

Preliminary communication

Spektroskopische Untersuchungen in der Festkörperchemie. V. ¹³C-KMR-Kontaktverschiebungen paramagnetischer Metallocene

P.K. BURKERT, H.P. FRITZ, F.H. KÖHLER und H. RUPP

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 30. Juli 1970)

Die ¹³C-KMR-Spektroskopie an organischen Molekülen hat in den letzten Jahren weite Verbreitung gefunden. Vereinzelt fand die Methode auch in der Chemie diamagnetischer Übergangsmetallcyclopentadienyle und -carbonyle^{2,3} Eingang. Hingegen ist unseres Wissens bisher kein Beispiel einer ¹³C-KMR-Messung an paramagnetischen Metallorganyle bekannt geworden⁴.

Solche Untersuchungen waren jedoch zur Erhellung der elektronischen Verhältnisse in paramagnetischen Bis(*η*⁵-cyclopentadienyl)-Komplexen besonders wünschenswert. Wir haben daher mit einem Varian VF 16 Spektrometer bei einer Arbeitsfrequenz von 7300 kHz die Festkörper-¹³C-KMR-Spektren der in Tabelle 1 erwähnten Verbindungen aufgenommen. Es findet sich in reproduzierbaren Versuchen eine breite Absorption, welche nach hohem bzw. tiefem Feld verschoben ist.

TABELLE 1

Verbindung	Verschiebung ^{a,b,c} in ppm	ungepaarte Elektronen
(C ₅ H ₅) ₂ V	+ 660	3
(C ₅ H ₅) ₂ Cr	+ 440	2
(C ₅ H ₅) ₂ Co	- 440	1
(C ₅ H ₅) ₂ Ni	- 1300	2

^arelativ ext. ¹³C₆H₆. ^bMessfehler ≈ ± 10%. ^cunkorrigiert bzgl. der Probensuzzeptibilität, die aber nach Vergleichsmessungen das ¹³C-Signal nur innerhalb unserer Messgenauigkeit verschiebt.

Diese Ergebnisse erfordern eine Überprüfung der bisherigen Modellvorstellungen⁵⁻⁷ der Verteilung der ungepaarten Spindichte auf das Kohlenstoffgerüst paramagnetischer Metallkomplexe, insbesondere der Metallocene.

Die von uns gefundenen ¹³C-Verschiebungen, die auf eine negative Spindichte auf dem Kohlenstoffskelett von Vanadocen und Chromocen hinweisen, lassen sich nicht mit

*IV, Mitteilung siehe Ref. 1.

dem postulierten Vorherrschen einer " σ -Delokalisierung"⁶ in diesen Molekülen in Einklang bringen.

Um zur Klärung des komplexen Sachverhalts beitragen zu können, werden die Messungen fortgeführt und Überlegungen zu einer Variation des Levy—Orgel-Modells⁸ angestellt.

LITERATUR

- 1 P.K. Burkert und H.P. Fritz, *Naturforschung*, im Erscheinen.
- 2 P.C. Lauterbur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1846.
- 3 P.C. Lauterbur und R.B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3266.
- 4 ¹³C-KMR Untersuchungen an paramagnetischen Cyanometallaten: (a) M. Shporer, G. Ron, A. Loewenstein und G. Navon, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 358; (b) D.G. Davies und R.J. Kurland, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 388; an Kohlepräparaten: (c) J. Conrad, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. B*, 266 (1968) 975.
- 5 H.J. Keller, *NMR-Untersuchungen an Komplexverbindungen (in NMR Grundlagen und Fortschritte, Vol. II)*, Verlag Springer, Berlin, 1970.
- 6 M.F. Rettig und R.S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3432.
- 7 R. Prins, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 4804.
- 8 D.A. Levy und L.E. Orgel, *Mol. Phys.*, 3 (1961) 583.

J. Organometal. Chem., 24 (1970) C59–C60