

KMR-SPEKTROSKOPIE AN PARAMAGNETISCHEN KOMPLEXEN

IV*. ¹H-KMR-SPEKTREN VON FERRICENIUM-KATIONEN BEI VARIERTER TEMPERATUR

F.H. KÖHLER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)
 (Eingegangen den 3. August 1973)

Summary

The ¹H NMR spectra of some ferricenium hexafluorophosphates (h^5 - RC_5H_4)₂Fe⁺PF₆⁻, R = H(I), CH₃(II), C₂H₅(III), C₄H₉(IV), have been recorded between -60 and +60°C. This led to an assignment of the side chain α- and β-protons of (III) which is in contrast to earlier results. The ring proton signal of (I) obeys the Curie-law whereas (II)–(IV) show non-linearity in the shift vs. 1/T plots. These results and the different line-widths for (I) and (II)–(IV) are attributed to a splitting of the ring proton signal in the case of (II)–(IV). It is concluded that neither pure Fermi contact interaction nor pure dipolar interaction causes the paramagnetic shifts of the substituted ferricenium cations.

Zusammenfassung

Bei Temperaturen von -60 bis +60°C wurden die ¹H-KMR-Spektren von Ferricenium-Hexafluorophosphaten (h^5 - RC_5H_4)₂Fe⁺PF₆⁻ R = H(I), CH₃(II), C₂H₅(III), C₄H₉(IV), aufgenommen. Sie führten zu einer Zuordnung der α- und β-Alkylprotonen von (III), die früheren Arbeiten entgegengesetzt ist. Die Temperaturabhängigkeit der Ringprotonensignale von (I) folgt dem Curie-Gesetz, für (II)–(IV) ist sie bei Auftragung der Verschiebung gegen 1/T nicht linear. Daraus und aus den unterschiedlichen Linienbreiten für (I) sowie (II)–(IV) wird geschlossen, dass die Ringprotonen von (II)–(IV) eine Signalaufspaltung ergeben. Die Beobachtungen zeigen, dass die paramagnetischen Verschiebungen substituierter Ferricenium-Kationen weder auf reine Fermi-Kontakt, noch auf reine dipolare Wechselwirkung zurückgeführt werden können.

* Als I, II, III dieser Reihe zählen Ref. 11,12,13.

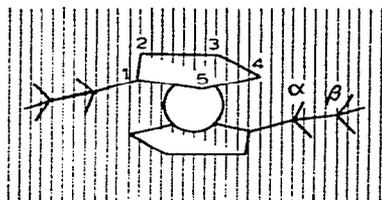


Fig. 1. Molekülmodell des 1,1'-Diäthylferricenium-Kations.

Einleitung

Ferricenium-Kationen, ein Molekülmodell der 1,1'-Diäthylverbindung zeigt Fig. 1., sind seit längerer Zeit Gegenstand von Untersuchungen zu Struktur und elektronischen Wechselwirkungen, ohne dass ausreichende Klarheit über die Eigenschaften dieser Verbindungsgruppe herrscht. Die Informationen lieferten bisher besonders EPR-Spektren [1 - 5], KMR-Spektren [6] sowie Röntgendaten [7,8]. Aus den EPR-Ergebnissen geht hervor, dass entgegen früheren Folgerungen [6] eine ausgeprägte g -Faktorenanisotropie vorliegt, wenn auch über deren genaues Ausmass Uneinigkeit herrscht. Die stark anisotropen g -Faktoren führten Prins [2] dazu, die KMR-Ergebnisse aus Ref. 6. in seine Überlegungen einzubeziehen: Die ^1H -KMR-Verschiebungen sollten nicht reine Fermi-Kontakt-Wechselwirkung, sondern ausschliesslich dipolare Wechselwirkung zur Ursache haben. Die dipolare Verschiebung errechnet sich nach Gl. 1, die von Jesson [9] näher erläutert wurde. Daraus geht hervor, dass für eine

$$\frac{\Delta H}{H} = - \frac{\beta^2 S(S+1)}{9kT} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{\gamma^3} \right) (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \quad (1)$$

deutliche dipolare Verschiebung nicht nur eine ausreichende g -Faktorenanisotropie, sondern auch ein nicht zu kleiner geometrischer Faktor $(3 \cos^2 \theta - 1)/r^3$ Voraussetzung ist. Dieser Faktor ergibt sich aus der Länge r des Vektors vom Metallzentrum zum jeweiligen untersuchten Ligandenatom sowie dem Winkel θ , den dieser Vektor mit der magnetischen Achse des Moleküls einschliesst. Zur Deutung der ^1H -KMR-Ergebnisse von $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^+$ als ausschliesslich dipolar musste Prins einen Metall-Ring-Abstand von 1.93 Å annehmen. Die Röntgenanalyse [7], ergab jedoch 1.65 Å.

Um dieses Problem zu klären, wurde die Temperaturabhängigkeit der ^1H -KMR-Spektren von Ferricenium-Hexafluorophosphat (I) sowie den 1,1'-Dimethyl- (II), 1,1'-Diäthyl- (III) und 1,1'-Di-*t*-butyl-Analogen (IV) untersucht. Die ringsubstituierten Verbindungen sollten zugleich den Einfluss der Verzerrung des Moleküls [8] auf die Ringprotonensignale zeigen.

Ergebnisse

Unter den zur Verfügung stehenden Ferricenium-Salzen wurden die Hexafluorophosphate gewählt; sie lassen sich isolieren und zeigen ausreichende

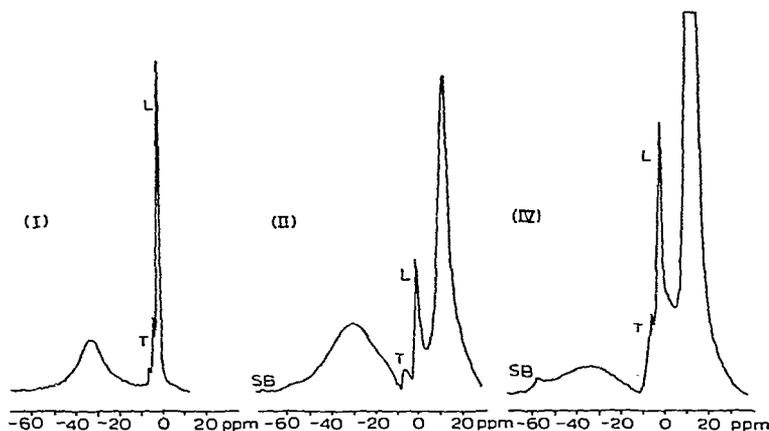


Fig. 2. ^1H -KMR-Spektren von (I) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+\text{PF}_6^-$, (II) $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}^+\text{PF}_6^-$, (IV) $(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}^+\text{PF}_6^-$ in Aceton- d_6 bei 26°C . L = Lösungsmittel, T = CH_3OH als Temperaturstandard, SB = Seitenbande.

Lösungseigenschaften. Anders als bei der Darstellung im Messröhrchen durch Oxidation von Ferrocen mit Jod in Aceton [6] erhält man damit definierte, vom Austausch Ferrocen \rightleftharpoons Ferricenium unabhängige Lösungen. Von diesen Lösungen wurden ^1H -KMR-Spektren erhalten wie sie Fig. 2 zeigt. Intensitäten, Richtung und Ausmass der Verschiebung ergeben zweifelsfrei: Das breite Signal bei tiefem Feld ist den Ringprotonen, das schmale bei höherem Feld den Alkylprotonen zuzuordnen.

Weniger klar ist das Spektrum der äthylsubstituierten Verbindung (Fig. 3). Bei Raumtemperatur geben sich die α - und β -Protonen des Alkylrestes nur durch eine Schulter des Signals bei hohen Feld zu erkennen, bei wenig niedrigerer Temperatur erhält man nur noch ein Signal. (III) bietet jedoch den Vorteil, dass die übliche Linienverschmälerung mit steigender Temperatur unterstützt wird von der wachsenden Verschiebungsdifferenz der α - und β -Alkyl-

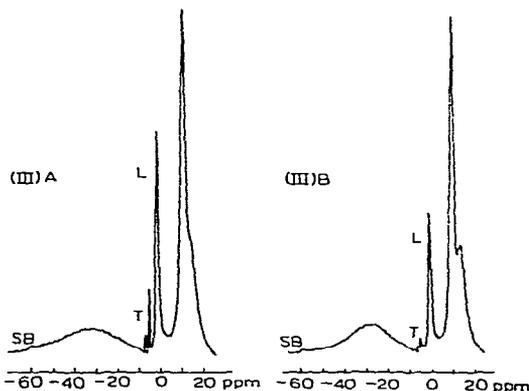


Fig. 3. ^1H -KMR-Spektren von (III) $(\eta^5\text{-C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}^+\text{PF}_6^-$ in Aceton- d_6 . A bei 26°C , B bei 61°C . L, T, SB siehe Fig. 2.

protonensignale. Fritz, Keller und Schwarzhan ordneten das Signal bei höherem Feld den α -Protonen, das bei niedrigerem Feld den β -Protonen zu [6]. Die Signalintensitäten legen jedoch eine umgekehrte Zuordnung nahe. Indessen ist auf die Integrale nicht getrennter, paramagnetisch verbreiteter Signale wenig Verlass. Eine Entscheidung lässt sich mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der fraglichen Verschiebungen treffen. In Fig. 4 sind die paramagnetischen Verschiebungen gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Ein Vergleich der Alkylprotonenkurven (II), (III) und (IV) in Fig. 4 ergibt, dass die β -Protonen stärker verschoben sind als die α -Protonen. Diese überraschende Tatsache soll in einer späteren Mitteilung erläutert werden.

Die Temperaturabhängigkeit der ^1H -KMR-Spektren ist für unsubstituiertes und substituierte Ferricenium-Kationen deutlich verschieden. Wenn, wie in diesem Falle, die Verschiebungen relativ zum Lösungsmittelsignal gemessen und relativ zu TMS berechnet werden, dann muss nach dem Curie-Gesetz für $T = 0$ die extrapolierte Temperaturkurve die Ordinate beim Verschiebungswert einer analogen diamagnetischen Verbindung schneiden. Innerhalb der Fehlergrenzen ergibt sich in Fig. 4 (I) der Wert für Ferrocen. Damit zeigt (I) exaktes Curie-Verhalten. Hingegen ist die Temperaturabhängigkeit der Ringprotonensignale für die substituierten Verbindungen nicht linear (vgl. Fig. 4 (II)–(IV)).

Ähnlich abgestufte Eigenschaften finden sich in den Linienbreiten der Signale wieder. Die Ringprotonensignale sind für die substituierten Verbindungen wesentlich breiter als für unsubstituiertes Ferricenium-Kation. In Fig. 5 ist

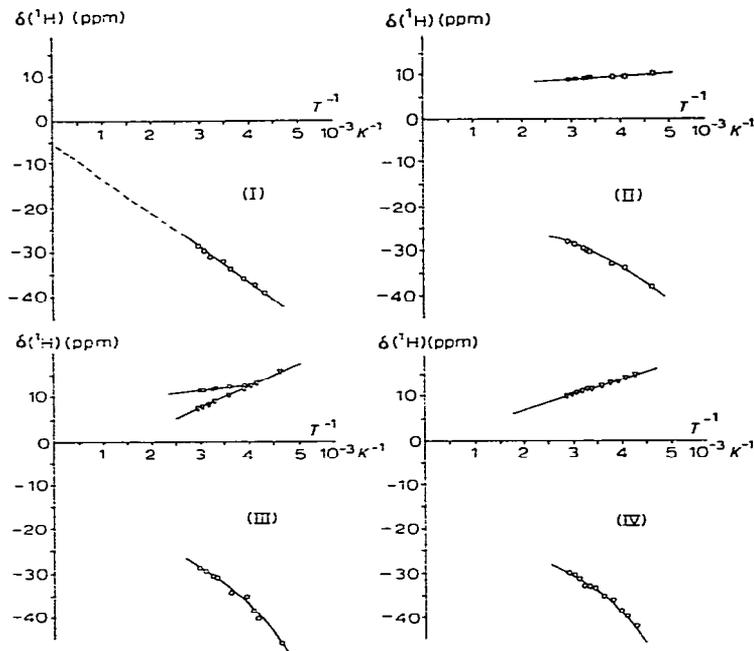


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit der ^1H -KMR-Verschiebungen von (I) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+\text{PF}_6^-$, (II) $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}^+\text{PF}_6^-$, (III) $(\eta^5\text{-C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}^+\text{PF}_6^-$, (IV) $(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}^+\text{PF}_6^-$. \circ Ringprotonen, \square α -Alkylprotonen, ∇ β -Alkylprotonen.

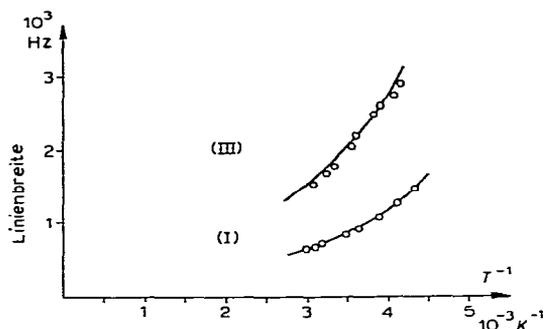


Fig. 5. Linienbreite des Ringprotonensignals in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur. (I) $(h^5-C_5H_5)_2Fe^+PF_6^-$, (III) $(h^5-C_2H_5C_5H_4)_2Fe^+PF_6^-$.

die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite an zwei Beispielen dargestellt. Die Werte von (II) und (IV) sind denen von (III) vergleichbar.

Diskussion

Verwendet man den gefundenen Metall—Ring-Abstand von 1.65 Å zur rechnerischen Bestimmung der dipolaren 1H -KMR-Signalverschiebung von $(h^5-C_5H_5)_2Fe^+$, so ergibt sich ein kleiner geometrischer Faktor ($\sim -10^{-3} \text{ Å}^{-3}$). Damit wird die Deutung der Verschiebung als rein dipolar [2] hinfällig. Bedenkt man weiter die Unsicherheit der verwendeten Molekülparameter, dann darf es selbst bei grosser g -Faktorenanisotropie nicht überraschen, wenn der dipolare Verschiebungsanteil gegen Null geht. Das unsubstituierte Ferricenium-Kation ist demnach zum Nachweis dipolarer Wechselwirkung ungeeignet.

Anders liegen die Verhältnisse für substituierte Ferricenium-Kationen. Für $(h^5-CH_3C_5H_4)_2Fe^+J_3^-$ wurde unlängst gefunden, dass die Ringe schwach gegeneinander geneigt sind [8]. Man darf erwarten, dass dann auch in Lösung für die Atomabstände gilt: $Fe-C_1 \neq Fe-C_{3,4} \neq Fe-C_{2,5}$ und $Fe-H_{3,4} \neq Fe-H_{2,5}$. Die Folge davon sind unterschiedliche geometrische Faktoren für $H_{3,4}$ und $H_{2,5}$, die sich in einer Aufspaltung des Ringprotonensignals zeigen sollten. Zwar ist bereits das Signals von (I) sehr breit, dennoch war zu hoffen, dass ähnlich wie bei den zwei Alkylprotonensignalen im Äthylderivat die Variation der Temperatur eine Aufspaltung sichtbar machen würde. Stattdessen zeigt sich ein nicht lineares Temperaturverhalten eines einzigen Signals.

Die sprunghafte Vergrösserung der Linienbreite bei Substitution (vgl. Fig. 5) legt jedoch nahe, dass es sich um zwei breite, sich überlappende Ringprotonensignale handelt. Es ist zu erwarten, dass diese beiden Signale eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit ihrer Verschiebung zeigen. Im Falle unzureichender Auflösung sollte folglich eine nicht lineare Temperaturabhängigkeit der Verschiebung einer breiten Absorption auftreten. Genau dieses Verhalten wird beobachtet.

Es muss erwähnt werden, dass die beobachteten Linienbreiten auch durch eine bei Substitution verstärkte Aufspaltung des quasientarteten Grundzustandes erklärt werden kann [6]. Nichtlineares Temperaturverhalten ist ausserdem denkbar, wenn zwei Molekülformen mit verschiedener g -Faktoren-

anisotropie im Gleichgewicht vorliegen, wobei die Grundzustände energetisch wenig verschieden sind [10]. Es soll hier jedoch der Deutung mittels Signalaufspaltung der Vorzug gegeben werden. Demnach liegt entgegen bisherigen Überlegungen bei substituierten Ferricenium-Kationen weder reine dipolare Wechselwirkung noch reine Fermi-Kontakt-Wechselwirkung vor. Ein deutlicherer Nachweis wird von der ^{13}C -KMR-Spektroskopie erwartet, über die demnächst an dieser Stelle berichtet werden soll.

Experimentelles

Die Ferricenium-Hexafluorophosphate wurden durch Oxidation der Ferrocene mit Salpetersäure und Fällern mit PF_6^- -Ionen dargestellt. Zur Aufnahme der KMR-Spektren wurden unter Inertgasatmosphäre bei Raumtemperatur gesättigte Lösungen in Aceton- d_6 hergestellt. Für Tieftemperaturmessungen wurden diese Proben um 20 Vol.% verdünnt. Die Probenröhrchen waren für Hochtemperaturmessungen mit einem speziellen Druckverschluss versehen.

Die KMR-Spektren wurden mit einem Jeol C 60 HL Spektrometer mit der Temperaturregeleinheit JES-VT-3 B aufgenommen. In die Probenröhrchen eingeführte Kapillaren mit Methylalkohol oder Äthylenglycol dienten zur Temperaturmessung.

Dank

Herrn Prof. H.P. Fritz möchte ich für die Unterstützung mit Institutsmitteln herzlich danken.

Literatur

- 1 R. Prins und F.J. Reinders, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4929.
- 2 R. Prins, *Mol. Phys.*, 5 (1970) 603.
- 3 R. Prins und A.G.T.G. Kortbeek, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) C33.
- 4 A. Horsfield und A. Wassermann, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 3202.
- 5 A. Horsfield und A. Wassermann, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 187.
- 6 H.P. Fritz, H.J. Keller und K.E. Schwarzhan, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 652.
- 7 T. Bernstein und F.H. Herbstein, *Acta Cryst.*, B, 24 (1968) 1640.
- 8 J.W. Bats, J.J. DeBoer und D. Bright, *Inorg. Chim. Acta*, 5 (1971) 605.
- 9 J.P. Jesson, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 579.
- 10 R.G. Schulman, S.H. Glarum und M. Karplus, *J. Mol. Biol.*, 57 (1971) 93.
- 11 P.K. Burkert, H.P. Fritz, F.H. Köhler und H. Rupp, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C59.
- 12 H.P. Fritz und F.H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 385 (1971) 22.
- 13 F.H. Köhler, *Abstr. XIth European Congr. Molecular Spectroscopy*, Tallinn, 1973.