

Preliminary communication

KMR-SPEKTROSKOPIE AN PARAMAGNETISCHEN KOMPLEXEN

V*. ¹³C-PULS-FOURIER-TRANSFORM-KMR-SPEKTREN VON FERRICENIUM-KATIONEN

FRANK H. KÖHLER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)
(Eingegangen den 24. Oktober 1973)

Die ersten ¹³C-KMR-Messungen an paramagnetischen Metallocenen im Festzustand [1] hatten den Weg für eine weitere Lösung der Struktur sowie der Spinübertragungsmechanismen in diesen Molekülen gewiesen. Den Versuchen hafteten jedoch entscheidende Mängel an: Geringe Empfindlichkeit und damit grosser Substanzbedarf, ausserordentlich breite Signale und damit geringe Auflösung, schliesslich eine schlechte Vergleichsmöglichkeit mit einem diamagnetischen Standard sowie mit den ¹H-KMR-Lösungsspektren dieser Verbindungen. Die Aufnahme eines reproduzierbaren Signals für festes Ferricenium-Hexafluorophosphat ist uns nicht gelungen, während die Unterscheidung verschiedener Signale für substituierte Ferricenium-Kationen nicht zu erhoffen war.

Hier kann die Puls-Fourier-Transform-Spektroskopie Abhilfe schaffen, vorausgesetzt, die ¹³C-Kernrelaxationszeiten liegen günstig. In ersten orientierenden Versuchen konnten Signale für Vanadocen, Chromocen, Kobaltocen und Nickelocen in Benzollösung erhalten werden [2].

Um die Leistungsfähigkeit der Methode weiter zu erproben und um die Deutung der anomalen Temperaturabhängigkeit der entsprechenden paramagnetischen ¹H-KMR-Verschiebungen [3] zu sichern, wurden die ¹³C-PFT-KMR-Lösungsspektren von (*h*⁵-RC₅H₄)₂Fe⁺PF₆⁻, R = H (I), CH₃ (II), C₂H₅ (III), C₄H₉ (IV) in Aceton aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefasst. Die Verschiebungen wurden relativ zum Lösungsmittel gemessen und relativ TMS umgerechnet; ein negatives Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach niederem Feld. Die Zuordnung der Signale orientiert sich an Fig. 1. Sie ergibt sich weitgehend aus der Lage und Intensität der Absorptionen. Lediglich die Unterscheidung von C-2/5 und C-3/4 muss offen bleiben. Aus der Aufspaltung der Ring-C-Atomsignale geht hervor, dass substituierte

* Für IV. Mitteilung vgl. Ref. 3.

TABELLE 1

¹³C-KMR-VERSCHIEBUNGEN VON FERRICENIUM-HEXAFLUOROPHOSPHATEN IN ACETONLÖSUNG
Temperatur 28 °C, Genauigkeit 0.5–1.0 ppm.

Verbindung	δ(C-1)	δ(C-2/5); δ(C-3/4)	δ(C-α)	δ(C-β)
(I) (C ₂ H ₅) ₂ Fe ⁺ PF ₆ ⁻		-314.5		
(II) (CH ₃ C ₅ H ₄) ₂ Fe ⁺ PF ₆ ⁻	-415.0	-263.0	+10.1	
(III) (C ₂ H ₅ C ₅ H ₄) ₂ Fe ⁺ PF ₆ ⁻	-402.5	-259.8	+0.5	+9.2
(IV) (C ₄ H ₉ C ₅ H ₄) ₂ Fe ⁺ PF ₆ ⁻	-414.0	-233.6; -250.6	-16.3	+3.9

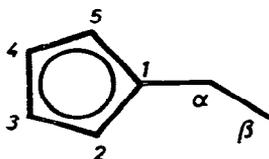


Fig. 1.

Aufspaltung der Ring-C-Atomsignale geht hervor, dass substituierte Ferricenium-Kationen in Lösung verzerrt sein müssen. In diesem Fall errechnen sich für C-1, C-2/5 und C-3/4 verschiedene geometrischen Faktoren $G = (3 \cos^2 \theta - 1)/r^3$, die zu unterschiedlichen dipolaren Verschiebungen führen*. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass die nicht lineare Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Ring-¹H-KMR-Verschiebungen, wie gefordert [3] auf zwei nicht aufgelöste Signale mit verschiedenen Temperaturkoeffizienten zurückzuführen ist.

Beim Vergleich der ¹³C-KMR-Daten von (II) und (III) mit (IV) stellt sich die Frage: Warum findet man nur für (IV) alle drei zu fordernden Ring-C-Atomsignale? Möglicherweise ist nur die t-Butylgruppe gross genug, um die Symmetrie der Moleküle so stark zu stören, dass C-2/5 und C-3/4 zwei getrennte Signale ergeben. Andererseits zeigt sich rechnerisch, dass auch für (II) und (III) die Differenz der reinen Pseudokontaktverschiebungen für C-1, C-2/5 und C-3/4 von vergleichbarer Grössenordnung sein und damit drei Signale gefunden werden sollten.

Zur Klärung dieser Widersprüche werden die Untersuchungen fortgeführt. Insbesondere wird erwartet, dass eine nichtlineare Temperaturabhängigkeit des C-2/5 und C-3/4-Signals von (II) und (III) auf eine zufällige Koinzidenz dieser Signale hinweist.

Literatur

- 1 P.K. Burkert, H.P. Fritz, F.H. Köhler und H. Rupp, J. Organometal. Chem., 24 (1970) C59.
- 2 F.H. Köhler, Abstr. XIth European Congr. Molec. Spectrosc., Tallinn, 1973.
- 3 F.H. Köhler, J. Organometal. Chem., im Druck

*Erläuterung siehe Ref. 3.