

*Journal of Organometallic Chemistry*, 208 (1981) 137–144  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## MULTIKERN-NMR-UNTERSUCHUNG EINES PARAMAGNETISCHEN TRIPELDECKERSANDWICH-KOMPLEXES \*

F.H. KÖHLER \*

*Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München, Lichtenbergstr. 4,  
D-8046 Garching (B.R.D.)*

U. ZENNECK \*\*, J. EDWIN und W. SIEBERT \*\*,

*Fachbereich Chemie, Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg 1 (B.R.D.)*  
(Eingegangen den 29. September 1980)

### Summary

The paramagnetic tripledecker sandwich  $[\text{C}_5\text{H}_5]\text{Ni}[\text{C}_2\text{B}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{CCH}_3]\text{Ni}[\text{C}_5\text{H}_5]$  (I) gives NMR instead of ESR spectra. Its  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  and  $^{13}\text{C}$  signals cover spectral ranges of about 60, 1900, and 1000 ppm; the assignment is assured by selective decoupling and a series of  $^1\text{H}$  spectra obtained from mixtures of I and its anion II. II prepared by reduction of I with potassium is the diamagnetic reference molecule for I. Paramagnetic NMR shows I to behave like metallocenes. On the NMR time scale the unpaired electron is equally distributed on both nickel atoms. Spin density delocalization from the metals to the bridging and the terminal ligand occurs by different mechanisms.

### Zusammenfassung

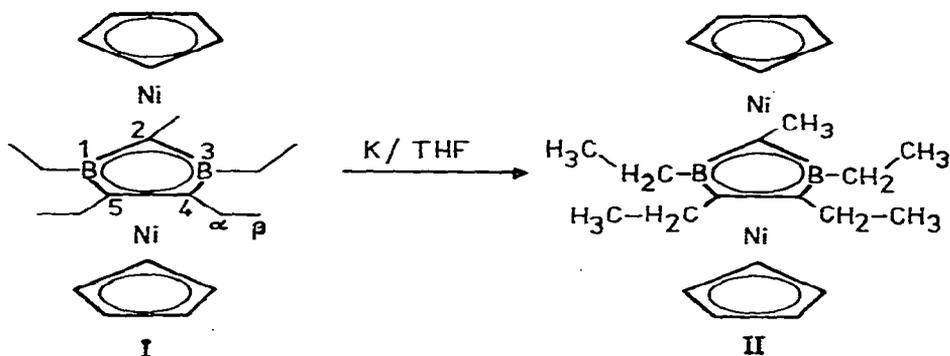
Der paramagnetische Tripeldeckersandwich  $[\text{C}_5\text{H}_5]\text{Ni}[\text{C}_2\text{B}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{CCH}_3]\text{Ni}[\text{C}_5\text{H}_5]$  (I) ergibt NMR- anstelle von ESR-Spektren. Seine  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale liegen in einem Bereich von etwa 60, 1900 und 1000 ppm; die Zuordnung wird durch selektive Entkopplung und eine Serie von  $^1\text{H}$ -Spektren gesichert, die von Mischungen von I mit seinem Anion II erhalten wurden. II, hergestellt durch Reduktion von I mit Kalium, ist das diamagnetische Referenzmolekül für I. Laut paramagnetischer NMR verhält sich I wie ein Metallocen. Auf der NMR-Zeitskala ist das ungepaarte Elektron gleichmässig auf beide Nickelatome verteilt. Delokalisierung der Spindichte von den Metallen auf den Brücken- und die terminalen Liganden erfolgt durch verschiedene Mechanismen.

\* NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Komplexen XXII. Für XXI. Mitteilung siehe Ref. 2. VII. Mitteilung über Tripeldecker-Komplexe. Für VI. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\* Neue Adresse: Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1 (B.R.D.).

## Einleitung

Untersuchungen über den Aufbau weiterer Tripeldeckersandwich-Verbindungen hatten kürzlich zur Isolierung der ersten paramagnetischen Moleküle dieses Typs geführt [1]. Bei ESR-Messungen bis hinab zu  $-160^{\circ}\text{C}$  konnten wir von keiner dieser Verbindungen Signale empfangen. Andererseits hatten wir von paramagnetischen Metallocenen  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erhalten [2]. Die Analogie von zwei- und dreistöckigen Sandwich-Komplexen gab Anlass zu  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen, die am Beispiel des  $[\text{C}_5\text{H}_5]\text{Ni}[\text{C}_2\text{B}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{CCH}_3]\text{Ni}[\text{C}_5\text{H}_5]$  (I) zeigen sollten, inwieweit eine Konstitutionsaufklärung möglich ist. Der Tripeldeckersandwich I bildet sich bei der Umsetzung



vom Pentaalkyl-1,3-diborolen-cyclopentadienyl-nickel mit dimerem  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl(carbonyl)nickel [1]. Durch Reduktion des 33-Valenzelektronen-Tripeldeckersandwichs I mit Kalium lässt sich das diamagnetische Anion II erhalten, das als Referenzmolekül für NMR-Untersuchungen dient.

## Ergebnisse

Frisch durch Reduktion hergestelltes II zeigt im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Signale in den erwarteten Bereichen. Die Zuordnung der Ethylprotonen gelingt bei Gegenwart von 1.4 mol% I, da dann die Multipletts deutlich getrennt sind.

Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum sind, wie üblich, die Signale gestört, deren C-Atome dem Bor unmittelbar benachbart sind. Das stark verminderte Signal-Rausch-Verhältnis hebt einerseits C( $\alpha$  1/3) von anderen  $\text{CH}_2$ -Gruppen ab, andererseits rückt es C(2) an die Nachweisgrenze. Die Verschiebungen in Tabelle 1 sind in guter Übereinstimmung mit anderen Diborolen-Verbindungen [3].

Lösungen von I in THF Benzol oder Toluol liefern  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit Signalen, die einerseits weit verschoben sind und die andererseits wegen schneller Kernrelaxation keine  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungen zeigen (Fig. 1). Als Folge davon sind die Signale besser getrennt als im diamagnetischen II. Die Halbwertsbreiten betragen 30–180 Hz. In Fig. 1 bezieht sich die ppm-Skala auf  $\delta(\text{TMS})$  0; sie gibt die paramagnetischen Verschiebungen,  $\delta^{\text{para}}(^1\text{H})$ , der Tabelle 1 nicht genau wieder, da diese definitionsgemäss auf analoge Signale von II bezogen sind. Wie bei paramagnetischen Verschiebungen üblich, tragen Signale bei niederem Feld negatives Vorzeichen. Die Signalzuordnung (vgl. Molekülmodell

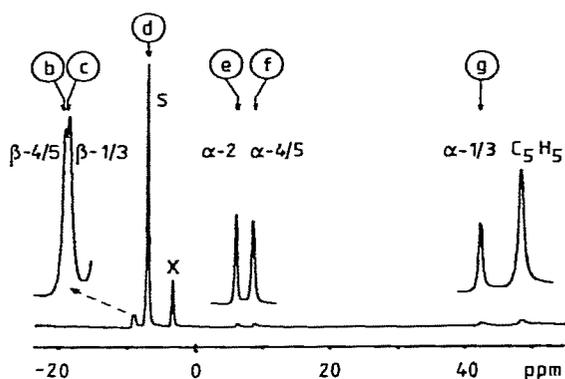


Fig. 1. 200 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von I bei 302.5 K. S = Solvens ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), X =  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ . Signale für H( $\beta$ ) um den Faktor 2.8 gedehnt. Bezüglich ppm-Skala siehe Text. b-g vgl.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Ergebnisse.

von I) stützt sich zunächst auf die Integrale, die  $\text{C}_5\text{H}_5$  festlegen und die die Unterscheidung von H( $\alpha/\beta$ ) andeuten. Da letztere jedoch unterschiedliche Relaxationszeiten haben, treten erhebliche Integrationsfehler auf.

Verwendet man bei der Reduktion von I zum diamagnetischen Anion II weniger als ein Äquivalent Kalium, so liegen I und II nebeneinander vor. Der Elektronenübergang zwischen beiden erfolgt so schnell, dass sich im NMR jeweils mittlere Signale ergeben. Deren Verschiebungen  $\delta$  sind nach den molaren Anteilen von I und II gewichtet.

(Fortsetzung siehe S. 142)

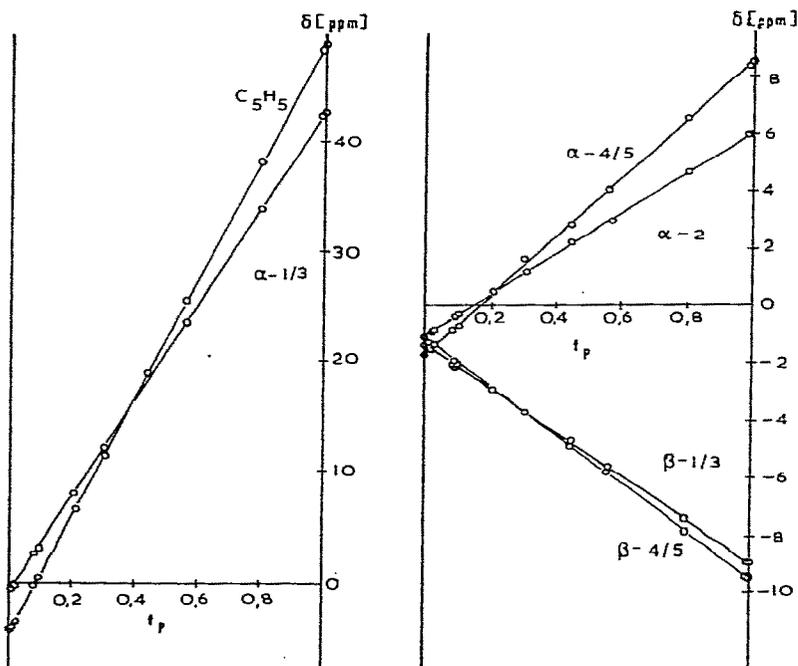


Fig. 2.  $^1\text{H}$ -NMR von Gemischen I und II. Änderung von  $\delta$  (rel. TMS) mit dem Molenbruch von I.

TABELLE 1  
 $^1\text{H}$ ,  $^1\text{B}$ - UND  $^{13}\text{C}$ -VERSCHIEBUNGEN <sup>a</sup> DER TRIPPELDECKER I UND II BEI 302.6 K

Verbindung	Kern	Position	1/3			2			4/5		
			$\text{C}_5\text{H}_5$	B(1/3)	$\alpha$	$\beta$	C(2)	$\alpha$	$\beta$	C(4/5)	$\alpha$
I	$\delta_{\text{para}}(^1\text{H})$	52.69		43.08	-7.83		6.99		10.19		-8.27
	$\delta_{\text{para}}(^{13}\text{C})$	-358.6		-139.2	213.8	<i>b</i>	57.6		-215.7		140.1
	$\delta_{\text{para}}(^1\text{B})$		-1874						-736.4		
II	$\delta(^1\text{H})$	4.81		1.21	1.33		1.04		1.72		1.13
	$\delta(^{13}\text{C})$	86.3		7.5	18.6	64.5 <sup>c</sup>	14.6		21.9		15.2
	$\delta(^1\text{B})$		7.0						80.0		

<sup>a</sup> Die Vorzeichen der diamagnetischen Signale entsprechen der üblichen Vorzeichenkonvention, die Vorzeichen der  $\delta$  Para. Werte sind demgegenüber umgekehrt (vgl. Text), *b* Kein getrenntes Signal (vgl. Text), <sup>c</sup> Signal mit schlechtem Signal/Rausch-Verhältnis.

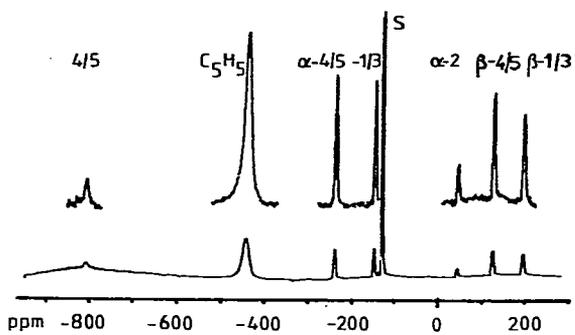


Fig. 3. 50.3 MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von I bei 302.5 K. S = Solvens ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Bezüglich ppm-Skala siehe Text.

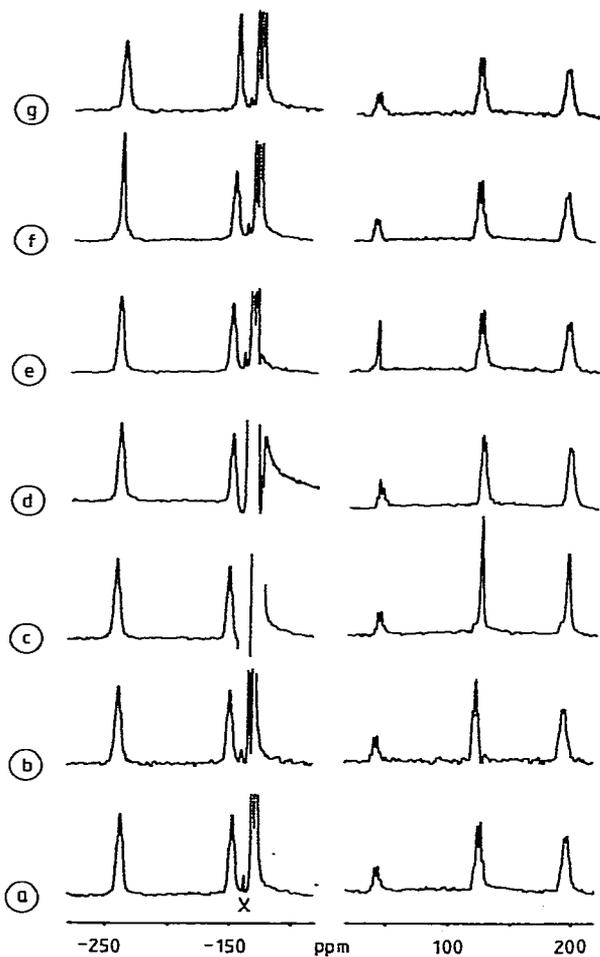


Fig. 4. 50.3 MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR von I in  $\text{C}_6\text{H}_6$  bei 302.5 K. a ohne Entkopplung, b–g selektiv entkoppelt (vgl. Text). X = Verunreinigung.

man  $\delta$  gegen den Molenbruch von I,  $f_p$ , aufträgt. Auf diese Weise können sämtliche Signale von I und II korreliert werden ( $r \geq 0.9997$ ). Aus den bekannten Signalen von II folgt damit die Zuordnung aller Signale von I, sie wird gestützt durch selektive Proton-Proton-Doppelresonanzexperimente an teilparamagnetischen Proben.

Das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von I ist in Fig. 3 wiedergegeben; bezüglich der ppm-Skala gilt das für Fig. 1 Gesagte (siehe auch Tabelle 1). Die Halbwertsbreiten, die zwischen ca. 40 und 850 Hz liegen, erlauben für sämtliche Substituenten-C-Atome die Beobachtung von  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Multipletts (vgl. Fig. 4a) wie sie ähnlich für paramagnetische Metallocene gefunden werden [4]. Signalmultiplizitäten und Integrale erlauben die weitgehende Zuordnung; offen bleibt zunächst die Unterscheidung der C( $\alpha$ ) bzw. C( $\beta$ )-Signale. Für C(2) lässt sich zwischen -3500 und +1700 ppm kein getrenntes Signal finden. Wir können nicht ausschliessen, dass eine zu grosse Signaltbreite die Aufnahme verhindert. Es ist auch möglich, dass C(2) zufällig mit  $\text{C}_5\text{H}_5$  zusammenfällt. Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Integrale unterscheidet jedoch nicht sicher genug, ob in Fig. 3 dem Signal bei  $\approx 450$  ppm die Intensität 10 oder 11 zukommt. Die Angabe von  $\delta^{\text{para}}(\text{C}(2))$  in Tabelle 1 erfolgt mit diesem Vorbehalt.

Für die weitere Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale sowie die Absicherung der  $^1\text{H}$ -Ergebnisse haben wir selektive  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Entkopplungsversuche durchgeführt. Sie sind in Fig. 4 wiedergegeben. Für die Spektren b-g ist die Lage der  $\{^1\text{H}\}$ -Frequenz im  $^1\text{H}$ -Spektrum (vgl. Fig. 1) markiert; b liegt auf H( $\beta$ -4/5), c genau zwischen beiden H( $\beta$ )-Signalen. Das Solvenssignal ist in Fig. 4a-g im Ausschnitt wiedergegeben; in Fig. 4c ist es stark gestört, in Fig. 4d als schwach gestörtes Singulett ausgebildet. Die beiden unabhängigen Methoden der Signalzuordnung mit ihren Ergebnissen in Fig. 2 und 4 führen zu übereinstimmenden Resultaten.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum findet sich bei ungewöhnlich niederem Feld ein Signal mit 9000 Hz Halbwertsbreite. Die NMR-Daten von I und II sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

## Diskussion

Der paramagnetische 33-Valenzelektronen-Tripeldecker I verhält sich den NMR-Daten zufolge ähnlich wie ein radikalisches Metallocen: Kurze Elektronenspinrelaxationszeit und beschränkte Spindelokalisierung führen zu gut aufgelösten Spektren. Sie ermöglichen die eindeutige Identifizierung des Moleküls. Insbesondere zeigen sie, dass die NMR-Spektroskopie zu langsam ist, um die mögliche Lokalisierung des ungepaarten Elektrons an einem Nickelatom nachzuweisen. Der schnelle Elektronenaustausch ist vielmehr ein möglicher Elektronenrelaxationsmechanismus, der NMR-Signale beobachtbar macht.

Kobaltocene (III) und Nickelocinium-Ionen (IV) mit ebenfalls einem ungepaarten Elektron sollten I am nächsten kommen. Während IV ein  $\delta^{\text{para}}(^1\text{H})$  105 aufweist [5], erscheint das Cp-Signal für III mit  $\delta^{\text{para}}(^1\text{H})$  56.2 [6] praktisch an derselben Stelle wie für I. Das legt den Vergleich der elektronischen Situation von I und III nahe. Es ist allgemein bekannt, dass die obersten Orbitale von III eine relative Anordnung und Besetzung wie in Fig. 5a haben. Für I ziehen wir die Ergebnisse heran, die Hoffmann et al. [7] für den 34-Valenzelektronen-

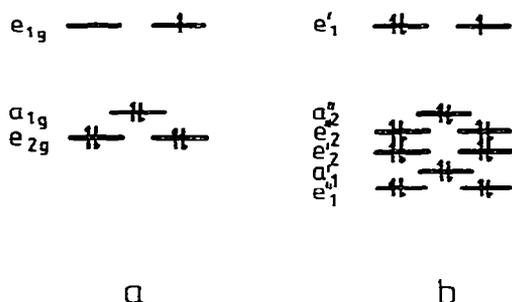


Fig. 5. Oberste besetzte Orbitale für (a)  $(C_5H_5)_2Co$ , (b)  $[(C_5H_5)_3Ni_2]^+$ .

Tripeldeckersandwich  $[(C_5H_5)_3Ni_2]^+$  erhalten haben (Fig. 5b). In der weiteren Diskussion bleibt die Symmetriestörung durch den  $C_3B_2$ -Ring in I der Einfachheit halber unberücksichtigt. Gemäss Fig. 5a, b befindet sich das ungepaarte Elektron jeweils in Orbitalen, die überwiegend Metall- $d_{xz}/d_{yz}$ - und geringen Cyclopentadienyl- $e_1$ -Anteil haben [7]. Wie in Kobaltocenen dürfte daher die  $\pi$ -Delokalisierung 1. Ordnung beim Spintransfer auf die Cp-Liganden dominieren. Das bestätigt das Cp- $^{13}C$ -Signal bei niederem Feld. Mit  $\delta^{para}(^{13}C) -358.6$  ist es jedoch wesentlich weniger verschoben als in Kobaltocen ( $-577$  ppm), was zusätzliche Ursachen für die Verschiebung anzeigt.

Weniger übersichtlich ist die Situation im zentralen  $C_3B_2$ -Ring von I. Ordnet man den Verschiebungen in Tabelle 1 Spinrichtungen zu, so ergibt sich Fig. 6a. Dieses Ergebnis lässt sich weder mit  $\pi$ -Delokalisierung 1. Ordnung, noch mit  $\pi$ -Polarisierung [8], eine Delokalisierung 2. Ordnung, (Fig. 6b) oder  $\sigma$ -Delokalisierung [9] (Fig. 6c) erklären. Eine brauchbare Näherung ergibt sich jedoch nach Kombination von Fig. 6b und c, wobei im Fünfring die  $\sigma$ -Delokalisierung dominiert. Die Spinrichtung an H( $\alpha$ ), H( $\beta$ ) und C( $\alpha$ ) wird verständlich, wenn man bedenkt, dass die  $\sigma$ -Delokalisierung entlang der Seitenkette rasch abklingt und dass Hyperkonjugation selektiv Spindichte aus dem  $\pi$ -System auf H( $\alpha$ ) und C( $\beta$ ) überträgt. Ein ähnliches Zusammenwirken von Mechanismen haben wir in Chromocenen und Vanadocenen gefunden, wo jedoch die  $\pi$ -Polarisierung dominiert [6,10]. Nicht in dieses Bild passt die Hochfeldlage des C( $\alpha$ -2)-Signals. Es ist ausserdem zu bedenken, dass wegen mangelnder Information über die g-Faktoren von I nichts über die dipolaren Anteile der Verschiebungen bekannt ist.

Ungewöhnlich ist die paramagnetische  $^{11}B$ -NMR-Verschiebung von  $-1874$  ppm. Bereits früher wurden sehr grosse  $\delta^{para}(^{11}B)$  an einem Chromocarbon festgestellt [11]; sie gehen jedoch auf drei ungepaarte Elektronen zurück, während in I nur eines vorliegt. Das Vorzeichen von  $\delta^{para}(^{11}B)$  stimmt mit der vorgeschlagenen Elektronendelokalisierung überein. Ungeklärt ist noch, warum B(1/3) wesentlich weiter verschoben ist als C(4/5), während sich die Signale der Alkylreste an diesen Ringpositionen sehr ähnlich verhalten.

Das Zusammenwirken der Elektronenspindelokalierungen im  $C_3B_2$ -Ring gemäss Fig. 6b und c sehen wir in guter Übereinstimmung mit dem Schema in Fig. 5b sowie den zugehörigen Details in Ref. 7. Das ungepaarte Elektron befindet sich in einem MO, an dem  $\pi$ -Orbitale des mittleren Fünfringes kaum beteiligt

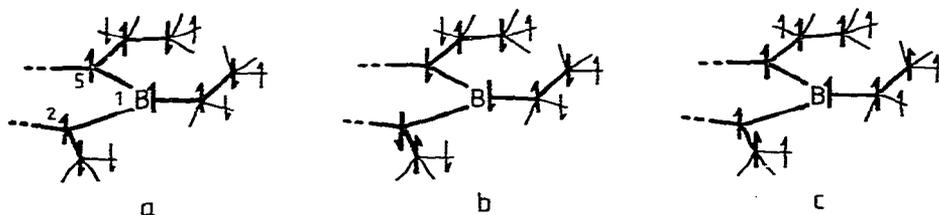


Fig. 6. Ausrichtung des ungepaarten Elektronenspins im Diborolenfragment von I. (a) experimentell, (b) gemäss  $\pi$ -Polarisierung, (c) gemäss  $\sigma$ -Delokalisierung.

sind. Es tritt also nicht direkte  $\pi$ -Delokalisierung wie für die äusseren Cp-Ringe in den Vordergrund, sondern die  $\pi$ -Polarisierung der Elektronen in den  $e_1$ -Orbitalen. Die mitbeteiligte  $\sigma$ -Delokalisierung andererseits entspricht der starken Wechselwirkung, die Hoffmann et al. in  $[(C_5H_5)_3Ni_2]^+$  zwischen den  $\sigma$ -Orbitalen des mittleren Cp-Ringes und den CpNi-Fragmenten finden.

### Experimentelles

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in Röhrchen, die abgeschmolzen oder mit Glasschliffstopfen ausgerüstet waren. Sämtliche Lösungen wurden unter Schutzgas hergestellt. Ein Bruker CXP 200 Spektrometer diente zur Aufnahme der paramagnetischen  $^1H$ -,  $^{11}B$  und  $^{13}C$ -Spektren, die anderen Spektren stammen von einem Varian XL 100 sowie CFT 20 Gerät.

Gemische der beiden Spezies I und II wurden durch in situ-Reduktion einer Lösung von I in THF- $d_6$  hergestellt. Ein NMR-Röhrchen wurde dazu am oberen Ende unter Vakuum mit einem Kaliumspiegel versehen. Die Lösung von I wurde unter Stickstoff so eingefüllt, dass zunächst kein Kaliumkontakt möglich war. Abgeschmolzen lieferten solche Proben Spektren von I. Kurzer Kaliumkontakt durch Wenden des Röhrchens erzeugte geringe Anteile von II. Vielfaches Wiederholen des Vorganges lieferte eine Spektrenserie mit steigenden Anteilen an II und schliesslich das Spektrum der diamagnetischen Verbindung.

### Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie. Unser Dank gilt auch den Herren Dr. S. Berger und A. Mbonimana für die Aufnahme von NMR-Spektren.

### Literatur

- 1 W. Siebert, J. Edwin und M. Bochmann, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 917.
- 2 F.H. Köhler, K.H. Doll und W. Prössdorf, *Angew. Chem.*, **92** (1980) 487 und *Prüh. Mitt. dieser Reihe*.
- 3 M. Bochmann, Diplomarbeit, Universität Marburg 1977.
- 4 F.H. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, **91** (1976) 57.
- 5 H.P. Fritz und F.H. Köhler, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, **585** (1971) 22.
- 6 F.H. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, **110** (1976) 235.
- 7 J.W. Lauher, M. Elian, R.H. Summerville und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 3219.
- 8 D.A. Levy und L.E. Orgel, *Mol. Phys.*, **3** (1961) 583.
- 9 (a) R. Prins, *J. Chem. Phys.*, **50** (1969) 4804; (b) M.F. Rettig und R.S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 3432.
- 10 F.H. Köhler und K.H. Doll, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 11 R.J. Wiersema und M.F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 761.