils der Verbindung  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{PrCNC}_6\text{H}_{11}$  bei variabler Temperatur.

Meßfrequenz: 90 MHz; Lösungsmittel: Toluol- $d_8$ ; interner Standard:  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Linie des Lö-sungsmittels. Zur besseren Übersicht wurden die Seitenbänder der Lösungsmittellinien und des  $(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Ring-Protonensignals, die mit den Linien des Spektrums jedoch nicht überlappen, weggelassen.

<sup>24)</sup> F. R. Jensen, C. H. Bushweller und B. H. Beck, J. Amer. chem. Soc. **91**, 344 (1969).



Linienzuordnung auf den ersten Blick nicht möglich. Falls diese Zuordnung jedoch auf Grund einer genaueren Spektrenanalyse gelingt, muß eine direkte Gleichgewichts-

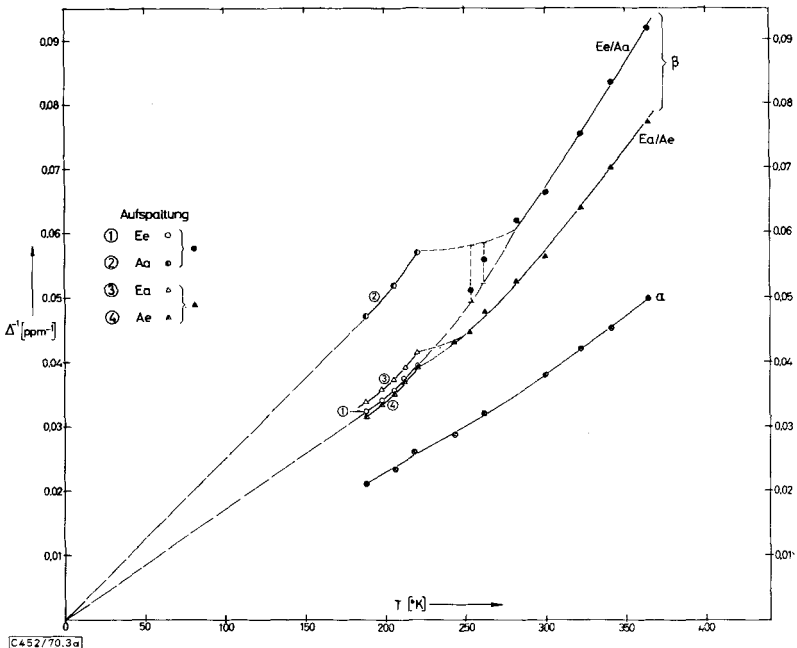


bestimmung und mithin die Ermittlung thermodynamischer Daten durch Intensitätsmessungen an bestenfalls sechs einander entsprechenden Linienpaaren möglich sein.

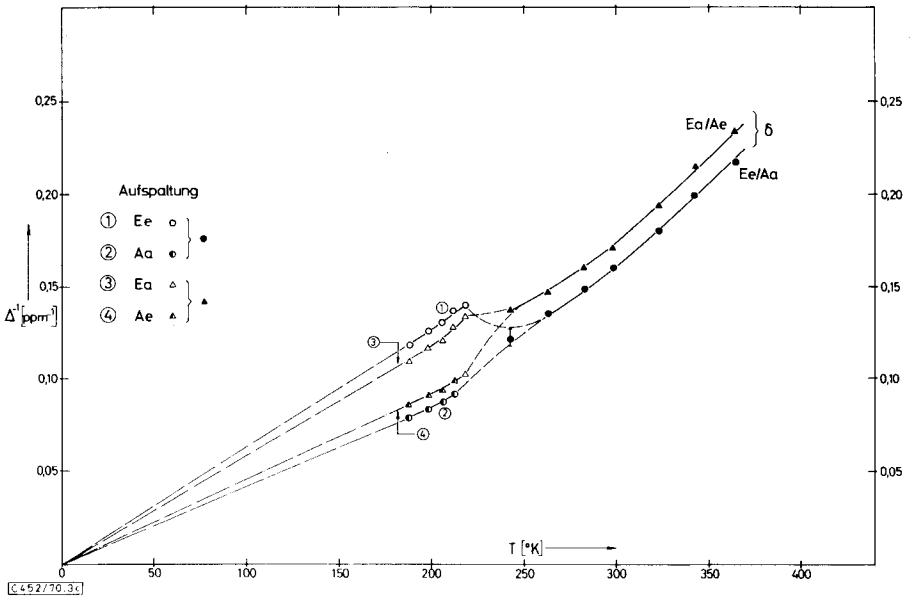
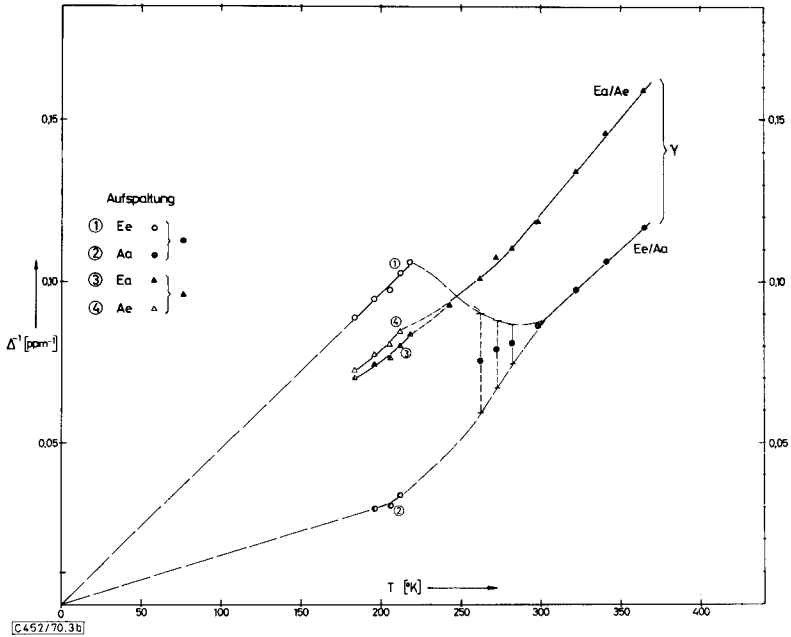
Auch kinetische Daten sollten hier grundsätzlich aus den Linienformanalysen der sechs korrespondierenden Signalpaare zugänglich werden. Bei der Auswertung kann die durch den Paramagnetismus vergrößerte Eigenbreite der Spektrallinien gegenüber der Austauschverbreiterung jedoch nur dann vernachlässigt werden, wenn der Linienabstand für ein korrespondierendes Protonenpaar bei tiefer Temperatur die wahre Eigenbreite stark überwiegt.

### Linienzuordnung durch graphische Auswertung des $1/\Delta$ -gegen- $T$ -Diagramms

Um zu prüfen, ob die einfache Temperaturabhängigkeit (1) der paramagnetischen Verschiebungen im vorliegenden Fall zutrifft, wurde in den Abbild. 3a–c  $1/\Delta$  graphisch gegen die absolute Temperatur  $T$  aufgetragen. Außer im Bereich der Koaleszenztemperaturen, wo gewisse Unstetigkeiten vorliegen, ergeben sich durchweg schwach gekrümmte Kurven, die bei Extrapolation gegen  $T = 0$  auf den Koordinatenursprung zulaufen. Da auch die Protonen, deren Verschiebungen nicht durch das Konformationsgleichgewicht beeinflusst werden, wie das  $C_6H_{11}$ - $\alpha$ -Proton sowie die  $(C_5H_5)$ -Ringprotonen ähnlich gekrümmte Kurven mit einem Krümmungsmaximum zwischen  $0^\circ$  und  $20^\circ$  ergeben, müssen wir annehmen, daß die Hauptursache hierfür das spezifische Kristallfeld-Aufspaltungsmuster des  $Pr^{III}$ -Ions darstellt. Wie auch aus dem Elektronenspektrum des Komplexes<sup>25)</sup> hervorgeht, liegen tatsächlich mehrere Kristallfeld-Niveaus bei  $kT$ -Energien mit  $T \approx 273^\circ K$ .



25) R. D. Fischer und J. Winkler, unveröffentlichte Ergebnisse.



Abbild. 3.  $1/\Delta$ -gegen- $T$ -Diagramme der paramagnetischen Verschiebungen  $\Delta$  der Cyclohexyl-Linien im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{PrCNC}_6\text{H}_{11}$ .

3a:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen, 3b:  $\gamma$ -Protonen, 3c:  $\delta$ -Protonen

Aus den  $1/\Delta$ -gegen- $T$ -Diagrammen lassen sich nützliche zusätzliche Informationen zur Linienzuordnung gewinnen. Extrapoliert man die oberhalb der einzelnen Koaleszenztemperaturen  $T_c$  erhaltenen Kurvenabschnitte nach  $T \leq T_c$ , so sollte zwischen allen unterhalb  $T_c$  experimentell erhaltenen, jeweils zusammengehörigen Kurvenpaaren und ihrer extrapolierten Mittelwertskurve bei jeder Temperatur die folgende Beziehung erfüllt sein:

$$\Delta_M = x_E \cdot \Delta_E + x_A \cdot \Delta_A \quad (3)$$

In (3) bedeuten  $x_A$  und  $x_E$  die Molenbrüche der A- und E-Form,  $\Delta_A$  bzw.  $\Delta_E$  die dazugehörigen experimentellen paramagnetischen Verschiebungen und  $\Delta_M$  deren jeweiliger fiktiver Mittelwert.

Mit der Zusatzbedingung  $x_A + x_E = 1$ , ergibt sich die Gleichung (4):

$$\frac{\Delta_M - \Delta_E}{\Delta_A - \Delta_E} = x_A \quad (4)$$

In fast allen Fällen läßt sich anhand der  $1/\Delta$ -gegen- $T$ -Diagramme mittels Gleichung (4) eine sichere Zuordnung erreichen, obwohl wegen der Abweichungen vom Curie-Verhalten eine genaue Extrapolation der  $\Delta_M$ -Kurven nicht möglich ist. Aus diesem Grund ist auch eine ausreichend genaue graphische Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten hier nicht möglich.

### Endgültige Signalzuordnung durch Bestimmung der Geometriefaktoren

Eine quantitative Korrelation der aus vorgegebenen Strukturelementen erhältlichen Geometriefaktoren (vgl. Gl. (1)) der einzelnen, magnetisch nicht-äquivalenten  $C_6H_{11}$ -Ringprotonen mit deren direkt beobachtbaren paramagnetischen Verschiebungen, und mithin auch eine exakte Signalzuordnung, erscheint nur unter den folgenden drei Bedingungen möglich:

a) Die paramagnetische Verschiebung  $\Delta$  muß ausschließlich auf magnetisch-dipolaren Wechselwirkungen beruhen ( $\Delta = \Delta_P$ ).

b) Die Größe der Pseudokontaktverschiebung  $\Delta_P$  sollte sich allein mittels der einfachen, für axialsymmetrische Systeme gültigen Gl. (1) errechnen lassen, die gegenüber den kürzlich von *Kurland* und *McGarvey* aufgestellten Beziehungen<sup>22)</sup> mitunter nur noch als Näherung anzusehen ist.

c) Die Geometriefaktoren sollten ohne die Berücksichtigung komplizierter Mittelungen über interne Rotationen um solche Bindungen zugänglich sein, deren Richtung nicht mit derjenigen der  $Pr-C_{\text{isonitril}}$ -Bindung zusammenfällt.

Bedingung a) dürfte für die uns besonders interessierenden  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Protonen wohl auf jeden Fall erfüllt sein, da bereits jedes  $\beta$ -Proton durch insgesamt fünf Bindungen vom Metallion getrennt ist, von denen nur die  $C_M-N$ -Bindung starken  $\sigma$ - und  $\pi$ -Charakter zugleich besitzt. In vielen d-Elektronensystemen ist der Fermi-Kontaktanteil  $\Delta_F$  bereits nach vier aufeinanderfolgenden  $\sigma$ -Bindungen nahezu vollständig „abgeklingen“; die Möglichkeit eines nennenswerten Spin-Transfers in Lanthaniden-Komplexen wird im übrigen häufig sogar ganz angezweifelt.

Im Hinblick auf die Forderungen nach axialer Ligandenfeld-Symmetrie sowie nach einer geraden Elektronenzahl erfüllt der Komplex  $(C_5H_5)_3Pr^{III}CNC_6H_{11}$  auch Bedingung b). Allerdings ist nicht von vornherein angebbbar, inwieweit Gl. (1) im vorliegenden Fall noch eine brauchbare Näherung darstellt.

Bedingung c) kann nur ideal erfüllt sein, solange die Atomgruppe  $\text{Pr}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}_{\text{Ring}}$  streng linear ist. Bislang sind insgesamt fünf Röntgenstruktur-Analysen von Metallkomplexen mit endständig koordinierten Isonitril-Liganden bekanntgeworden<sup>26)</sup>. Hierbei handelt es sich ausschließlich um Übergangsmetall-Verbindungen, in denen  $d\pi-p\pi$ -Rückbindungen (vom Zentralmetall in den Liganden) grundsätzlich möglich und zumeist auch experimentell belegt worden sind. In allen fünf Fällen sind in Übereinstimmung mit dieser Annahme auch geringe Abweichungen von der Linearität der  $\text{C}_M\text{NC}_R$ -Gruppierung (um ca.  $3-12^\circ$ ) festgestellt worden; in nur einem einzigen Fall ergab sich zusätzlich auch eine Abweichung des MCN-Winkels von  $180^\circ$  (um ca.  $6^\circ$ ).

In Lanthaniden-Komplexen sind analoge  $d\pi-p\pi$ -Rückbindungen grundsätzlich nicht möglich, und merkbare  $f\pi-p\pi$ -Bindungen wegen der starken Kontraktion der 4f-Radialfunktionen kaum zu erwarten. Dementsprechend ist auch die sehr charakteristische  $\nu\text{-CN}$ -Schwingungsfrequenz aller Lanthaniden-Komplexe  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{MCNC}_6\text{H}_{11}$  gegenüber der des freien Liganden  $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$  um rund  $+75/\text{cm}$  verschoben. Obwohl dieser Befund sehr stark für Annahme einer völlig linearen  $\text{MCNC}_{\text{Ring}}$ -Anordnung in diesen Komplexen spricht<sup>18)</sup>, lassen sich im NMR-Spektrum von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{PrCNC}_6\text{H}_{11}$  bei  $-70^\circ$  (Abbild. 2e) eindeutig zwei gleich intensive, deutlich voneinander abgesetzte Signale den  $\beta\alpha$ - und  $\beta\epsilon$ -Protonen der E-Form (Abstand 1,24 ppm) zuschreiben. Darüber hinaus fällt auch nicht das  $\beta\epsilon$ -Signal der A-Form mit dem  $\beta\epsilon$ -Signal der E-Form zusammen (Abstand 0,47 ppm).

Die letztere, sehr geringe Aufspaltung macht es jedoch wahrscheinlich, daß die Abweichung der  $\text{PrCNC}_{\text{Ring}}$ -Anordnung von  $180^\circ$  nur minimal ist. Die im Vergleich dazu größere Aufspaltung der beiden  $\beta$ -Signale der E-Form könnte auch durch eine zusätzliche Verzerrung der Winkel am substituierten Ringkohlenstoff bewirkt werden, in dem Sinne, daß der Winkel, den die lineare  $\text{PrCNC}_{\text{Ring}}$ -Anordnung mit dem  $\alpha$ -Proton einschließt, etwas größer als  $109^\circ 28'$  ist.

Versuchsweise bestimmten wir die Geometriefaktoren aller Protonen der beiden Konformeren durch Ausmessen einmal eines idealen Dreiding-Modells, und einmal eines derart modifizierten Modells, daß die Abweichung vom Tetraederwinkel zwischen  $2$  und  $5^\circ$  lag. Der  $\text{Pr}\cdots\text{C}_{\text{Ring}}$ -Abstand setzte sich jeweils aus den bekannten Durchschnittsabständen  $\text{N}-\text{C}_{\text{Ring}} = 1,50 \text{ \AA}$  und  $\text{C}_M-\text{N} = 1,15 \text{ \AA}$  sowie aus einem aus anderen  $\text{M}-\text{C}$ - (Isonitril)-Abständen extrapolierten  $\text{Pr}-\text{C}$ -Abstand von  $2,15 \text{ \AA}$  zusammen<sup>26)</sup>.

In Tab. 1 sind die am modifizierten Modell bestimmten Geometriefaktoren aller Protonen beider Konformeren den experimentellen paramagnetischen Verschiebungen so gegenübergestellt, daß sich unter Annahme einer direkten Proportionalität eine zwanglose Zuordnung ergibt.

Tab. 2 enthält die Werte sämtlicher insgesamt möglichen Quotienten  $G_i/G_j$  für je zwei nicht-äquivalente Protonen einer Konformation; zum Vergleich enthält die Tabelle auch die jeweils entsprechenden Quotienten aus den paramagnetischen Verschiebungen der einzelnen Protonen. Die relativen Abweichungen zwischen zugehöri-

26) 26a) L. Malatesta und F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, J. Wiley & Sons, London, New York 1969; 26b) H. M. Powell und G. W. R. Bartindale, *J. chem. Soc.* [London] **1945**, 799; 26c) R. Hulme und H. M. Powell, *J. chem. Soc.* [London] **1957**, 719; 26d) P. J. Fischer, N. E. Taylor und M. M. Harding, ebenda **1960**, 2303; 26e) F. A. Cotton, T. G. Dunne und J. S. Wood, *Inorg. Chem.* **3**, 1495 (1964); ebenda **4**, 318 (1965).

gen  $G_i/G_j$  und  $\Delta_i/\Delta_j$ -Paaren liegen nur in wenigen Fällen über 5%; insgesamt ergibt sich für die E-Form eine mittlere relative Abweichung von 3.3%, und für die A-Form von 3.5%. Die Abweichungen der mit Hilfe des idealen Dreiding-Modells bestimmten Geometriefaktoren liegen deutlich über diesen Werten.

Tab. 1. Paramagnetische Verschiebungen ( $\Delta$ ) der Cyclohexyl-Linien im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{PrCNC}_6\text{H}_{11}$  bei  $-70^\circ$ ; Zuordnung der Linien und Geometriefaktor ( $G$ ) der betreffenden Protonen

Form	Signal	$10^3 G$	$\Delta[\text{ppm}] (-70^\circ)$
E	$\delta_e$	3.49	7.55
	$\gamma_e$	4.48	10.07
	$\delta_a$	4.91	10.50
	$\gamma_a$	5.89	12.94
	$\beta_a$	12.02	26.83
	$\beta_e$	12.62	28.07
	$\alpha_a$	18.33	42.9
A	$\delta_e$	3.76	8.13
	$\delta_a$	5.23	11.37
	$\gamma_e$	5.47	12.35
	$\beta_a$	8.24	19.18
	$\beta_e$	12.88	28.54
	$\gamma_a$	13.43	31.33
	$\alpha_e$	18.33	42.9

Tab. 2. Vergleich von Verhältnissen der für bestimmte  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ -Protonen berechneten Geometriefaktoren mit den Verhältnissen der bei  $-70^\circ$  für dieselben Protonen gemessenen paramagnetischen Verschiebungen

Verhältnis	E-Form			A-Form		
	berechnet	gemessen	% Abweichung <sup>a)</sup>	berechnet	gemessen	% Abweichung <sup>a)</sup>
$\alpha/\beta_e$	1.452	1.528	-5.0	1.423	1.503	-5.3
$\alpha/\beta_a$	1.525	1.599	-4.6	2.224	2.236	-0.5
$\alpha/\gamma_e$	4.094	4.258	-3.9	3.352	3.475	-3.5
$\alpha/\gamma_a$	3.112	3.314	-6.1	1.365	1.369	-0.3
$\alpha/\delta_e$	5.246	5.684	-7.7	4.876	5.275	-7.5
$\alpha/\delta_a$	3.730	4.087	-6.3	3.505	3.772	-7.1
$\beta_e/\gamma_e$	2.819	2.786	+1.2	2.355	2.312	+1.8
$\beta_e/\gamma_a$	2.142	2.169	-1.2	0.959	0.911	+5.0
$\beta_e/\delta_e$	3.612	3.718	-2.8	3.426	3.509	-2.4
$\beta_e/\delta_a$	2.568	2.674	-3.8	2.463	2.509	-1.8
$\beta_a/\beta_e$	0.952	0.956	-0.4	0.652	0.684	-4.7
$\beta_a/\gamma_e$	2.684	2.663	+0.8	1.506	1.554	-3.1
$\beta_a/\gamma_a$	2.040	2.073	-1.6	0.614	0.612	+0.3
$\beta_a/\delta_e$	3.440	3.554	-3.2	2.292	2.359	-2.8
$\beta_a/\delta_a$	2.446	2.556	-4.3	1.675	1.687	-0.8
$\gamma_e/\delta_e$	1.281	1.335	-4.0	1.455	1.518	-4.2
$\gamma_e/\delta_a$	0.911	0.960	-5.1	1.046	1.086	-3.7
$\gamma_a/\gamma_e$	1.315	1.285	+2.3	2.455	2.538	-3.3
$\gamma_a/\delta_e$	1.686	1.715	-1.7	2.568	2.755	-6.8
$\gamma_a/\delta_a$	1.199	1.233	-2.8	3.573	3.852	-7.2
$\delta_a/\delta_e$	1.406	1.391	+1.1	1.391	1.398	-0.5

<sup>a)</sup> Bezogen auf den gemessenen Wert.

Angehts des unvermeidbaren Näherungscharakters unserer Annahmen bezüglich der Geometrie der  $\text{PrCNC}_{\text{Ring}}$ -Gruppierung darf die Übereinstimmung der berechne-

ten Quotienten  $G_i/G_j$  mit den Quotienten  $\Delta_i/\Delta_j$  als sehr befriedigend angesehen werden. Die in Tab. 2 einander gegenübergestellten Daten lassen den Schluß zu, daß tatsächlich die Bedingungen a), b) und c) voll erfüllt sind, da auch eine Abwinkelung der  $\text{PrCNC}_{\text{Ring}}$ -Achse nicht zur Interpretation unserer Befunde mit berücksichtigt werden muß.

### Freie Konformationsenergie $\Delta G$ der Ringinversion

Die Gleichgewichtskonstanten  $K_x = X_E/X_A$  der Konformer-Umwandlung  $E \rightleftharpoons A$  wurden durch exaktes Ausmessen der relativen Intensitäten der fünf Signallepaare  $\beta\text{Ea} : \beta\text{Ae}$ ,  $\gamma\text{Ee} : \gamma\text{Aa}$ ,  $\gamma\text{Ea} : \gamma\text{Ae}$ ,  $\delta\text{Ee} : \delta\text{Aa}$  und  $\delta\text{Ea} : \delta\text{Ae}$  bestimmt (vgl. auch exper. Teil). Eine optimale Auswertung der Signalfächen ist allerdings auf Grund der relativ tief liegenden Koaleszenztemperaturen (vgl. Abbild. 2d—e) sowie der unterhalb von  $-80^\circ$  stark zunehmenden Viskosität der Probenflüssigkeit auf den engen Temperaturbereich zwischen  $-65$  und  $-90^\circ$  beschränkt. In Tab. 3 sind daher nur für zwei Temperaturen ( $-70$  und  $-80^\circ$ ) die direkt erhaltenen  $K_x$ -Werte zusammen mit den aus ihnen erhältlichen freien Konformationsenergien  $\Delta G$  aufgeführt. Sämtliche Daten in Tab. 3 stellen bereits Mittelwerte über die Einzelergebnisse dar, die sich für jedes der fünf korrespondierenden Signallepaare ergaben. Die Streuung betrug dabei 2–5%.

Tab. 3. Gleichgewichtskonstante ( $K_x$ ) und freie Konformationsenergie ( $-\Delta G$ ) der Ringinversion der Verbindung  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{PrCNC}_6\text{H}_{11}$  bei  $-70^\circ$  und  $-80^\circ$

$T$	$K_x$	$-\Delta G$ [cal/Mol]
$-70^\circ$	$2.03 \pm 0.04$	$286 \pm 8$
$-80^\circ$	$2.07 \pm 0.08$	$279 \pm 15$
		Mittel: $282 \pm 12$

Vergleicht man den  $\Delta G$ -Wert von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{PrCNC}_6\text{H}_{11}$  mit den  $\Delta G$ -Werten anderer  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-X}$ -Systeme, insbesondere mit dem des freien Cyclohexylisonitrils, so fällt vor allem der relativ kleine Absolutwert des metallorganischen Cyclohexylisonitril-Komplexes auf. Mit  $\Delta G_{\text{NCPPrC}_6\text{H}_{11}} = -282$  cal/Mol ergibt sich eine noch annähernd vergleichbar niedrige freie Konformationsenergie wie für  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{X}$ -Systeme mit so wenig voluminösen, rotationssymmetrischen Substituenten wie z. B.  $\text{X} = \text{-F}$ ,  $\text{-}\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\text{C}-\overset{\ominus}{\text{S}}$  und  $\text{-C}\equiv\text{N}$ . Auch der  $\Delta G$ -Wert für das freie Cyclohexylisonitril liegt mit  $-\Delta G_{\text{NC}} = 210$  cal/Mol noch nicht erheblich weit darunter (vgl. Tab. 4).

Tab. 4.  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{X}$ -Systeme mit besonders kleinen freien Konformationsenergien  $\Delta G$

X	$-\Delta G$ (cal/Mol)	Temp.	Ref.
$\text{-}\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\overset{\ominus}{\text{C}}$	$210 \pm 13$	$-80^\circ$	24)
$\text{-C}\equiv\text{N}$	$240 \pm 3$	$-79^\circ$	24)
$\text{-F}$	$276 \pm 15$	$-86^\circ$	24)
$\text{-}\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\text{C}-\overset{\ominus}{\text{Pr}}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$	$282 \pm 12$	$-70^\circ$ bis $-80^\circ$	diese Arbeit
$\text{-}\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\text{C}-\overset{\ominus}{\text{S}}$	$284 \pm 13$	$-79^\circ$	24)
$\text{-C}\equiv\text{CH}$	$410 \pm 50$	$-80^\circ$	24)

Die ausgesprochen kleinen  $\Delta G$ -Werte der Substituenten  $-F$ ,  $-N\equiv C$  und  $-C\equiv N$  sind bereits früher mit ihrer besonders geringen Raumbanspruchung in Zusammenhang gebracht worden, wobei im Fall der beiden letzteren Substituenten auch eine merkliche Elektronendichteverlagerung vom C- bzw. N-Atom in die von ihm ausgehende Dreifachbindung hinein mit diskutiert worden ist.

Es liegt daher nahe anzunehmen, daß trotz der großen Ausdehnung sowie auch der hohen Masse des vollständigen Substituenten  $X = N\text{CPr}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  nur dessen eigentliche, aus zwei sp-hybridisierten Atomen zusammengesetzte Isocyanid-Gruppierung einen wesentlichen Einfluß auf die Höhe von  $\Delta G$  ausübt. Modellbetrachtungen zeigen in der Tat, daß hier zumindest keine nennenswerte sterisch bedingte Erhöhung der freien Enthalpie der A-Form zu erwarten ist, da selbst die Wirkungsradien ihrer zwei  $H(\gamma_a)$ -Atome nicht mit dem Wirkungsradius des nächstgelegenen Cyclopentadienyl-H-Atoms zu überlappen vermögen. Eine deutlich andere Situation dürfte indessen im Fall der Verbindung  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}^{\text{IV}}\text{OC}_6\text{H}_{11}$  vorliegen, wo wesentlich größere sterische Behinderungen der Konformer-Umwandlung zu erwarten, und tatsächlich auch andersartige experimentelle Befunde erhalten worden sind<sup>16</sup>.

Herrn Prof. F. Baumgärtner danken wir für die Unterstützung der Arbeit; große Verdienste erwarb sich Herr E. Dornberger um die Darstellung der Komplexe und Herr cand. phys. N. Schmidt um die Auswertung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Der Datenverarbeitungszentrale des Kernforschungszentrums Karlsruhe sei für die Zusammenarbeit beim Anschluß des Spektrometers an den Computer sowie bei der Erarbeitung der für die Spektrometer-Steuerung und Spektrenauswertung nötigen Programme herzlich gedankt.

## Beschreibung der Versuche

*Triscyclopentadienyl-(cyclohexylisonitril)-praseodym(III)*,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{PrCNC}_6\text{H}_{11}$ : Alle Handhabungen müssen unter Inertgasatmosphäre (Argon) vorgenommen, die Lösungsmittel über Kalium getrocknet und jeweils frisch destilliert werden. Die Ausgangsverbindung Praseodymtriscyclopentadienyl wurde nach der üblichen Methode<sup>27</sup> durch Umsetzung von wasserfreiem  $\text{PrCl}_3$  mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{K}$  und anschließende Extraktion, in diesem Fall mit Benzol, gewonnen. 1.00 g  $\text{Pr}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  (2.97 mMol) wurden sodann in 100 ccm Benzol gelöst und mit 330 mg Cyclohexylisonitril (3.02 mMol) (Fa. Fluka, Reinheit 98%) versetzt. Nach 16 stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand zweimal mit wenig Pentan gewaschen und danach i. Hochvak. gut getrocknet. Ausb. 1.20 g (91%) hellgrüne Kristalle des Komplexes  $\text{Cp}_3\text{PrCNC}_6\text{H}_{11}$ .

$\text{PrC}_{22}\text{H}_{26}\text{N}$  (444.9) Ber. C 59.33 H 5.88 Gef. C 58.93 H 5.72

Das IR-Spektrum wurde am KBr-Preßling mit einem Spektrometer Typ IR-7 von Beckman-Instr. aufgenommen.

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Alle Spektren wurden bei 90 MHz an einem Bruker-Spektrospin-Gerät Typ HFX-90/60, versehen mit einer Bruker-Temperiereinheit, aufgenommen. Die Genauigkeit der Temperaturmessung, wie üblich mit Methanol- bzw. Äthylenglykol-Eichproben vorgenommen, wird auf  $\pm 2^\circ$  geschätzt. Als Lösungsmittel diente Toluol- $d_8$  (99% D, Merck), dessen Phenyllinie den internen Standard bildete. Die Konzentration des Komplexes im Lösungsmittel betrug ca. 30 mg/ccm (ca. 0.07 mMol). Als diamagnetische Bezugswerte  $\delta_{\text{dia}}$  zur Errechnung der paramagnetischen Verschiebungen wurden die chemischen Ver-

<sup>27</sup> J. M. Birmingham und G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. **78**, 42 (1956).

schiebungen der entsprechenden Protonen des freien Liganden  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$  verwendet, soweit sie aus dessen Spektrum abzulesen sind. In  $\text{CCl}_4$ -Lösung erhielten wir, relativ zu internem  $\text{C}_6\text{H}_6$ :  $\alpha$ -Proton 3.70 ppm;  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Protonen 5.70 ppm. Die Annahme eines gemeinsamen Wertes für diese drei verschiedenen Protonensorten, sowie die Vernachlässigung einer möglichen Temperaturabhängigkeit der  $\delta_{\text{dia}}$ -Werte fallen angesichts der stets viel größeren  $\delta_{\text{para}}$ -Werte hier nicht ins Gewicht.

Die Aufnahme und Auswertung der Spektren erfolgte über einen direkten Computer-Anschluß (AEG-Telefunken TR-86A) im on-line-Betrieb<sup>28)</sup>. Die Spektren, für deren Aufnahme 2048 Kanäle zur Verfügung standen, wurden 10–20 mal summiert. Durch ein Assembler-Rechenprogramm<sup>29)</sup> wurden sodann die Frequenzen der Signalmaxima und nach Abziehen der Nulllinie die relativen Intensitäten erhalten.

<sup>28)</sup> G. Gagel, H. Herbstreith und K. Rietzschel, *Atompraxis* **15** (5), Direct Information 1/69 (1969).

<sup>29)</sup> Von der Datenverarbeitungszentrale des Kernforschungszentrums Karlsruhe zur Verfügung gestellt.

[452/70]