

KMR-SPEKTROSKOPIE AN PARAMAGNETISCHEN KOMPLEXEN

VII*. ^{13}C -MULTIPLSETTSPEKTREN VON METALLOCELENEN

FRANK H. KÖHLER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (B.R.D.)
(Eingegangen den 28. November 1974)

Summary

The ^{13}C Pulse Fourier Transform NMR spectra of selected phenyl- and ethyl-substituted metallocenes ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}$ and Ni) have been recorded. Appropriate instrumental conditions to resolve the multiplet structure of such spectra are demonstrated as well as the possible improvement of the resolution by calculation. Unresolved ^{13}C multiplets are due to an exceeding line width of the ^1H or/and ^{13}C signals. Resolved multiplet spectra lead to an expected simple peak assignment and show the trend of ^{13}C signal shifts and line widths in alkyl substituents. It is shown that for paramagnetic compounds not only selective proton decoupling but also selective off-resonance experiments can be used to ascertain formerly ambiguous assignments of ^{13}C and ^1H resonances. An example for partially resolved ^{13}C multiplet spectra is given and it is shown that care should be taken when using line widths for peak assignment.

Zusammenfassung

Es wurden die ^{13}C -PFT-KMR-Spektren ausgewählter phenyl- und äthylsubstituierter Metallocene ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}$ und Ni) aufgenommen. Geeignete instrumentelle Bedingungen zur Auflösung der Multipllettstruktur solcher Spektren sowie eine mögliche rechnerische Verbesserung der Auflösung werden demonstriert. Unaufgelöste ^{13}C -Multiplletts werden auf eine zu grosse Halbwertsbreite der ^1H - oder /und ^{13}C -Signale zurückgeführt. Die aufgelösten Multipllettspektren führen zu einer erwarteten einfachen Signalzuordnung und zeigen den Gang der ^{13}C -Signalverschiebungen und -halbwertsbreiten in Alkylsubstituenten. Es wird gezeigt, dass für paramagnetische Verbindungen nicht nur selektive Protonenentkopplung sondern auch selektive off-resonance-Experimente benutzt werden können, um bisher zweifelhaft Zuordnungen von ^{13}C - und ^1H -Resonanzen ab-

* Für VL Mitteilung vgl. Ref. 3.

zusichern. Für teilweise aufgelöste ^{13}C -Multiplettspektren wird ein Beispiel gegeben und gezeigt, dass Vorsicht geboten ist, wenn Halbwertsbreiten zur Signalzuordnung herangezogen werden.

Einleitung

Die Aufklärung von Struktur und Reaktionen paramagnetischer Komplexe hat einen grossen Aufschwung genommen, seit es gelungen ist, die KMR-Spektroskopie dafür einzusetzen [1]. Bis vor kurzer Zeit befasste sich die Mehrzahl der Arbeiten mit ^1H -KMR-Untersuchungen. Eine Schwierigkeit dieser Untersuchungen besteht häufig in der Zuordnung der KMR-Signale zu den einzelnen Protonen der Verbindung. Die Schwierigkeiten erwachsen vor allem, (a) weil auf Grund sehr verschiedener Kernspinrelaxationszeiten eine geschlossene Integration der KMR-Signale verfälscht wird, (b) weil bei unbekanntem Elektronenspinlokalisierungsmechanismus eine Voraussage von Vorzeichen und Ausmass der Verschiebungen als Zuordnungsargument nicht zuverlässig ist und (c) weil bis auf einige Ausnahmen die grosse Signalbreite die Beobachtung von ^1H - ^1H -Kopplungskonstanten verhindert. Arbeitsaufwendiger Ausweg aus dieser Situation war bisher die systematische Substitution fraglicher Protonen durch andere Gruppen.

Zuerst hat uns das unbefriedigende Verständnis der Elektronenspinlokalisierung in Metallocenen dazu geführt, Fortschritte in der ^{13}C -Spektroskopie zu suchen [2]. Inzwischen konnte die Überlegenheit der ^{13}C -Spektroskopie auf Grund der grösseren Signalvielfalt gezeigt werden [3]. Das Interesse richtet sich nunmehr auf die Multipletstruktur weiter aufgelöster ^{13}C -Spektren paramagnetischer Verbindungen und ihre Anwendung zur Signalzuordnung.

Ergebnisse und Diskussion

I. Aufnahmebedingungen für ^{13}C -PFT-KMR-Spektren

Die Untersuchung der Kernspinrelaxationszeiten T_1 und T_2 zeigen, dass für paramagnetische Metallocene die Anregung der ^{13}C -Atome sehr rasch abklingt und breite Signale erwartet werden müssen [3]. Da man in der Fourier-Transform-Technik (sie ist wünschenswert wegen der geringen ^{13}C -Spinkonzentration) die Abklingkurven angeregter Kernspins aufnimmt, muss der schnellen Relaxation durch kurze Datensammelzeiten Rechnung getragen werden. Ernst und Anderson haben gezeigt [4], dass kurze Sammelzeiten mit schlechterer digitaler Auflösung erkauft werden. Im Falle paramagnetischer Metallocene wiegt jedoch dieser Nachteil wegen der grossen Signalhalbhwertsbreiten und -verschiebungen nicht so schwer. Nach eigenen Erfahrungen ist für die meisten Metallocene eine Auflösung von etwa ± 1 bzw. ± 2 ppm (etwa ± 23 bzw. ± 45 Hz bei 21.14 kG) ausreichend zur Bestimmung der Hyperfeinwechselwirkungskonstanten. Diese Auflösung ergibt sich, wenn in einen spektralen Bereich von 25 kHz 2^{11} bzw. 2^{10} Datenpunkte gelegt werden. Ausser Fig. 1 sind alle ^{13}C -Spektren unter den genannten Bedingungen aufgenommen worden.

Gelingt es, in den ^{13}C -Spektren paramagnetischer Komplexe die ^{13}C - ^1H -Kopplungen aufzulösen, und gilt es, $J(\text{CH})$ für z.B. aromatische und Alkyl-C-

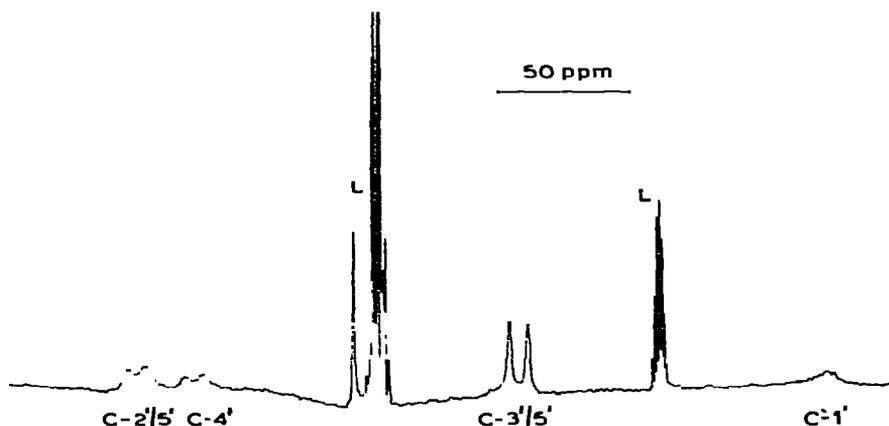


Fig. 1. ^{13}C -PFT-KMR-Spektrum von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{Co}$. Ausschnitt der Phenylsignale. L = Lösungsmittel (Toluol- d_8). Temperatur 355 K.

Atome zu unterscheiden, so muss die digitale Auflösung verbessert werden. Ein Beispiel findet sich in Fig. 1 mit dem Ausschnitt der Phenyl- ^{13}C -Resonanzen von Bis(h^5 -1,3-diphenylcyclopentadienyl)kobalt*. Erwartungsgemäss ist $J(\text{CH}) 156 \pm 5$ Hz (und $J(\text{CH}) 122 \pm 5$ Hz für C_2H_5 in der Bisäthylverbindung) gegenüber diamagnetischen Analoga unverändert. An den ^{13}C - ^2H -Kopplungen des Toluol- d_8 lässt sich ablesen, dass die Halbwertsbreite diamagnetischer Lösungsmittel nicht stark beeinflusst wird [6]. Die grössere digitale Genauigkeit (etwa ± 5 Hz bei 50 μs Sammelzeit und 2^{12} Datenpunkten) ist allerdings mit erheblich grösserem Zeitaufwand verbunden; die reine Aufnahmezeit des Spektrums in Fig. 1 betrug etwa 12 h, die der fünf Spektren in Fig. 5 und 6 nur etwa 45 min.

In der Regel leistet schon die qualitative Ermittlung der ^{13}C -Multipllettstruktur wertvolle Zuordnungshilfe. Bei schlecht aufgelösten Spektren mit gutem Signal/Rauschverhältnis kann man die Multipllettstruktur rechnerisch sichtbar machen [7]. Die Anwendung des Verfahrens soll am Quartett der β -C-Resonanz von Bis(h^5 -äthylcyclopentadienyl)chrom in Fig. 2 gezeigt werden. Multipliziert

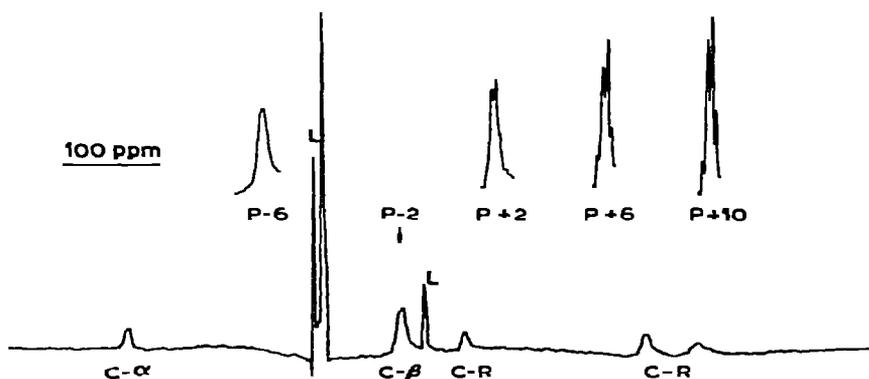


Fig. 2. ^{13}C -PFT-KMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Cr}$. L = Lösungsmittel (Toluol- d_8). Temperatur 385 K. P = Rechnungen zur Linienverschmälerung (vgl. Text).

* Die phenylierten Metallocene werden demnächst beschrieben [5].

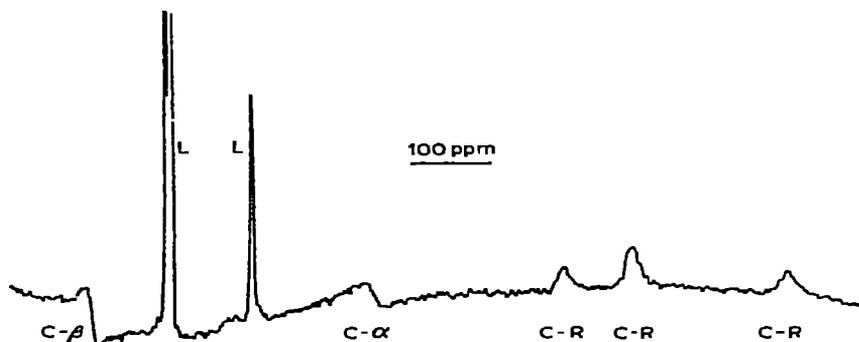


Fig. 3. ^{13}C -PFT-KMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{V}$. L = Lösungsmittel (Toluol- d_8). Temperatur 301 K. Die Signale von C- α und C- β sind an der linken Begrenzung des Spektrums gespiegelt.

man das Interferogramm Punkt für Punkt mit einer Funktion $y_i = x_i \exp(iP/n)$, wo $i = 0, 1, 2, \dots, n-1$, mit zunehmender Konstante P , so tritt die Multipllettstruktur (auf Kosten des Signal/Rauschverhältnisses) besser hervor. Für grosse P muss gelegentlich ein Optimum mit einer zusätzlichen trapezoidalen Korrektur [8] gesucht werden.

II. Unaufgelöste Multipllettstruktur

Die ersten ^{13}C -PFT-KMR-Spektren der unsubstituierten Metallocene [9] zeigten keine Multipllettstruktur. Spätere Versuche bei hoher Temperatur sowie Rechnungen zur Linienverschmälerung brachten keine Verbesserung. Dieser Fall kann sowohl für Ring- als auch für Seitenketten-C-Atome auftreten wie in Fig. 3 an Bis(h^5 -äthylcyclopentadienyl)vanadin ersichtlich wird. Für die fehlende Multipllettstruktur lassen sich bisher folgende Ursachen ermitteln:

- Die Halbwertsbreite $\Delta^{\text{exp}}(^{13}\text{C})$ ist zu gross, $\Delta^{\text{exp}}(^1\text{H})$ ist ausreichend schmal. Dieser Fall liegt in Kobaltocen vor, bei 387 K beträgt $\Delta^{\text{exp}}(^{13}\text{C}) = 640$ Hz und $\Delta^{\text{exp}}(^1\text{H}) = 140$ Hz*.
- $\Delta^{\text{exp}}(^{13}\text{C})$ ist ausreichend schmal, $\Delta^{\text{exp}}(^1\text{H})$ ist zu gross. Ein Beispiel dafür ist Chromocen, bei 375 K beträgt $\Delta^{\text{exp}}(^{13}\text{C}) = 170$ Hz und $\Delta^{\text{exp}}(^1\text{H}) = 930$ Hz.
- $\Delta^{\text{exp}}(^{13}\text{C})$ und $\Delta^{\text{exp}}(^1\text{H})$ sind zu gross wie z.B. in alkylierten Vanadocenen (vgl. Fig. 3).

III. Aufgelöste Multipllettstruktur

Kobaltocene sind besonders geeignet, den Informationsgehalt aufgelöster ^{13}C -Spektren paramagnetischer Metallocene zu prüfen. So muss das Spektrum von Bis(h^5 -äthylcyclopentadienyl)kobalt in Fig. 4 dem analogen Vanadinderivat in Fig. 3 gegenübergestellt werden. Die Ring-C-Atomsignale zeigen erwartungsgemäss keine Multipllettstruktur. Sie können ausser dem C-Atom, welches den Alkylrest trägt, mit den Ergebnissen dieser Mitteilung nicht genau zugeordnet werden. Ähnlich klar wie für diamagnetische Verbindungen ist das Bild jedoch für den Alkylrest:

* Wie man sich leicht an Hand simulierter Spektren überzeugen kann liegt die Grenze der Beobachtbarkeit für ein Dublett mit $J(\text{CH}) = 175$ Hz bei $\Delta^{\text{exp}} = 300$ Hz.

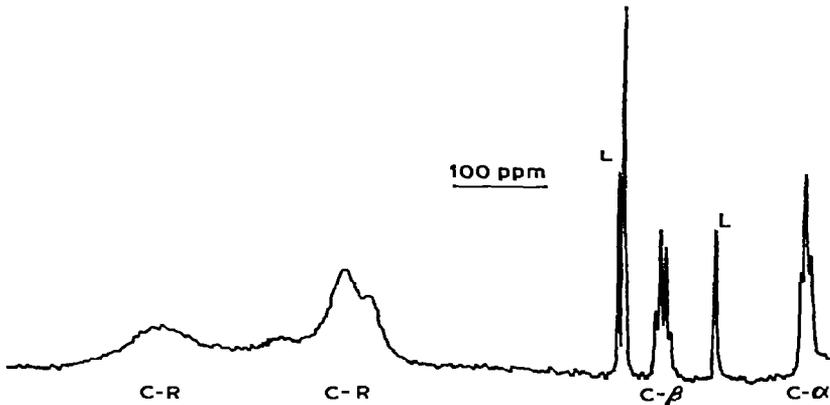


Fig. 4. ^{13}C -PFT-KMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Co}$. L = Lösungsmittel (Toluol- d_8), Temperatur 372 K.

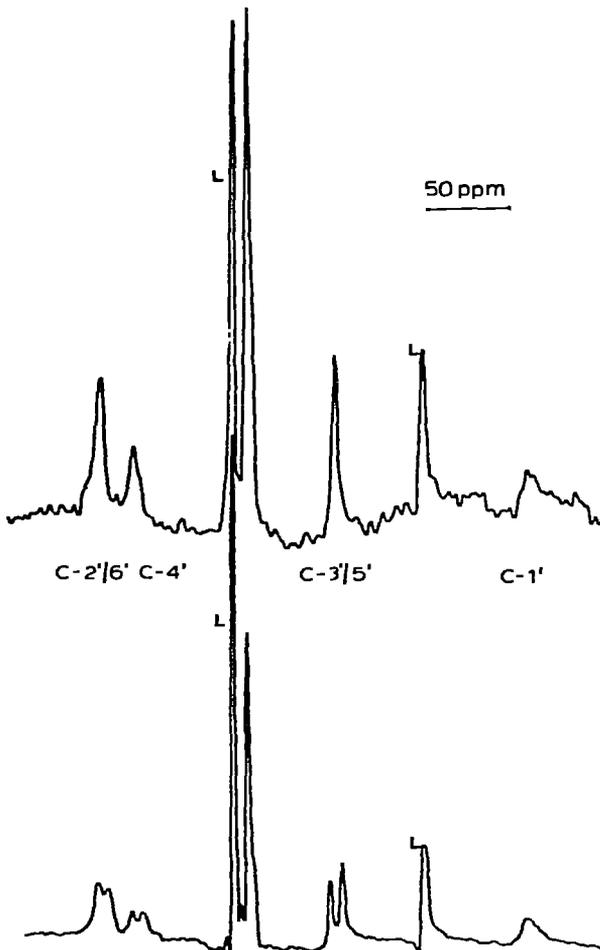


Fig. 5. ^{13}C -PFT-KMR-Spektrum von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{Co}$, Ausschnitt der Phenylsignale. Oben ^1H -breitbandentkoppelt, unten ohne Entkopplung. L = Lösungsmittel (Toluol- d_8), Temperatur 355 K.

(a) Das Multiplett bestimmt das C- α - bzw. C- β -Signal.

(b) Mit der Entfernung vom Fünfring nimmt der Betrag von $\delta(^{13}\text{C})$ ab (σ -Delokalisierung).

(c) Mit sinkender Verschiebung und wachsender Entfernung vom paramagnetischen Zentrum sinkt in Alkylsubstituenten die Halbwertsbreite eines ^{13}C -Signals (vgl. Ref. 3).

Auch in Fällen aufgelöster ^{13}C -Multiplettstruktur können Zuordnungszweifel aufkommen. Das zeigt die Gegenüberstellung von ^1H -entkoppeltem und voll gekoppeltem ^{13}C -Spektrum von Bis(h^5 -1,3-diphenylcyclopentadienyl)kobalt in Fig. 5. C-1' wird hier sofort erkannt, weil das ^{13}C -Signal nicht aufspaltet. Über C-4' fällt vermittelt der relativen Intensitäten, für die restlichen C-Atome vermit-

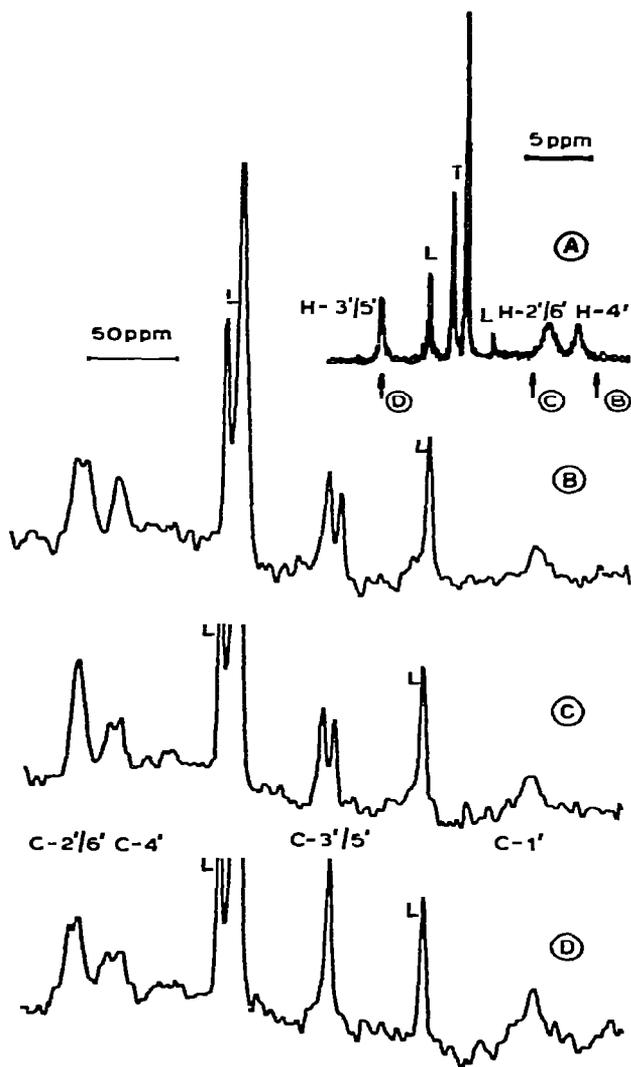


Fig. 6. A. ^1H -CW-NMR-Spektrum; die Pfeile bezeichnen die Lage der Entkopplungsfrequenz für Spektren B, C und D. B, C, D, selektive Entkopplung und selektive off-resonance-Entkopplung im ^{13}C -PFT-NMR-Spektrum von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{Co}$. T = Temperaturstandard, L und Temperatur wie in Fig. 5.

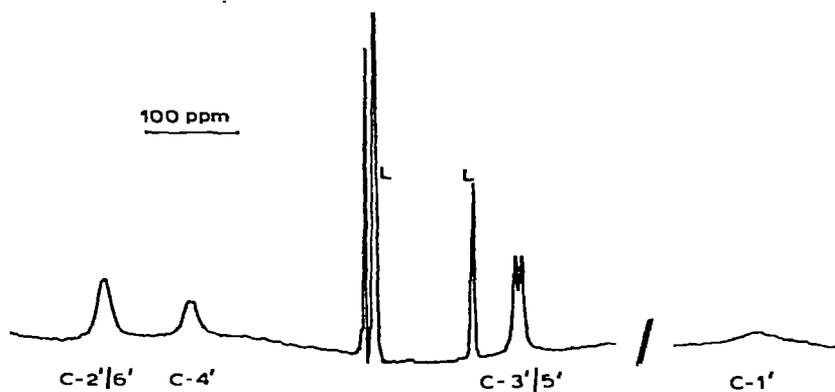


Fig. 7. ^{13}C -PFT-KMR-Spektrum von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{Ni}$. Ausschnitt der Phenylsignale. L = Lösungsmittel (Toluol- d_8), Temperatur 374 K.

tels der Verschiebungsvorzeichen eine Vorentscheidung. Bei der Zuordnung der Phenyl- ^{13}C -Signale diamagnetischer Verbindungen hilft $^2J(\text{CH})$ weiter. Diese Kopplung wird für paramagnetische Komplexe jedoch nicht aufgelöst. Stattdessen kann im Gegensatz zu diamagnetischen Verbindungen eine selektive Phenylprotonenentkopplung versucht werden, weil die Phenyl- ^1H -Signale sehr unterschiedliche Verschiebungen zeigen. Das Ergebnis dieser Entkopplungsversuche zeigt Fig. 6. Aus der wechselseitigen Zugehörigkeit von ^{13}C - und ^1H -Signalen folgt deren genaue Zuordnung.

Für die selektive Entkopplung der ^{13}C -Signale paramagnetischer Verbindungen ergeben sich Besonderheiten. Liegt die Entkopplungsfrequenz ν_2 in der Nähe von ^1H -Resonanzen (off resonance), so sinkt bekanntlich [10] der beobachtbare Betrag von $J'(\text{CH})$ mit abnehmender Differenz $\nu_2 - \nu(^1\text{H})$. Wegen der grossen Verschiebungsdifferenzen der ^1H -Signale paramagnetischer Verbindungen sind die jeweiligen $J'(\text{CH})$ sehr verschieden; im Verein mit den grösseren Halbwertsbreiten werden so selektive off-resonance-Experimente möglich. Das wird in Fig. 6B und 6C sichtbar, wo ν_2 jeweils deutlich neben der ^1H -Resonanz liegt. Andererseits ist für INDOR-Experimente erhöhte Sorgfalt nötig.

IV. Teilaufgelöste Multipllettstruktur

Diese ist bei substituierten paramagnetischen Metallocenen die häufigste Erscheinung. Ein typisches Beispiel ist Bis(h^5 -1,3-diphenylcyclopentadienyl)-nickel in Fig. 7. Mit den Erfahrungen aus Abschnitt III ist auch hier eine eindeutige Zuordnung möglich. Nicht immer sind jedoch die Intensitätsverhältnisse so klar ersichtlich. Dann ist bei der Zuordnung vermittels der Halbwertsbreiten Vorsicht geboten. Δ^{exp} wird durch die Fermi-Kontakt (Δ^{con}) sowie die dipolare Linienverbreiterung (Δ^{dip}) bestimmt, wobei für frei bewegliche Substituenten $\Delta^{\text{con}} > \Delta^{\text{dip}}$ ist [3]. Aus diesem Grunde muss Δ^{exp} nicht monoton mit der Entfernung des untersuchten Kerns vom paramagnetischen Zentrum abnehmen. Das wird in Fig. 7 deutlich, wo $\Delta^{\text{exp}}(\text{C-4}') > \Delta^{\text{exp}}(\text{C-3'/5}')$ ist.

Schlussfolgerung

Ein grosser Vorteil der ^{13}C - gegenüber der ^1H -KMR-Spektroskopie an para-

magnetischen Komplexen ist die mögliche Ermittlung der Multiplettstruktur. Aufnahme-technisch bringt sie geringere Nachteile als bei diamagnetischen Verbindungen, weil die Signal/Rausch-Minderung nur durch Multiplettaufspaltung erfolgt; der Overhauser-Effekt wirkt ohnehin nicht [6]. Für die Signalzuordnung kann auf diese Weise umfangreiche präparative Arbeit erspart werden. Das zusätzliche Hilfsmittel der selektiven Entkopplung ist für paramagnetische Verbindungen im Schnellverfahren möglich, weil sich off-resonance-Experimente sehr einfach selektiv gestalten lassen. So gesicherte Zuordnungen öffnen einen Weg für ein detaillierteres Studium der Signalhalbweitsbreiten.

Dank

Herrn Prof. Dr. H.P. Fritz danke ich für die Unterstützung der Arbeiten mit Institutsmitteln, Herrn Dr. G. Matsubayashi für die Aufnahme des Protonenspektrums in Fig. 6A.

Literatur

- 1 H.M. McConnell und C.A. Holm, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 314.
- 2 P.K. Burkert, H.P. Fritz, F.H. Köhler und H. Rupp, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C59.
- 3 F.H. Köhler, *Z. Naturforsch. B*, 29 (1974) 708.
- 4 R.R. Ernst und W.A. Anderson, *Rev. Sci. Instr.*, 37 (1966) 93.
- 5 F.H. Köhler und G. Matsubayashi, in Vorbereitung.
- 6 O.A. Gansow, A.R. Burke und G.N. La Mar, *Chem. Commun.*, (1972) 456.
- 7 R.R. Ernst, *Advan. Magn. Res.*, 2 (1966) 1.
- 8 T.C. Farrar und E. Becker, *Pulse and Fourier Transform NMR*, Academic Press, New York, 1971, Kap. 53.
- 9 F.H. Köhler, *Abstr. XIth European Congr. Molecular Spectroscopy*, Tallinn, 1973.
- 10 R.R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 3845.