

NMR-SPEKTROSKOPIE AN PARAMAGNETISCHEN KOMPLEXEN

XVIII *. KOBALTOCENE: NICHT-STARRE PARAMAGNETISCHE π -KOMPLEXE **

FRANK H. KÖHLER

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

(Eingegangen den 8. Juni 1978)

Summary

Temperature dependent paramagnetic ^{13}C and ^1H NMR spectra of six cobaltocenes $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Co}$ ($\text{R} = \text{H, Me, Et, i-Pr, n-Bu, t-Bu}$) are reported. The signals for the substituted five-ring carbons as well as for the substituent ^{13}C and ^1H nuclei which are separated from the five-ring by two bonds show a strong departure from the Curie law. This is due to a time-dependent change of the interaction between the five-ring carbons and the metal classifying cobaltocenes as nonrigid molecules. It introduces the previously unknown dynamic paramagnetic ^{13}C NMR.

Zusammenfassung

Es werden temperaturabhängige paramagnetische ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren von sechs Kobaltocenen $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Co}$ ($\text{R} = \text{H, Me, Et, i-Pr, n-Bu, t-Bu}$) mitgeteilt. Die Signale für die substituierten Fünfring-C-Atome sowie für die ^{13}C - und ^1H -Substituentenkerne, die zwei Bindungen vom Fünfring entfernt sind, zeigen eine starke Abweichung vom Curie-Gesetz. Dies ist zurückzuführen auf eine zeitabhängige Änderung der Wechselwirkung zwischen den Fünfring-C-Atomen und dem Metall und klassifiziert Kobaltocene als nicht-starre Moleküle. Es führt die zuvor unbekannte dynamische paramagnetische ^{13}C -NMR ein.

Einleitung

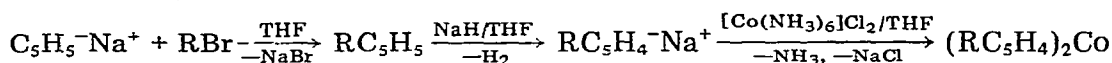
Es ist allgemein bekannt, dass die Metallocene $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ der Übergangselemente Vanadium bis Nickel als hochsymmetrische Sandwich-Verbindungen aufzufassen

* XVII. Mitteilung siehe Ref. [6].

** Herrn Professor Ernst Otto Fischer zu seinem 60. Geburtstag am 10. November 1978 gewidmet.

sind. In der Mehrzahl handelt es sich um sehr reaktive Radikale, was erklärt, dass über ihre Eigenschaften in Lösung wenig bekannt ist.

Im Rahmen systematischer Untersuchungen der Chemie radikalischer Metallocene sowie der paramagnetischen NMR-Spektroskopie als Methode zur Strukturklärung solcher Moleküle haben wir eine Reihe alkylierter Kobaltocene auf nachfolgend skizzierten Weg synthetisiert und sowohl ihre ^{13}C - als auch ^1H -Spektren aufgenommen [1].



Die Überprüfung der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren ergab am Beispiel des isopropylsubstituierten Kobaltocens eine Anomalie [2]: nicht alle Signalverschiebungen folgen dem Curie-Gesetz. Dies deutete auf eine Molekülbewegung im Cyclopentadienyling und damit auf eine Abweichung von der klassischen Sandwich-Struktur hin. Um genauere Auskünfte zu erhalten, wurden daraufhin die Kobaltocene $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Co}$ mit $\text{R} = \text{H}$ (I), Methyl (II), Ethyl (III), n-Butyl (V) und t-Butyl (VI) gemeinsam mit der Verbindung mit $\text{R} = \text{i-Propyl}$ (IV) [2] näher untersucht. Darüber soll hier berichtet werden.

Ergebnisse

Von den genannten Kobaltocenen wurden die ^{13}C - und ^1H -Spektren (in Toluol- d_8) bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Die Messungen erfolgten mit einem Bruker HX 90 und einem Jeol C 60 HL Spektrometer. Vor und nach den ^{13}C -Messungen wurde die Temperatur mit einem Thermometer, das in ein NMR-Rohr mit 1 ml Toluol eintauchte, geeicht. Im ^1H -NMR wurde die Temperatur mit CH_3OH oder $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ in Kapillaren während der Aufnahme der paramagnetischen Spektren bestimmt.

Die ^{13}C - und ^1H -Signale der Kobaltocene haben für die Fünfringatome eine wesentlich grössere Halbwertsbreite als für die Substituentenatome [3]. Daher ergeben sich bei verschiedenen spektralen Fenstern unterschiedliche Genauigkeiten für die Signalverschiebungen. Sie lassen sich wie folgt abschätzen: $\text{C}(1) \pm 1$, $\text{C}(2/5)$ und $\text{C}(3/4) \pm 3$, C_α bis $\text{C}_\delta \pm 0.3$, $\text{H}(2/5)$ und $\text{H}(3/4) \pm 0.5$, $\text{H}_\alpha \pm 0.3$, $\text{H}_\beta \pm 0.1$ (alle Werte in ppm; unterhalb 25°C kann sich der Fehler für die Fünfringsignale verdoppeln; Signalziffer vgl. Fig. 1–3). Die Messung erfolgt relativ zu Lösungsmittelsignalen; die Umrechnung relativ zu analogen Signalen strukturgleicher Ferrocene [4] ergibt die paramagnetischen Verschiebungen δ . Die Signaluordnung folgt unseren früheren Ergebnissen [1b]. Neueste Untersuchungen an Tetramethylmetallocenen [5] zeigen jedoch, dass die Reihenfolge der ^{13}C - und ^1H -Signale der Positionen 2/5 und 3/4 zu vertauschen sind.

Curie-Verhalten

Für $(\text{EtC}_5\text{H}_4)_2\text{Co}$ als repräsentatives Beispiel zeigt Fig. 1 die Änderungen der ^{13}C - und ^1H -Verschiebungen mit der inversen Temperatur. Die erwarteten Geraden sind unschwer für $\text{C}(2/5)$, $\text{C}(3/4)$, $\text{H}(2/5)$, $\text{H}(3/4)$ und H_β zu erkennen. Da die unten folgende Diskussion jedoch eine genauere Auskunft erfordert, wurde für die Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C})$ und $\delta(^1\text{H})$ der Positionen 2/5 und 3/4 eine Geradenanpassung vorgenommen. Die Ergebnisse der Regressionsanalyse sind in Tab. 1

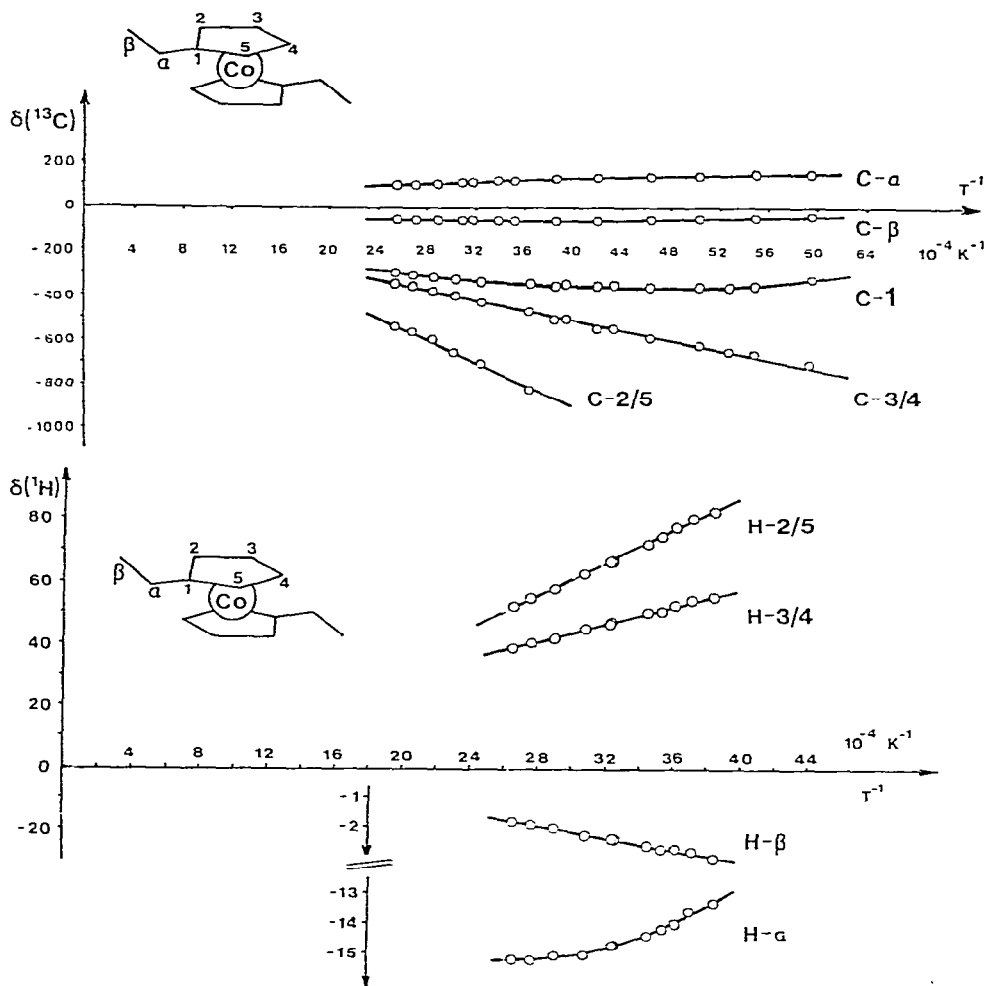


Fig. 1. Temperaturverhalten der (a) ^{13}C -Verschiebungen und (b) ^1H -Verschiebungen von $(\text{EtC}_5\text{H}_4)_2\text{Co}$.

zusammengefasst. Die Anpassung der $\delta(^1\text{H}_\beta)$ ergibt bei $(\text{EtC}_5\text{H}_4)_2\text{Co}$: $r^2 = 0.983$, $m = 9.52 \times 10^{-3} \text{ K}$, $b = -0.8 \text{ ppm}$; bei $(i\text{-PrC}_5\text{H}_4)_2\text{Co}$: $r^2 = 0.997$, $m = 7.54 \times 10^{-3} \text{ K}$, $b = -0.3 \text{ ppm}$; bei $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Co}$: $r^2 = 0.982$, $m = 7.75 \times 10^{-3} \text{ K}$, $b = 0.1 \text{ ppm}$. Die Verlässlichkeit dieser Ergebnisse hängt von der Löslichkeit der Verbindungen ab; sie ist für III, IV und V besonders gut. Wegen der kleineren Halbwertsbreite liefern $\delta(^{13}\text{C}(3/4))$ ausserdem bessere Resultate als $\delta(^{13}\text{C}(2/5))$.

Abweichung vom Curie-Verhalten

Im Gegensatz zu den oben behandelten Verschiebungen weichen die Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C}(1))$ und $\delta(^1\text{H}_\alpha)$ in Fig. 2 deutlich vom Curie-Gesetz ab. Für $\delta(^{13}\text{C}_\alpha)$ und $\delta(^{13}\text{C}_\beta)$ waren genauere Messungen nötig; sie sind in Fig. 2a dargestellt. Auffälligerweise zeigen die Signale von C(1) und C_β eine wesentlich stärkere Anomalie als $\delta(^{13}\text{C}_\alpha)$. Weiteren wichtigen Aufschluss bringt $(n\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Co}$, dessen Werte für $\delta(^{13}\text{C})$ in Fig. 2b abgebildet sind. Berücksichtigt man die

(Fortsetzung s. S. 304)

TABELLE 1

LINEARE REGRESSIONSANALYSE ZUM TEMPERATURVERHALTEN VON ^{13}C - UND ^1H -FÜHRUNGSSIGNALEN DER KOBALTOCENE $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Co}$

Substanz	Kern	Max. Temp. bereich (°C)	Position 2/5				Position 3/4			
			Zahl der Messwerte	r^2	Gendensteigung m (K)	Nullpunktabweichung b (ppm)	Zahl der Messwerte	r^2	Gendensteigung m (K)	Nullpunktabweichung b (ppm)
H	^{13}C	-20/133	8	0.999	-1.604	-17.5	8	0.999	-1.604	-17.5
	^1H	-27/145	12	0.998	0.167	-0.4	12	0.998	0.167	-0.4
Me	^{13}C	-59/110	6	0.962	-2.801	176.8	14	0.996	-1.018	-94.8
	^1H	-8/111	10	0.986	0.252	-11.5	10	0.994	0.120	3.6
Et	^{13}C	-105/120	6	0.990	-2.646	149.1	15	0.991	-1.082	-73.1
	^1H	-14/103	10	0.999	0.261	-16.7	10	0.999	0.138	-3.1
i-Pr	^{13}C	-96/111	6	0.987	-2.527	133.9	14	0.998	-1.123	-65.8
	^1H	-80/115	17	0.996	0.265	-19.9	17	0.992	0.140	3.1
n-Bu	^{13}C	-27/102	2				8	0.976	-1.419	-78.6
	^1H	39/116	6	0.975	-2.244	112.0	10	0.960 ^a	-1.166 ^a	-65.3 ^a
t-Bu	^1H	-5/119	10	0.995	0.213	-7.5	10	0.993	0.143	2.3

^a Versuchswerte; C(1) und C(3/4) sind nicht getrennt.

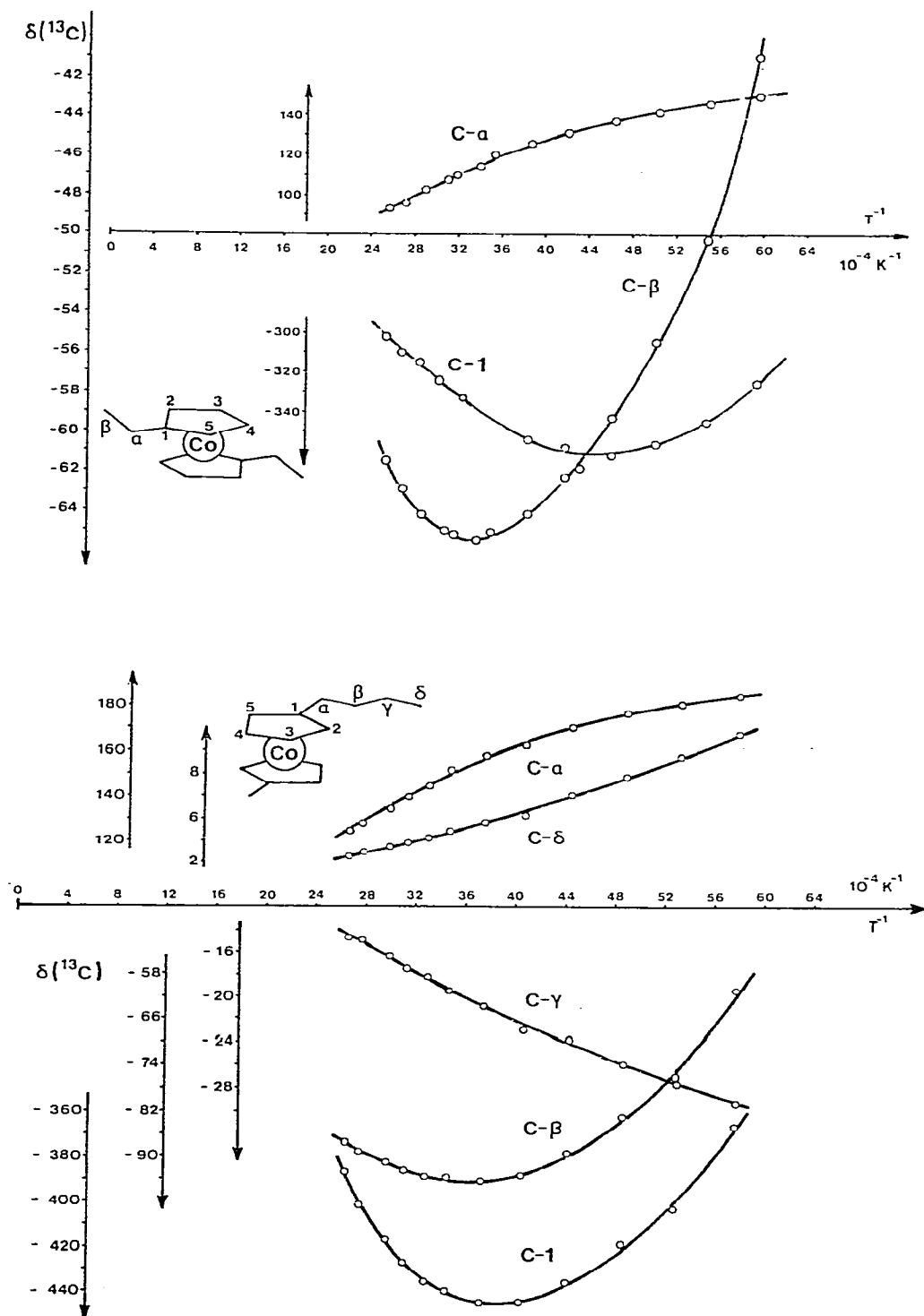


Fig. 2. Anomales Temperaturverhalten der ^{13}C -Verschiebungen von (a) $(\text{EtC}_5\text{H}_4)_2\text{Co}$, (b) $(n\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Co}$.

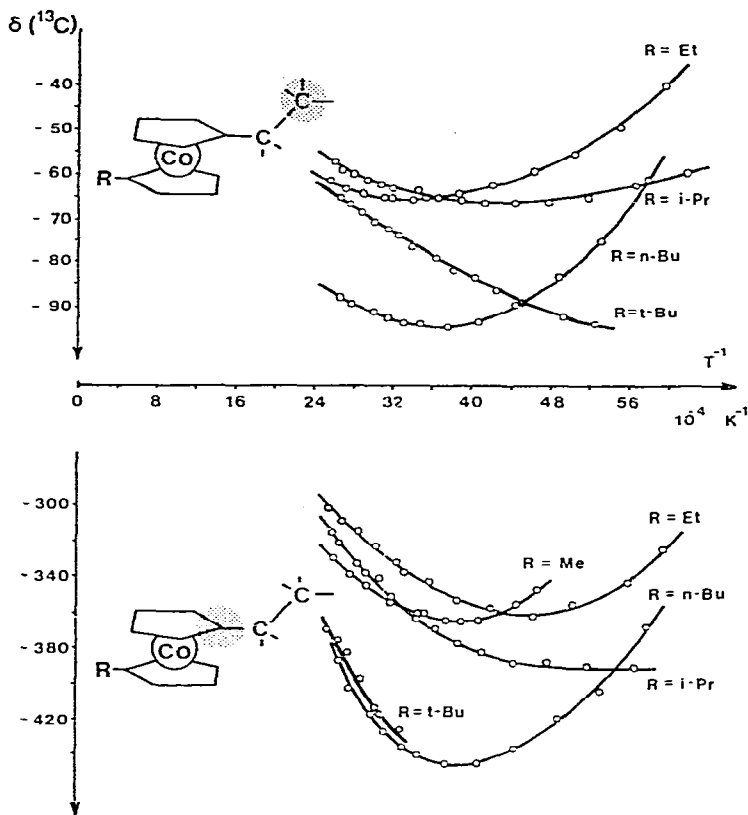


Fig. 3. Vergleich der Temperaturanomalien substituierter Kobaltocene (a) $\delta(^{13}\text{C}(1))$, (b) $\delta(^{13}\text{C}\beta)$.

unterschiedlichen Ordinatenmassstäbe, dann wird deutlich, dass alle $\delta(^{13}\text{C})$ in der Seitenkette eine geringe Curie-Abweichung haben mit Ausnahme von $\delta(^{13}\text{C}\beta)$.

Aus den bisherigen Ergebnissen folgt, dass sich ein möglicher Einfluss des Alkylsubstituenten auf die beobachtete Anomalie sinnvoll nur an $\delta(^{13}\text{C}(1))$ und $\delta(^{13}\text{C}\beta)$ studieren lässt, da hier die Curie-Abweichung besonders gross ist. In Fig. 3 sind folglich nur diese Signale in ihrem Temperaturverhalten gegenübergestellt. Alle verhalten sich anomal, und zwar mit deutlich erkennbarer Abhängigkeit vom Alkylrest. Lediglich bei $(\text{t-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Co}$ kann wegen zu geringer Löslichkeit nicht zweifelsfrei entschieden werden, ob für $\delta(^{13}\text{C}(1))$ Anomalie vorliegt.

Diskussion

In radikalischen Organometallverbindungen kommen die paramagnetischen NMR-Verschiebungen im wesentlichen durch zwei Arten von Wechselwirkungen der ungepaarten Elektronen am Metall mit den beobachteten Kernen des Liganden zustande: durch eine dipolare Wechselwirkung (Pseudokontakt) und durch eine Wechselwirkung, die durch die Bindungen vermittelt wird (Fermi-Kontakt). Rechnungen zufolge dominiert in Kobaltocen die zweite [6]. Es liegt demnach

nahe, dass die Temperaturanomalie der Verschiebungen Aussagen über die Bindung in Kobaltocenen macht.

Wie die zwei verschiedenen Sonden ^{13}C - und ^1H -NMR übereinstimmend zeigen, weisen im zugänglichen Temperaturbereich nur substituierte Kobaltocene eine Curie-Abweichung auf. Dort wiederum ist die Anomalie nur für das Signal von C(1) und für sämtliche Signale von Kernen, die zwei Bindungen von C(1) entfernt sind (C_β und H_α), ausgeprägt. Zwischen C(1) einerseits und C_β sowie H_α andererseits besteht eine selektive Bindungsbeziehung, die Hyperkonjugation; eine entsprechende C—C-Hyperkonjugation haben wir früher nachgewiesen [1c]. Dadurch kommt es zu einer selektiven Elektronenspinübertragung von C(1) nach C_β und H_α . Die Anomalie von $\delta(^{13}\text{C}_\beta)$ und $\delta(^1\text{H}_\alpha)$ spiegelt also nur das Verhalten vor $\delta(^{13}\text{C}(1))$ wider. Folglich lässt sich die Diskussion zu einer Untersuchung substituerter C-Atome vereinfachen*.

Die Abweichung vom Curie-Gesetz signalisiert eine temperaturabhängige Bindungsbeziehung von C(1) zum Metall. Wie sich diese ganz allgemein auf paramagnetische ^{13}C -Spektren auswirkt, soll Fig. 4 zeigen. In der Sandwich-Form A des Kobaltocens erfährt ein C-Atom eine Auslenkung im Sinne eines der beiden Pfeile in B und geht dabei in diese Form über. C(2/5) und C(3/4) haben für A und B sehr ähnliche Verschiebungen, C(1) jedoch liefert C(1A) und C(1B), wobei C(1B) wegen der geänderten Bindung den geringeren Shift hat. Im zeitlichen Mittel ist jedes der zehn Fünfring-C-Atome vom Übergang $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ betroffen**. Erfolgt der Übergang $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$, gemessen in der NMR-Zeitskala, schnell und haben A und B dieselbe Energie (Fig. 4a), dann wird ein mittleres Spektrum (dunkle Signale) beobachtet, dessen Signale dem Curie-Gesetz gehorchen.

Fig. 4a zeigt einen Spezialfall. Tatsächlich erwartet man für A und B verschiedene Energien (Fig. 4b), wobei ΔG^0 vom Substituenten abhängt, den das jeweilige C-Atom trägt. Ist ΔG^0 ausreichend gross, dann kommt es im beobachtbaren Temperaturbereich mit sinkender Temperatur zu einer Anreicherung von B gegenüber A, also zu einer Intensitätsänderung der Grenzsignale von C(1A) und C(1B) in Fig. 4b. Das gewichtete mittlere Signal C(1) nimmt dann den skizzierten und experimentell gefundenen Temperaturverlauf. Es ist leicht einzusehen, dass die Kurvenkrümmung entgegengesetzt sein muss, wenn A energieärmer als B ist; dem widersprechen die Ergebnisse.

Für Fünfring-C-Atome, die ein H-Atom tragen, wird ΔG^0 sehr klein. Im zugänglichen Temperaturbereich ist die Anomalie nicht nachweisbar, und es ergeben sich Geraden, insbesondere beim unsubstituierten Kobaltocen. Dass jedoch an $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ eine Verzerrung beobachtet werden kann, haben Ammeter et al. mit der ESR-spektroskopischen Untersuchung des Jahn—Teller-Effekts eindrucksvoll gezeigt [7]. Auch die magnetischen Messungen von König bzw. Kanellakopoulos et al. weisen darauf hin [8]. Betrachtet man Substituenten $\text{R} \neq \text{H}$, dann ist in Diagrammen wie Fig. 3 eine Geradenabweichung und mit wachsendem ΔG^0 eine Verlagerung der maximalen Verschiebung nach höheren Temperaturen (kleineren Werten von $1/T$) zu erwarten. Entsprechend ist an den Kurven

* Ausserdem erfolgt Elektronenspindichteübertragung von C(1) in die Seitenkette durch σ -Bindungen. Diese ist wesentlich geringer, was am schwachen Abweichen der C_α , C_γ und C_δ -Signale vom Curie-Gesetz abgelesen werden kann. Dies bietet sich zugleich als Separierungsmethode für hyperkonjugative und σ -Delokalisierung an.

** Dies lässt sich auch als gehinderte Fünfring rotation verstehen [9].

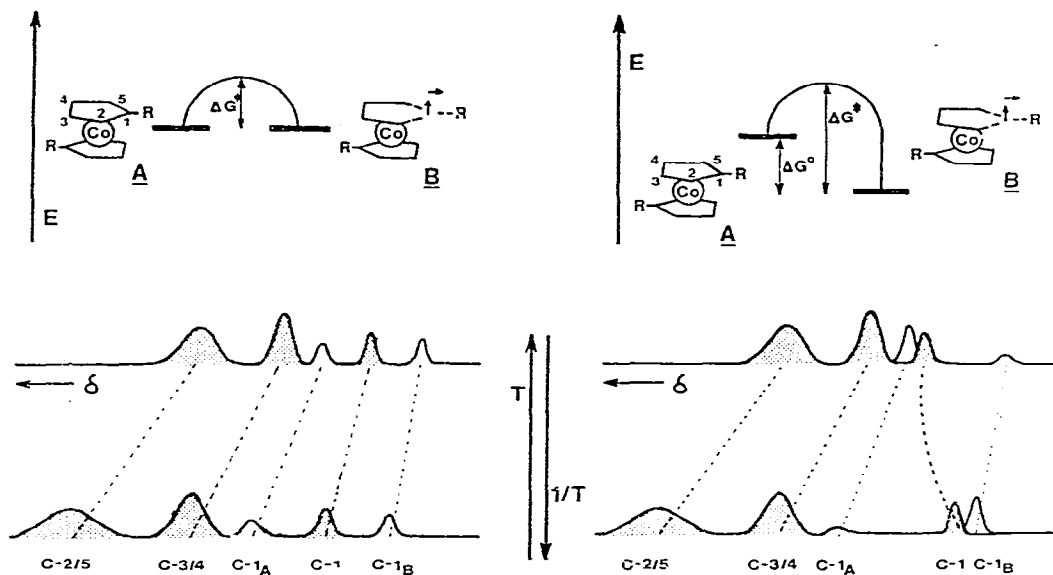


Fig. 4. Einfluss der Verzerrung von Kobaltocenen auf ^{13}C -Spektren, (a) mit energiegleichen, (b) mit energieungleichen Grenzformen.

für C(1) abzulesen, dass ΔG^0 in der Reihe $\text{H} < \text{i-Pr} < \text{Et} < \text{n-Bu} < \approx \text{Me}$ steigt. Für C_β lautet die Reihe in guter Übereinstimmung $\text{H} < \text{t-Bu} < \text{i-Pr} < \text{n-Bu} < \text{Et}$. Die Vertauschung von Et und n-Bu ist noch ungeklärt.

Schlussfolgerungen

Kobaltocene sind nicht als starre klassische Sandwichmoleküle anzusehen. In schnellem zeitlichen Wechsel ändern ihre Fünfringecken die Wechselwirkung mit dem zentralen Metallatom. Dieses Verhalten sollte nicht auf Kobaltocene beschränkt sein. Bisher konnten wir jedoch im zugänglichen Temperaturbereich keine Anomalien bei $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}^+$) finden. Kobaltocene liefern damit das erste Beispiel einer dynamischen paramagnetischen ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, gebührt Dank für die Unterstützung eines Teiles dieser Arbeit.

Literatur

- (a) F.H. Köhler und G. Matsubayashi, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 329; (b) F.H. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, 110 (1976) 235; (c) K. Eberl, F.H. Köhler und L. Mayring, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 544; (d) F.H. Köhler und G. Matsubayashi, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 1153.
- F.H. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, 121 (1976) C61.
- F.H. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) 57.
- (a) F.H. Köhler und G. Matsubayashi, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) 391; (b) F.H. Köhler, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 1151.
- K.H. Doll und F.H. Köhler, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- F.H. Köhler und W. Prössdorf, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck.
- (a) J.H. Ammeter und J.D. Swalen, *J. Chem. Phys.*, 57 (1972) 678; (b) J.H. Ammeter, N. Oswald und R. Bucher, *Helv. Chim. Acta*, 58 (1975) 671.
- E. König, R. Schnakig, S. Kremer, B. Kanellakopoulos und R. Klenze, *Chem. Phys.*, 27 (1978) 331.
- J.H. Ammeter, persönliche Mitteilung.