

¹H-NMR-MESSUNGEN AN PARAMAGNETISCHEN DI-CYCLOPENTA- DIENYL-METALL-KOMPLEXEN*

H. P. FRITZ, H. J. KELLER UND K. E. SCHWARZHANS

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 1. April 1966)

Die Untersuchung der paramagnetischen Di-cyclopentadienyl-Metall(II)-Komplexe, $(\pi-C_5H_5)_2M$, der ersten Übergangsmetallreihe mit Hilfe der EPR wird wegen sehr kurzer Elektronenspin-Relaxationszeiten erschwert, so daß EPR-Spektren bisher nur von zwei derartigen Komplexen erhalten werden konnten²⁻⁴. Die Verteilung der ungepaarten Elektronen über das gesamte Komplexsystem sowie die Anisotropie der g -Faktoren können jedoch in diesen Fällen auch aus den ¹H-NMR-Spektren berechnet werden. So wurde aus den Spektren polykristalliner Proben einiger Di-cyclopentadienyl-Komplexe die freie Spindichte an den Kohlenstoffatomen der Ringe bestimmt⁵. Aussagen über die g -Faktoranisotropie gelingen entweder, wenn es möglich ist durch Messungen an substituierten Verbindungen zwischen dem Anteil der isotropen Kontaktverschiebung und der pseudo-Kontaktverschiebung zu unterscheiden, oder durch einen Vergleich der NMR-Spektren der Komplexe in gelöstem und festem Zustand.

Vom Ferricinium-Kation, $[(\pi-C_5H_5)_2Fe]^+$, fehlen bisher NMR- und EPR-Messungen, vermutlich wegen der im Vergleich zu anderen Metall(II)-Ionen etwas längeren Relaxationszeit des Fe^{3+} -Ions, die bei Messungen der Kontaktverschiebung wesentlich breitere Linien ergibt, jedoch kurz genug ist, um unbeobachtbar breite Linien in der EPR zu verursachen⁶.

1. ERGEBNISSE

Die blauen Lösungen des Ferricinium-tetrafluoroborats in perdeutერიertem Aceton zeigten bei Raumtemperatur ein einzelnes NMR-Signal bei tieferen Feldern bezogen auf das Signal des freien Ferrocens. Als innerer Standard wurde das schwache Protonensignal im Aceton- d_6 verwendet, so daß die beobachtete Gesamtverschiebung um den Betrag der durch die paramagnetische Suszeptibilität der Lösung verursachten Verschiebung korrigiert werden konnte. Die Linienbreite auf halber Höhe der Absorption ($\Delta H_{0.5}$), die für die Berechnung der Relaxationszeit wesentlich ist, betrug 750 Hz. Bei vollständiger Oxydation von Lösungen des reinen Ferrocens, $(\pi-C_5H_5)_2Fe$, mittels Jod in Aceton- d_6 sowie auch in Benzollösung, und anschließendem Ausschütteln mit 2 N D_2SO_4 finden sich identische Meßergebnisse¹. Breit-

* XLII. Mitteilung der Reihe "Spektroskopische Untersuchungen an organometallischen Verbindungen"; XLI Mitteilung siehe Ref. 1. Zugleich V. Mittlg. der Reihe "Spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen"; IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

linien-Resonanz-Messungen am polykristallinen $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ bei 16 MHz und 77°K ergaben zwei Absorptionen.

Auch von den anderen Di-cyclopentadienyl-Metall-Komplexen der ersten Übergangsreihe wurden mit Ausnahme des $\text{H}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}$, das in verschiedenen eingesetzten Lösungsmitteln zu wenig löslich war, eine ^1H -NMR-Absorption in Benzol- d_6 -Lösungen beobachtet. Die in Tabelle 1 zusammengestellten reinen Kontaktverschiebungen sind jeweils auf das Resonanzsignal des diamagnetischen Ferrocens bezogen, da Struktur und elektronische Verhältnisse der paramagnetischen Verbindungen denjenigen im Ferrocen zumindest vergleichbar sind und deswegen ähnliche Abschirmungseffekte erwartet werden dürfen. In Tabelle 1 sind ferner die Halbwertsbreiten in Hz und die Spindichten ρ angeführt.

TABELLE 1

NMR-PARAMETER VON DICYCLOPENTADIENYLEN

Verschiebungen nach höheren Feldern bezogen auf das Ferrocen-Signal werden positiv angegeben.

	Verschiebung in Lösung (ppm)	Verschiebung in festem Zustand ³ (ppm)	Linien- breite (Hz)	Spin- dichte ρ
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$	-307.5	-260	2250	-0.09
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$	-314.1	-290	1300	-0.12
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$	-24.8	-8	750	-0.015
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$	+53.8	+40	185	+0.04
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$	+254.8	+320	550	+0.14
$(\pi\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2\text{Ni}$	+253.8 -200.5 (CH ₃ -Gruppe)		1400	+0.14

2. DISKUSSION

Von paramagnetischen Verbindungen lassen sich ^1H -NMR-Spektren mit genügend kleiner Linienbreite nur dann beobachten, wenn die Bedingung

$$T_e^{-1} \gg a_i \quad (1)$$

erfüllt ist⁷. Die Kenntnis des Mechanismus, der zu den damit notwendigen, außerordentlich kurzen Elektronenspin-Relaxationszeiten T_e führt, erweist sich für die Bestimmung der Elektronenkonfiguration des Grundzustandes als ebenso wertvoll, wie die ermittelten Kontaktverschiebungen. Da in den EPR-Spektren der Di-cyclopentadienyl-Verbindungen der Kobalthomologen Rhodium und Iridium⁸ selbst in konzentrierten Proben eine sehr kleine g -Faktoranisotropie erkennbar wird, spielen bei diesen Komplexen Austauschwechselwirkungen sicher keine wesentliche Rolle (vgl. 2.3.).

2.1. Relaxationsmechanismus

Die untersuchten Komplexe unterscheiden sich in den meisten ihrer physikalischen Eigenschaften nur sehr wenig. Da die Elektronenspin-Relaxationszeit in der ersten Reihe der Übergangsmetall-cyclopentadienyle nahezu monoton bis zum $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ abfällt, scheint ein gemeinsamer Relaxationsmechanismus, der in den Komplexen verschieden stark zur Wirkung kommt, vorzuliegen.

Eine Kopplung der Hyperfeinstruktur- und Nullfeld-Aufspaltung an Korre-

lationsbewegungen der Moleküle in Lösung^{9,10} scheidet wegen des beobachteten Ganges der Linienbreiten aus. Der Beitrag der Nullfeld-Aufspaltung zur Relaxationszeit wird bei Substitution der Ringe wegen der Erniedrigung der Symmetrie des Komplexes vergrößert, so daß man eine verringerte Linienbreite beobachten müßte. Tatsächlich wird für das Bis(methylcyclopentadienyl)nickel(II) in Lösung eine größere Linienbreite gemessen. Dies kann nur mit einem nahezu entarteten Grundzustand des unsubstituierten Komplexes erklärt werden, da dann die Relaxationszeit bei der Störung der Kristallfeldsymmetrie des Ions zunimmt. Die Beobachtbarkeit der ¹H-NMR-Spektren sowie die Schwierigkeiten bei EPR-Untersuchungen dieser Komplexe sind demnach weniger durch anisotrope *g*-Faktoren und große Nullfeldaufspaltungen als vielmehr durch die Wechselwirkung zwischen nahezu entarteten, im wesentlichen nicht-bindenden Bahnfunktionen bedingt.

2.2. Kontaktverschiebung (freie Spindichte)

Aus der Beziehung

$$\frac{\Delta H_i}{H} = -\rho Q \frac{\gamma_E}{\gamma_N} \cdot \frac{g\beta S(S+1)}{6SkT} \quad (2)$$

kann bei alleiniger Wirksamkeit der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung die freie Spindichte an den Kohlenstoffatomen der Cyclopentadienylringe berechnet werden⁵. Nimmt man für das Ferricinium-Kation einen *g*-Faktor von *g* ~ 2.0 sowie eine Konstante *Q* = -22.5 Gauß an, so berechnet sich aus der obengenannten Verschiebung eine freie Spindichte von $\rho = -0.015$ an jedem der Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome. Dieser Wert fügt sich gut in die Reihe der für die verschiedenen ungeladenen Di-cyclopentadienyl-Verbindungen berechneten Spindichten ein, so daß wohl im Vergleich zu diesen keine wesentliche Änderung der obersten Energieniveaus im Ferricinium-Kation vorliegt.

Als Grundzustand des Ferricinium-Kations kommen nur ²A_{1g} sowie ²E_{2g} in Betracht, wobei eine Hybridisierung der 4s- und der 3d_{z²}-Bahnfunktionen keine Rolle spielt. Wie bereits die magnetischen Messungen am Ferricinium-Kation nahelegen¹¹, befindet sich das eine, ungepaarte Elektron in einer e_{2g}-Bahnfunktion. Nur so kann der hohe Bahnmomentbeitrag sowie das Ausbleiben eines EPR-Spektrums bei dieser Verbindung gedeutet werden.

Das Vorliegen des ungepaarten Elektrons in einer e_{2g}- oder a_{1g}-Bahnfunktion führt zu gleichem Vorzeichen der Spindichte an allen Kohlenstoffatomen der Cyclopentadienyl-Ringe. Da man annehmen kann, daß ebenso wie in der aromatischen Reihe ungepaarte Spindichte vom C-Atom zum benachbarten Wasserstoffatom unter Spinumkehrung übertragen wird, müßte man für alle Dicyclopentadienyl-Verbindungen eine Verschiebung der Protonenresonanzsignale nach höheren Feldern erwarten.

Wie Tabelle 1 zeigt, können jedoch offensichtlich Elektronen in nichtbindenden oder lockernden Bahnfunktionen die Bindungselektronen so polarisieren, daß auch Verschiebungen nach tieferen Feldern verursacht werden. Diese unterschiedlichen Verschiebungen in der vorliegenden Komplexreihe lassen sich nur mit Hilfe mehrerer Parameter halbwegs deuten¹², doch sind die Grundlagen solcher Überlegungen, wie z.B. die genaue Kenntnis der jeweiligen Energieniveaudiagramme, unsicher.

2.3. Pseudo-Kontaktanteil

Bei den beobachtbaren isotropen Kontaktverschiebungen paramagnetischer Komplexe mit anisotropem g -Faktor kann die sogenannte pseudo-Kontaktverschiebung eine wesentliche Rolle spielen³, d.h. die nach Gleichung (2) aus den Verschiebungen berechneten freien Spindichten an den Kohlenstoffatomen der Cyclopentadienyl-Ringe entsprechen nur dann den tatsächlichen Verhältnissen, wenn die Beiträge der pseudo-Kontaktverschiebung nicht ins Gewicht fallen. Die Größe des pseudo-Kontakt-Anteils wird im wesentlichen von der Anisotropie der g -Faktoren bestimmt, wie aus Gl. (3) hervorgeht.

$$\frac{\Delta H_{ps}}{H} = - \frac{S(S+1)|\beta^2|}{27 kT} \cdot \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{r_i^3} (g_{\parallel} + 2g_{\perp})(g_{\parallel} - g_{\perp}) \quad (3)$$

Kennt man aber, wie im Fall der Dicyclopentadienyle des V^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , und Ni^{2+} , die g -Faktoren nicht, so ist damit die Möglichkeit gegeben, indirekt zumindest deren Anisotropie zu bestimmen.

Zur Abschätzung des pseudo-Kontaktanteils, der als additives Glied bei der Berechnung der Gesamtverschiebung berücksichtigt werden muß, bieten sich zwei Wege an.

- Ein Vergleich der Spektren des polykristallinen Komplexes mit den entsprechenden Lösungsspektren und
- Eine vergleichende Berechnung einer möglichen pseudo-Kontaktverschiebung beim Übergang vom unsubstituierten zum substituierten Komplex.

Wie früher gezeigt werden konnte⁶, muß die gemessene Gesamtverschiebung des polykristallinen Komplexes gegenüber der in einem bestimmten Lösungsmittel beobachteten um einen Faktor von

$$3(g_{\parallel} + g_{\perp}) / (g_{\parallel} + 2g_{\perp}) \quad (4)$$

größer sein. Diese Beziehung gilt für Komplexe ohne merkliche Nullfeld-Aufspaltung wie etwa Kobaltocen oder das Ferricinium-Kation (mit $S \approx 1/2$). Messungen an Dicyclopentadienyl-Komplexen mit Metallen der zweiten und dritten Übergangsreihe⁸ zeigen, daß auch die Bedingung $J < |g_{\parallel} - g_{\perp}| \beta H_0$ sicher erfüllt ist.

Für Kobaltocen und Ferricinium-tetrafluoroborat kann also der Unterschied der Verschiebungen in Lösung und im festen Zustand als Kriterium für eine eventuell vorhandene Anisotropie der g -Faktoren herangezogen werden. Dieser Unterschied kann sich zwar bei der Berechnung nach (4) als zu groß gegenüber den experimentellen Werten erweisen, jedoch werden für die beiden Komplexe in polykristallinen Proben jeweils kleinere $\Delta H/H_0$ -Werte gefunden als in Lösung, so daß keine pseudo-Kontaktverschiebung vorliegen sollte. Daraus folgt für diese Verbindungsklasse eine nur ganz unwesentliche g -Faktoranisotropie.

Wesentlich schwieriger liegen die Verhältnisse bei Komplexen mit einer Gesamtspinzustandzahl $S > 1/2$, da in diesen Fällen den Nullfeld-Aufspaltungen eine wesentliche Rolle zukommt. Die annähernde Übereinstimmung der Verschiebungen in festem Zustand und in Lösung kann jedoch auch hier durch nahezu isotrope g -Faktoren gedeutet werden.

Schließlich kann die Größenordnung der zu erwartenden pseudo-Kontaktverschiebung vor allem aus den Spektren substituierter Verbindungen abgeschätzt werden. Bei Verwendung eines M-C-Abstandes von 2.2 Å errechnen sich die allein

sich verändernden geometrischen Faktoren für Methyl- und Ringprotonen zu $-4.46 \cdot 10^{21} \text{ \AA}^{-3}$ bzw. $+7.4 \cdot 10^{21} \text{ \AA}^{-3}$. Im Verhältnis dieser Zahlen sollten sich bei reiner pseudo-Kontaktwechselwirkung die $\Delta H/H_0$ -Werte unterscheiden.

Bei starker g -Faktoranisotropie müßte also das Signal der Ringprotonen gegenüber dem Protonensignal der Methylgruppe etwa um das doppelte nach entgegengesetzten Feldern verschoben sein. Die Ergebnisse sind demnach nicht eindeutig, da bei Wirksamkeit reiner Fermi-Kontaktwechselwirkung eine Spinpolarisationsumkehr möglich ist, was zum gleichen Ergebnis führen würde. Allerdings kann die Größe der beobachteten Verschiebung nicht allein mit einem pseudo-Kontaktmechanismus erklärt werden.

Da sich die sterischen Verhältnisse in der Reihe der Dicyclopentadienylmetall (II)-Verbindungen nur unwesentlich ändern, müßte man bei alleiniger Wirksamkeit des pseudo-Kontaktmechanismus eine mehr oder weniger einheitliche Verschiebung nach einer Richtung erwarten, die nur bei verschieden starker g -Faktoranisotropie variiert. In Wirklichkeit werden aber Verschiebungen sowohl nach höheren als auch niederen Feldstärken beobachtet.

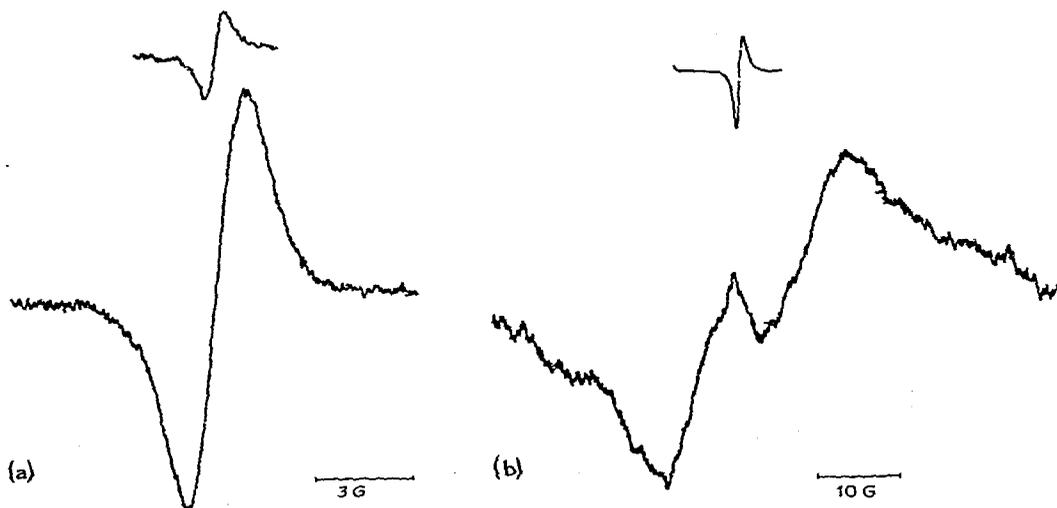


Fig. 1. (a) NMR-Spektrum des festen $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ bei Raumtemperatur; (b) NMR-Spektrum des festen $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ bei 77°K .

Fig. 1 zeigt die Breitlinien-Resonanzspektren des Ferricinium-tetrafluoroborats (a) bei Raumtemperatur und (b) bei 77°K , wobei das kleine Signal von den Protonen des als Standard mitgemessenen Wassers stammt. Die Aufspaltung der einzelnen bei Raumtemperatur beobachteten Linie, die auffallende Verschiebung des Zentrums dieser beiden Linien nach höheren Feldern sowie die erhebliche Linienerweiterung beim Abkühlen auf 77°K dürfte durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen benachbarten magnetisch aktiven Kernen verursacht werden. Über laufende Messungen zu diesem Problem wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

3. EXPERIMENTELLES

3.1. Darstellung der Substanzen

Ferricinium-tetrafluoroborat wurde, wie beschrieben^{1,3}, durch Oxydation von Ferrocen in Anwesenheit von BF_3 erhalten. Analyse sowie physikalische Eigenschaften entsprachen den bekannten Werten.

Bis(methylcyclopentadienyl)nickel(II) wurde durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ und Methylcyclopentadienylnatrium in benzolischer Lösung dargestellt. Das entstandene grüne Reaktionsprodukt wurde anschließend durch Sublimation gereinigt. Die Analysen stimmten mit den berechneten Werten gut überein. (Gef: C, 66.2; H, 6.44. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Ni}$ ber.: C, 66.4; H, 6.50%.)

Für die Überlassung der übrigen vermessenen Dicyclopentadienyl-Komplexe danken wir Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer.

3.2. Spektren

Alle Messungen wurden mit einem NMR-Spektrometer des Typs HR 100 der Firma VARIAN Associates, Palo Alto, ausgeführt. Die Verschiebungen nach höheren Feldern wurden positiv angegeben und auf das diamagnetische Ferrocen bezogen. Als interner Standard diente Benzol.

DANK

Für die Überlassung des NMR-Spektrometers sind wir Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER dankbar. Die Breitlinienmessungen am Ferricinium-Kation wurden freundlicherweise von Herrn M. LUUKKALA von der Firma VARIAN in Zürich durchgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

^1H -NMR-Spektren des paramagnetischen Ferricinium-Kations in Lösung und in polykristalliner Form wurden aufgenommen und diskutiert. Die Spindichte an den Kohlenstoffatomen der Cyclopentadienyl-Ringe ergibt sich zu jeweils $\rho = -0.015$. Die Kontaktverschiebungen der Protonensignale von Komplexen des Typs $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ in Lösung und im festen Zustand beweisen das Fehlen einer pseudo-Kontaktwechselwirkung in den ^1H -NMR-Spektren dieser Verbindungsklasse.

SUMMARY

^1H NMR spectra of the paramagnetic ferricinium cation were observed in solution and in the solid state. The isotropic contact shifts are to lower field and give a free-spin density of $\rho = -0.015$ at each of the carbon atoms in the cyclopentadienyl rings. The difference of contact shifts in solution and solid state of complexes of the type $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ suggest that there is no pseudo-contact interaction in the ^1H NMR spectra.

LITERATUR

- 1 H. P. FRITZ, H. J. KELLER UND K. E. SCHWARZHANS, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 652.
- 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 H. M. MCCONNELL UND C. H. HOLM, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 314; 28 (1958) 749.
- 6 R. M. GOLDING UND L. E. ORGEL, *J. Chem. Soc.*, (1963) 363.
- 7 H. M. MCCONNELL UND R. E. ROBERTSON, *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) 1361.
- 8 H. J. KELLER UND H. WAWERSIK, *Z. Naturforsch.*, b, im Erscheinen.
- 9 B. R. MCGARVEY, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 1232.
- 10 G. N. LA MAR, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3567.
- 11 W. PFAB UND E. O. FISCHER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 274 (1953) 317.
- 12 D. A. LEVY UND L. E. ORGEL, *J. Mol. Phys.*, 3 (1961) 583.
- 13 G. STÖLZLE, Dissertation, Universität München, 1961.

J. Organometal. Chem., 7 (1967) 105-111