

Preliminary communication

NMR-SPEKTROSKOPIE AN PARAMAGNETISCHEN KOMPLEXEN

XXX*. η^1/η^5 -LIGANDAUSTAUSCH IN TRICYCLOPENTADIENYL-VANADIUM

F.H. KÖHLER* und W.A. GEIKE

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

(Eingegangen den 26. August 1983)

Summary

The tricyclopentadienylvanadium derivatives $(RC_5H_4)_3V$ with $R = H$ (I) and CH_3 (II) were prepared from the corresponding vanadocene monochlorides. Paramagnetic 1H and ^{13}C NMR spectroscopy confirm the presence of $(\eta^5-Cp)_2-V(\eta^1-Cp)$ with rapid metalotropic rearrangement of η^1-Cp . In a mixture of I and II at least one cross isomer can be detected. This establishes intermolecular η^1/η^5 ligand exchange.

Unter den fluktuierenden Cyclopentadienyl-Derivaten der Übergangsmetalle [1] gibt es nur wenige Verbindungen, für die η^1/η^5 -Austausch NMR-spektroskopisch beobachtet wurde; das jüngste Beispiel ist $Cp_2Pd(PR_3)$ [2]. Alle bisherigen Studien wurden mit diamagnetischen Verbindungen durchgeführt, die zwei oder vier Cp-Liganden enthalten. Nachdem indirekte Hinweise aus den Zerfallsprodukten von deuterierten Proben vorliegen [3], gelang es uns nun, den η^1/η^5 -Austausch in Cp_3V mit paramagnetischer NMR-Spektroskopie nachzuweisen.

Anknüpfend an unsere Arbeiten über den Verbindungstyp Cp_2V-R [4] haben wir Tricyclopentadienylvanadium, (I), genauer untersucht. Das auf bekanntem Wege [5] synthetisierte I hat zwei ungepaarte Elektronen und liefert die NMR-Spektren in Fig. 1. Mit den paramagnetischen Verschiebungen bei 298 K, $\delta_{298}^{para}(^1H) -119$ und $\delta_{298}^{para}(^{13}C) 159$ ppm [6] liegen Signale vor, die für η^5-Cp typisch sind [4]. Lässt man in I nur Rotation um die Cp–V-Bindungen zu, so sind gemäss dem Modell in Fig. 1 für das η^1-Cp je drei 1H - und ^{13}C -Signale zu er-

*Für Mitteilung XXIX siehe F.H. Köhler und W.A. Geike, *J. Magn. Reson.*, 53 (1983) 297.

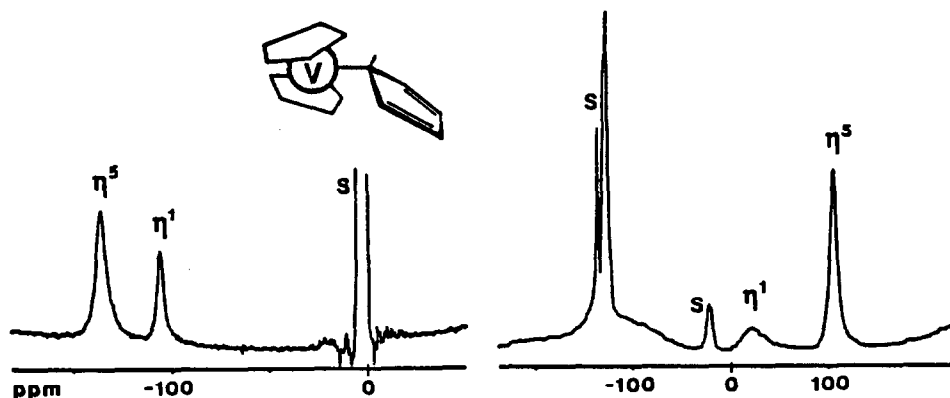


Fig. 1. NMR-Spektren von Cp_3V , (I). Links: 200 MHz- ^1H , gelöst in THF-d_2 , 266 K. Rechts: 50.3 MHz- ^{13}C , gelöst in Toluol-d_6 , 270 K. S = Solvens. Die Skalierung erfolgte willkürlich relativ TMS, weswegen δ^{para} nicht direkt aus der Figur entnommen werden kann.

warten; davon sollte H(4) charakteristisch weit (bis zu 700 ppm [4b]) nach tiefem Feld verschoben sein. Stattdessen finden sich nur je ein Signal mit $\delta_{298}^{\text{para}}(^1\text{H}) -91$ und $\delta_{298}^{\text{para}}(^{13}\text{C}) 123$ ppm, was ^1H -wide-line-Messungen bei unbekannter Temperatur [5] bestätigt

Nach zahlreichen diamagnetischen fluktuierenden η^1 -Cp-Verbindungen [1] liegt hier erwartungsgemäss das erste paramagnetische Beispiel mit schneller metallotroper Umlagerung am η^1 -Cp vor. Vorläufige Tieftemperaturmessungen zeigen, dass die Fluktuation bis 187 K im 200 MHz- ^1H -NMR nicht eingefroren werden kann.

Mit Hochtemperatur-NMR sollte nachzuweisen sein, ob η^1/η^5 -Cp Austausch stattfindet. Leider zerfällt Cp_3V bereits unterhalb 0°C langsam unter Bildung von Vanadocen, das mit ^1H -NMR selbst in geringer Konzentration nachweisbar ist. Bei 65°C sind η^1 - und η^5 -Cp noch getrennt zu beobachten. Bei 100°C überlebt I in einer frisch bereiteten konzentrierten Lösung die Temperierzeit nicht.

Als Ausweg haben wir $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_3\text{V}$ (II) durch Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{VCl}$ [9] mit $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Na}$ hergestellt und aus dem Pentanextrakt des Reaktionsrückstandes als schwarzbraunes Öl gewonnen. Im ^{13}C -Spektrum von II (Fig. 2) ist der Hochfeldbereich mit den Ring-C-Signalen nicht völlig geklärt: Die versuchsweise Zuordnung der η^5 -Liganden steht nicht im Widerspruch zu früher untersuchten $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{V-X}$ [4a,9]; die Signale des η^1 -Liganden dürften teilweise vom Solvens und den η^5 -Liganden gestört werden.

Bei niederem Feld kann jedoch klar zwischen den C(α)-Signalen der η^1 - und η^5 -Liganden unterschieden werden ($\delta_{298}^{\text{para}}(\text{C}(\alpha)) -340$, $\delta_{298}^{\text{para}}(\text{C}(\alpha')) -452$ ppm). Eine ungefähr äquimolare Mischung von I und II in Toluol ergibt neben den Signalen von I und II sowohl im ^1H - als auch ^{13}C -Spektrum mehrere neue Signale. Hier benutzen wir als Sonde nur den gesicherten C(α)-Bereich. Fig. 2(A) zeigt bei C(α) eine Tieffeld-Schulter, die nach weiterer Zugabe von I in Fig. 2(B) als getrenntes Signal erscheint. Dieses Signal muss zum η^5 - $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)$ -Liganden von Isomeren gehören, die mindestens ein unsubstituiertes Cp als η^1 - bzw. η^5 -Ligand enthalten. Damit ist nachgewiesen, dass die Tricyclopentadienyl-Derivate des Vanadiums einen η^1/η^5 -Ligandaustausch erleiden, der intermolekular erfolgt.

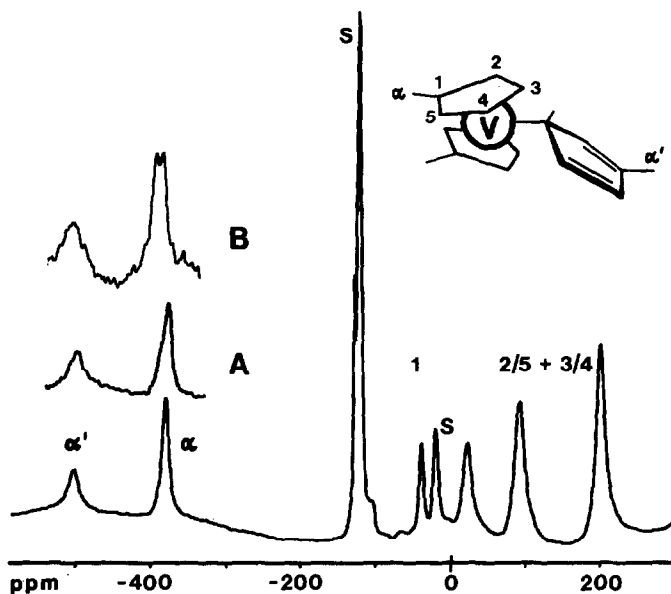


Fig. 2. ^{13}C -NMR-Spektrum von $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_3\text{V}$ (II), gelöst in Toluol- d_6 bei 270 K. S = Solvens; bezüglich Skalierung vgl. Fig. 1. (A) Nach etwa äquimolarem Zusatz von I. (B) Nach Zusatz von I im Überschuss.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 B.E. Mann in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Vol. 3, Kap. 20.
- 2 H. Werner, H.-J. Kraus, U. Schubert, K. Ackermann und P. Hofmann, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 517.
- 3 J. Guo-shu Lee und C.H. Brubaker Jr., *J. Organomet. Chem.*, 135 (1977) 115.
- 4 (a) F.H. Köhler, W. Prössdorf und U. Schubert, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4096; (b) F.H. Köhler, P. Hofmann und W. Prössdorf, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6359.
- 5 F.W. Siegert und H.J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 131.
- 6 Sämtliche Verschiebungen wurden relativ zu einem Solvenssignal gemessen. Die Umrechnung relativ zu Standardmolekülen (für $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{R}$ Ferrocene [7], für $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\text{R}$ die gleichfalls fluktuierenden $(\text{RC}_5\text{H}_4)\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ [8] mit jeweils $\text{R} = \text{H}$ und CH_3) und nach dem Curie-Gesetz lieferten die δ_T^{para} . Hochfeldverschiebungen paramagnetischer Moleküle haben ein positives Vorzeichen.
- 7 F.H. Köhler und G. Matsubayashi, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) 391.
- 8 (a) A. Davison und P.E. Rakita, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 289; (b) Yu.K. Grishin, N.M. Sergeev und Yu.A. Ustynuk, *Org. Magn. Reson.*, 4 (1972) 377; (c) S.R. Stobart und R.D. Holmes-Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 159.
- 9 F.H. Köhler und W. Prössdorf, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3464.