

Preliminary communication

FERROCENDERIVATE

**LXV*. ^{57}Fe -KERNRESONANZSPEKTROSKOPIE VON
FERROCENDERIVATEN***

ERNST HASLINGER, WOLFGANG ROBIEN, KARL SCHLÖGL* und
WALTER WEISSENSTEINER

*Institut für Organische Chemie der Universität Wien, A-1090 Wien, Währingerstr. 38
(Österreich)*

(Eingegangen den 13. Juli 1981)

Summary

^{57}Fe NMR spectra of 20 ferrocene derivatives with natural abundance of ^{57}Fe have been recorded by the conventional pulse Fourier transform technique using ferrocene as internal standard for the chemical shifts. Shift contributions of the substituents are discussed qualitatively.

Die Beobachtung von Kernresonanzsignalen des Kerns ^{57}Fe wird sowohl durch das kleine gyromagnetische Verhältnis dieses Kerns als auch durch die geringe natürliche Häufigkeit ($\sim 2.2\%$) dieses Nuklids sowie seine lange Spin-Gitter-Relaxationszeit erschwert. Die wenigen bisher bekannten Daten zeigen, dass NMR-Untersuchungen von ^{57}Fe Einblick in die Bindungsverhältnisse um das Eisenatom liefern können [2]. Eine solche Information ist für Strukturuntersuchungen an diamagnetischen Organoeisen-Komplexen und zum Verständnis der Rolle des Eisens in biologisch wirksamen Eisenverbindungen von Interesse.

Die wenigen, zu diesem Thema bisher erschienenen Arbeiten beschreiben entweder die indirekte Messung der ^{57}Fe -Resonanzfrequenz an angereichertem Material [3] oder die direkte Beobachtung von ^{57}Fe -Signalen mit Hilfe einer geeigneten steady-state-Pulstechnik [4].

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über ^{57}Fe -NMR-Spektren von Ferrocenderivaten mit natürlicher Häufigkeit an ^{57}Fe , die bei 8.1 MHz mit der konventionellen Fourier-Transform-Aufnahmetechnik erhalten wurden, wobei

*LXIV. Mitt. siehe Ref. 1.

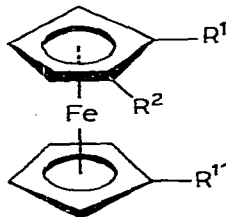
vor allem der Einfluss von Substituenten auf die chemische Verschiebung von Eisen studiert werden sollte.

Material und Methoden

Die Synthesen der in Tab. 1 angeführten Ferrocenderivate erfolgte nach beschriebenen Verfahren [5].

TABELLE 1

^{57}Fe -NMR-SPEKTREN VON FERROCENDERIVATEN (Chemische Verschiebungen in ppm gegen Ferrocen; CDCl_3)



Verbindung Nr.	R ¹	R ^{1'}	R ²	δ (ppm)
1	H	H	H	0.0 ^a
2	C ₂ H ₅	H	H	35.5
3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	69.1
4	CH=CH ₂	H	H	165.7
5	C \equiv CH	H	H	142.1
6	C \equiv N	H	H	121.1
7	C ₆ H ₅	H	H	188.2
8	COCH ₃	H	H	234.2 ^a
9	COCH ₃	COCH ₃	H	437.2 ^a
10	CHO	H	H	232.5
11	CHO	H	CHO	400.4
12	COOCH ₃	H	H	194.7
13	COOCH ₃	COOCH ₃	H	379.9
14	CO-t-Bu	CO(t-Butyl)	H	526.1
15	CH ₂ OH	H	H	-1.2
16	CH(OH)CH ₃	H	H	7.0
17	CH ₂ OH	H	CHO	267.4
18	CH ₂ O-Ferrocenyl	H	H	2.6
19	CH ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	0.5
20	-COCH ₂ CH ₂ -	-	H	148.2
Fe(CO) ₅	-	-	-	-1542.8

^a In Ref. 4c sind die ^{57}Fe -NMR-Spektren von 1, 8 und 9 mit chemischen Verschiebungen von +1535.2, +1756.1 und +1986.4 in THF (1, 8) bzw. CH_2Cl_2 (9) gegenüber $\text{Fe}(\text{CO})_5$ angegeben. Für Benzoylferrocen beträgt nach Ref. 4c die chem. Verschiebung in THF +1808.1 ppm.

Die Spektren wurden mit einem WM 250-Kernresonanzspektrometer der Firma Bruker bei 8.1 MHz in 1.0–1.5-molarer Lösung in CDCl_3 in Röhren mit 15 mm Durchmesser bei 298 ± 1 K aufgenommen, wobei Ferrocen (0.8 molar) als innerer Standard diente (vgl. Fig. 1). Die Deuteriumresonanz des Lösungsmittels wurde als internes Feld-Frequenz-Locksinal verwendet. Typische Parameter: PW 40 μs (ca. 40°); AQ 2.05 s; SW 4–8 kHz; NS 20000–40000; digitale Auflösung: 0.48/Hz Datenpunkt. Die Protonen wurden breitbandentkoppelt. Die chem. Verschiebungen (siehe Tab. 1 und Fig. 1) sind

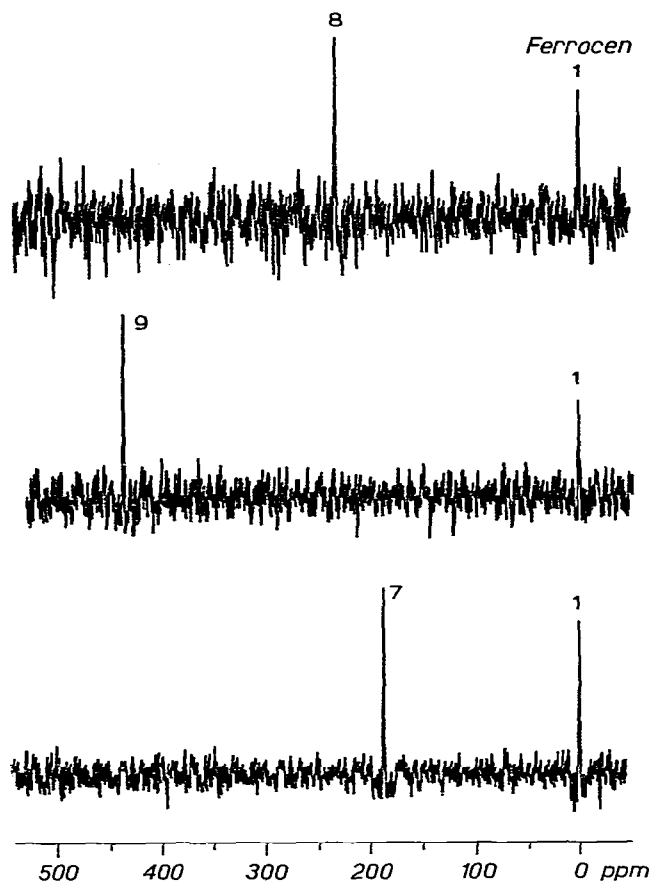


Fig. 1. ^{57}Fe -NMR-Spektren von Monoacetyl-, 1,1'-Diacetyl- und Phenyl-ferrocen (8, 9 und 7) in CDCl_3 .

relativ zu Ferrocen (δ 0.0 ppm) angegeben; Genauigkeit: ± 2.5 ppm. Die Lage des Ferrocensignals erwies sich in einem weiten Bereich als konzentrationsunabhängig.

Ergebnisse und Diskussion

Die chemischen Verschiebungen der vermessenen mono- und disubstituierten Ferrocene sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Figur 1 zeigt drei typische Spektren mit den scharfen ^{57}Fe -Signalen.

Substituenten mit sp^3 -hybridisiertem α -C-Atom haben nur geringen Einfluss auf die chemische Verschiebung wobei Ethylferrocen (2) mit 35.5 ppm den höchsten Wert zeigt. Im 1,1'-disubstituierten Ferrocen 3 ist dieser Einfluss annähernd additiv. Elektronegative Elemente in β -Position der Seitenkette (vgl. 15, 16, 18 oder 19) haben den entgegengesetzten Effekt, wirken also beschirmend.

Substituenten mit sp^2 - oder sp -hybridisiertem α -C-Atom, wie 4, 5, 6 und 7 oder die Acylderivate 8–14 bewirken hingegen, offenbar durch Konjugation mit dem Ferrocenrest, eine deutliche Verschiebung zu höherer Frequenz, wobei Dreifachbindungen (vgl. 5 und 6) schwächer wirksam sind. Erweiterung der

Konjugation vergrössert die Verschiebung, wie beim Vergleich von Vinylferrocen (4) mit Phenylferrocen (7) (mit 165 gegen 188 ppm) deutlich wird. Elektronegative Substituenten in β -Stellung zeigen gleichfalls den schon oben erwähnten beschirmenden Effekt; dies zeigt ein Vergleich von Acetylferrocen (8) mit Ferrocencarbonsäuremethylester (12) (mit 234 gegen 194 ppm). Die bisher höchste chemische Verschiebung fanden wir im 1,1'-Bis-pivaloyl-ferrocen (14) mit 526 ppm.

Schliesslich sollte das überbrückte Keton 20 ein geeignetes Modell sein, um den Einfluss der Konjugation und der freien Drehbarkeit auf die ^{57}Fe -Verschiebung zu untersuchen, da ja in 20 sowohl eine koplanare Anordnung der C=O Gruppe als auch eine Drehung der Fünfringe verhindert ist.

Im Vergleich mit dem strukturell verwandten Acetylferrocen (8), in dem jedoch die erwähnten Behinderungen nicht vorliegen, zeigt 20 eine deutliche Verschiebung zu höherem Feld (148 gegen 234 ppm); offensichtlich verursachen die genannten Effekte eine Beschirmung.

Der grosse Bereich der ^{57}Fe -Verschiebung in den bisher gemessenen Ferrocenderivaten zeigt die Empfindlichkeit dieses Parameters gegen kleinere strukturelle Veränderungen und Metall-Ligand-Wechselwirkungen. Für eine detaillierte Interpretation der Ergebnisse sind weitere Untersuchungen geplant.

Dank. Frau Ch. Keckeis danken wir herzlich für die Darstellung der Ferrocenderivate. Dem österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sind wir für die grosszügige Förderung im Rahmen des Projektes 4009 zu grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 K. Schlögl und W. Weissensteiner, *Synthesis*, im Druck.
- 2 R. Garth Kidd, *Nuclear Shielding of the Transition Metals*, in G.A. Webb (Ed.), *Annular Reports on NMR Spectroscopy*, 10A, 1, Academic Press, London 1980.
- 3 (a) A.A. Kordize, P.V. Petrovskii, S.P. Gubin und E.I. Fedin, *J. Organometal. Chem.*, 93 (1975) C26; (b) A.A. Kordize, P.V. Petrovskii, S.P. Gubin, E.I. Fedin, A.I. Lutsenko, I.P. Amitin und P.O. Okulevich, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1975) 1675.
- 4 (a) A. Schwenk, *J. Magn. Res.*, 5 (1971) 376; (b) W. Sahn und A. Schwenk, *Z. Naturf. A*, 29 (1974) 1763; (c) T. Jenny, W. v. Philipsborn, J. Kronenbitter und A. Schwenk, *J. Organometal. Chem.*, 205 (1981) 211.
- 5 Siehe u.a. D.E. Bublitz und K.L. Rinehart, Jr., *Org. Reactions*, 17 (1969) 1; K. Schlögl und H. Falk, in F. Korte (Ed.), *Methodicum Chemicum, Ferrocene*, Vol. 8, S. 433. Thieme, Stuttgart, 1974 und Academic Press, New York, 1976.