

## Spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen VI\*. EPR-Spektren von $(C_5H_5)_2Rh$ und $(C_5H_5)_2Ir$

Von Komplexen des Typs  $(C_5H_5)_2M$  sind EPR-Untersuchungen bisher nur für Vanadin und Mangan bekannt, wobei die vom  $^{51}V$ -Kern verursachte Hyperfeinstruktur, der Nullfeldaufspaltungsparameter<sup>2,3</sup>  $D$ , sowie die Extremwerte des  $g$ -Faktors für das Dicyclopentadienylmangan bestimmt werden konnten<sup>4</sup>. Wegen der größeren Aufspaltungen der Zentralmetallniveaus bei den Elementen der zweiten und dritten Übergangsmetallreihe, darf man für Komplexe des erwähnten Typs mit einer Gesamtspinzahl von  $S = 1/2$  auch in polykristalliner Form EPR-Spektren erwarten. Bei der Reduktion der schon länger bekannten Dicyclopentadienyl-Kationen des Rhodiums und Iridiums wurden kürzlich Produkte erhalten<sup>5</sup>, die als neutrale Dicyclopentadienylmetall(II)-Komplexe identifiziert wurden. Über die Ergebnisse von EPR-Messungen an diesen Verbindungen soll im folgenden berichtet werden.

### Ergebnisse und Diskussion

Die von beiden Komplexen in polykristalliner Form bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs beobachteten intensiven EPR-Spektren sind in Fig. 1 dargestellt.

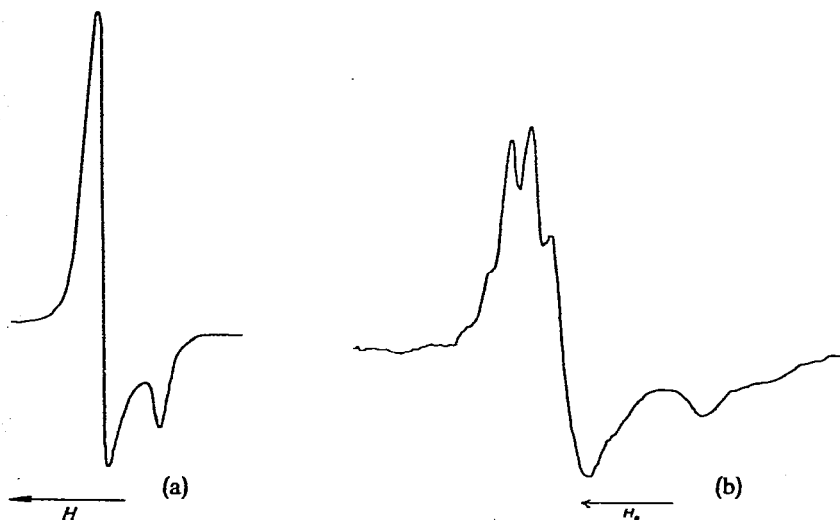


Fig. 1. (a) EPR-Spektrum des polykristallinen Dicyclopentadienylrhodium(II). (b) EPR-Spektrum des polykristallinen Dicyclopentadienyliridium(II).

Werden beide Substanzen mit dem diamagnetischen, dimeren Komplex verdünnt untersucht, so beobachtet man für die Iridium-Verbindung eine zusätzliche, von den magnetisch aktiven Iridiumkernen  $^{191}Ir$  und  $^{193}Ir$  verursachte Hyperfeinaufspaltung (Fig. 1b), die in Spektren sehr konzentrierter Proben, wegen des starken Austausches

\* Für V. Mitteilung siehe Ref. 1.

zwischen den paramagnetischen Zentren verschwindet. Der entsprechende Rhodium(II)-Komplex zeigte dagegen unabhängig von der Konzentration jeweils die gleiche Linienform mit verschiedener Intensität.

Eine Abschätzung der Stabilität der beiden Verbindungen bei höherer Temperatur ergibt sich aus den Intensitäten der EPR-Spektren nach verschiedenen langen Aufwärmperioden. Läßt man den Kühlfinger 30 sec ohne flüssigen Stickstoff, so nimmt die Intensität des Spektrums und parallel damit der Anteil des paramagnetischen Komplexes in der Probe um etwa die Hälfte ab. Nach einer weiteren Minute ist weniger als ein Viertel des ursprünglichen Komplexes am Kühlfinger erhalten. Die Absorption wird dann wesentlich breiter und unsymmetrisch. Eine Messung etwa bei Raumtemperatur, aus der vor allem die Relaxationszeit abgeschätzt werden könnte, ist deswegen ausgeschlossen.

(a) *Dicyclopentadienylrhodium(II)*. Die beobachtete geringe Linienbreite im EPR-Spektrum des neutralen Rhodium(II)-Komplexes bestätigt zunächst die Erwartung, daß die Relaxationszeit beim Übergang vom  $\text{Co}^{2+}$ - zum  $\text{Rh}^{2+}$ -Ion wesentlich vergrößert wird. Die Ursache dafür ist hauptsächlich in der verstärkten Kristallfeldaufspaltung zu suchen. Sicher besetzt—wie weiter unten ausgeführt werden soll—das ungepaarte Elektron keine bahnentartete Molekülbahnfunktion, so daß wesentlich längere Relaxationszeiten zu erwarten sind.

Unter Berücksichtigung der erwiesenen axialen Symmetrie des Moleküls kann aus der geringen Linienbreite im Spektrum auf nur ein ungepaartes Elektron pro Molekül geschlossen werden. Ein Komplex mit einer Gesamtspinzahl von  $S > 1/2$  dürfte unter den gegebenen experimentellen Bedingungen kein vergleichbares EPR-Spektrum liefern, vielmehr würden als Folge der Nullfeldaufspaltung mehrere stark anisotrope Linien resultieren, die jedoch nur in Einkristallen beobachtet werden können.

Das in Fig. 1a dargestellte EPR-Spektrum ist typisch für einen polykristallinen Komplex mit zwei Extremwerten des  $g$ -Tensors. Nach den üblichen Methoden<sup>6</sup> lassen sie sich zu  $g_{\parallel} = 2.033$  und  $g_{\perp} = 2.003$  ermitteln. Eine Hyperfeinstrukturaufspaltung durch das Rhodiumisotop  $^{103}\text{Rh}$  wurde auch in diamagnetischer Verdünnung nicht beobachtet. Somit ist die axiale Symmetrie des Komplexmoleküls eindeutig erwiesen. In diesem Zusammenhang ist von besonderem Interesse, daß etwa für das "isostere" Bis(hexamethylbenzol)-eisen(I)-Kation mit einem ungepaarten, nach der Edelgaskonfiguration formal überzähligen Elektron, eine starke Jahn-Teller-Verzerrung gefunden wurde<sup>7</sup>, die sich in der Existenz dreier Extremwerte des  $g$ -Faktors äußert. Das Elektron wird nach den vorliegenden Ergebnissen in Komplexen der ersten Übergangsmetallreihe in Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen<sup>8</sup> eine Molekülbahnfunktion der Symmetrie  $e_{2u}$  besetzen.

Ähnliches Verhalten sollte man allerdings auch vom Dicyclopentadienylkobalt(II) erwarten, das eine ganz ähnliche Struktur besitzt und wegen seines entarteten Grundzustands EPR-Messungen nicht zugänglich ist. Tatsächlich weisen die NMR-Spektren des paramagnetischen, substituierten Bis(methylcyclopentadienyl)kobalt(II) auf eine nicht mehr parallele Stellung der zwei Cyclopentadienylringe hin<sup>9</sup>.

Im Gegensatz dazu muß bei den "isosteren" Komplexen der zweiten Übergangsmetallreihe eine lockernde Bahnfunktion der Symmetrie  $a_{1g}$  oder  $a_{2u}$  energetisch tiefer liegen als die oben erwähnten bahnentarteten Funktionen. Das geht sowohl aus der Relaxationszeit—entsprechende Verbindungen der ersten Übergangsmetall-

Reihe zeigen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs noch keine EPR-Spektren—als auch aus der axialen Symmetrie des Rhodium(II)-Komplexes hervor. Die geringe Hyperfeinaufspaltung spricht zudem für einen starken  $d_{z^2}$ - oder  $p_z$ -Anteil, bzw. einen sehr geringen  $4s$ -Beitrag zu der Molekülbahnfunktion, die das ungepaarte Elektron aufnimmt. Auch die geringe Anisotropie der  $g$ -Faktoren ist mit einem entarteten Grundzustand kaum zu erklären.

Ein Vergleich mit den EPR-Spektren der einzigen bisher bekannten paramagnetischen Rhodium(II)-Verbindung, Bis(maleodinitrildithiolato)rhodium(II), zeigt, wie empfindlich die  $g$ -Faktoren auf Symmetrie und Besetzung der untersten magnetisch wesentlichen, teilweise besetzten Bahnfunktionen reagieren<sup>10,11</sup> und unterstützt damit die getroffene Zuordnung.

(b) *Dicyclopentadienyliridium(II)*. Bis auf die bei Verdünnung des paramagnetischen Komplexes beobachtete geringe Aufspaltung der intensiven  $g_{\perp}$ -Absorption ergeben sich für den Iridium-Komplex ganz ähnliche Verhältnisse. Die von den Iridiumkernen <sup>191</sup>Ir sowie <sup>193</sup>Ir verursachte Hfs-Aufspaltung kann wegen des etwa gleich großen magnetischen Moments der beiden Isotope nicht weiter aufgelöst werden. Da nur die  $g_{\perp}$  entsprechende Absorption eine Strukturierung zeigt, scheint  $A_{\parallel}$  kleiner zu sein als  $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , während für  $A_{\perp} = 5.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  gemessen wird.

Die  $g$ -Faktoren ergeben sich aus den Spektren der polykristallinen Probe zu  $g_{\parallel} = 2.033$  bzw.  $g_{\perp} = 2.001$ .

Aus den gemessenen EPR-Parametern des Iridium-Komplexes folgt eine ganz ähnliche Besetzung der obersten Molekülbahnfunktionen, wie sie für das Dicyclopentadienylrhodium gefunden wurde. Wie aus der relativ kleinen Hyperfeinaufspaltung durch die Iridiumkerne hervorgeht, besitzt die Molekülbahnfunktion, die das ungepaarte Elektron aufnimmt, nur einen geringen  $s$ -Anteil. Es kommen demnach nur eine Funktion der Symmetrie  $a_{2u}$  sowie eine lockernde Kombination von  $5d_{z^2}$ - und  $6s$ -Metallbahnfunktionen in Frage. Man kann annehmen, daß die Reihenfolge der Energien der verschiedenen Molekülbahnfunktionen beim Übergang zur zweiten Übergangsmetallreihe vertauscht wird. Dabei legt die leicht erfolgende Dimerisierung der Komplexe unter Bildung einer C-C-Bindung zweier verschiedener Cyclopentadienyl-Ringe die Vermutung nahe, daß sich das ungepaarte Elektron hauptsächlich in einer auf die Liganden lokalisierten Molekülbahnfunktion der Symmetrie  $a_{2u}$  aufhält.

#### Dank

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER, auf dessen Anregung diese Arbeit durchgeführt wurde, sind wir für die Überlassung des EPR-Spektrographen sowie für die wertvolle Unterstützung mit Institutsmitteln sehr dankbar. Herrn W. DOLLACKER sei für seine Hilfe bei der Durchführung der Messungen herzlich gedankt.

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen  
Hochschule München (Deutschland)*

H. J. KELLER  
H. WAWERSIK

1 H. F. FRITZ, H. J. KELLER UND K. E. SCHWARZHANS, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 105.

2 H. M. MCCONNELL, W. W. PORTERFIELD UND R. E. ROBERTSON, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 442.

3 H. H. DEARMAN, W. W. PORTERFIELD UND H. M. MCCONNELL, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 696.

- 4 J. VOITLÄNDER UND E. SCHIMITSCHEK, *Z. Elektrochem.*, 61 (1957) 941.
- 5 E. O. FISCHER UND H. WAWERSIK, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 559.
- 6 R. H. SANDS, *Phys. Rev.*, 99 (1955) 1222.
- 7 H. BRINTZINGER, G. PALMER UND R. H. SANDS, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 623.
- 8 J. P. DAHL UND C. J. BALLHAUSEN; *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-Fys. Medd.*, (1961) (5) 33.
- 9 K. E. SCHWARZHANS, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- 10 E. BILLIG, S. I. SHUPACK, J. H. WATERS, R. WILLIAMS UND H. B. GRAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 926.
- 11 A. H. MAKI, N. EDELSTEIN, A. DAVISON UND R. H. HOLM, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4580.

Eingegangen den 3. August 1966

*J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 185–188