

HEINZ P. FRITZ und CORNELIUS G. KREITER

Spektroskopische Untersuchungen
an organometallischen Verbindungen, XXVIII¹⁾

**¹H-NMR- und IR-Spektrum
des Tropylium-vanadin(—I)-tricarbonyls**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 20. Dezember 1963)

Von $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{V}(\text{CO})_3$ wird das ¹H-NMR-Spektrum zwischen —50 und 160° sowie das IR-Spektrum bei Raumtemperatur beschrieben. Es wird gezeigt, daß bei höheren Temperaturen nicht mehr ein heptagonal-symmetrischer Ringligand vorliegt.

Durch Umsetzung von Vanadinhexacarbonyl mit überschüssigem Cycloheptatrien erhält man in glatter Reaktion einen π -Komplex des Vanadins(—I), das Tropylium-vanadin(—I)-tricarbonyl²⁾. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt³⁾, liegt im Kristallzustand ein hochsymmetrisches Molekül vor. Der heptagonale Tropyliumring ist axialsymmetrisch über dem Vanadinatom, parallel zur Ebene der drei CO-Liganden, angeordnet.

Nach dieser Struktur wäre ein ¹H-NMR-Spektrum mit nur einem scharfen Signal, entsprechend den sieben gleichartigen Protonen, zu erwarten. Wiederholte Beobachtungen^{2,4)} ergaben jedoch nur eine breite Absorption bei 145 Hz bei niedrigeren Feldstärken im Vergleich zum Signal der Methylprotonen des Toluols. Diese Absorption besitzt eine Halbwertsbreite von 20 Hz und weist außerdem zwei unsymmetrische, unscharfe Maxima im Abstand von etwa 10 Hz auf.

Die Deutung dieses Spektrums durch Annahme einer Spin-Spin-Kopplung von ⁵¹V [natürliche Häufigkeit 99.76%] mit den Ringprotonen liegt zwar nahe, ist jedoch unwahrscheinlich, da ⁵¹V einen Kernspin von $I = 7/2$ [$h/2\pi$] besitzt. Bisher wurde nämlich eine derartige Kopplung bei einem Übergangsmetallkomplex, dessen Zentralatom einen von $I = 1/2$ [$h/2\pi$] verschiedenen Kernspin aufweist, nicht beobachtet.

Wir haben deshalb von einer ca. 15-proz. Lösung von $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{V}(\text{CO})_3$ in Toluol ¹H-NMR-Spektren zwischen —50 und 160° aufgenommen. Die jeweils beobachteten Signale sind für einige charakteristische Temperaturen in Abbild. 1 wiedergegeben. Bei —50° beobachteten wir das für die äquivalenten Protonen eines symmetrischen Siebenringes zu erwartende scharfe Signal, da sich die thermische Energie der Moleküle in Lösung bei tieferer Temperatur mit der im Kristall bei Raumtemperatur in

¹⁾ XXVII. Mitteil.: H. P. FRITZ und K.-E. SCHWARZHANS, Chem. Ber. 97, 1390 [1964], vorstehend.

²⁾ R. P. M. WERNER und S. A. MANASTYRSKYI, J. Amer. chem. Soc. 83, 2023 [1961].

³⁾ G. ALLEGRA und G. PEREGO, Ric. sci., Parte II 1, 362 [1961].

⁴⁾ Eigene Untersuchungen.

etwa vergleichen lässt. Dieses Signal erscheint bei -50° bei 138 Hz bei tieferen Feldern gegenüber der Absorption der Methylprotonen des Toluols und zeigt mit steigender Temperatur bis etwa 30° eine geringe, aber merkliche Verschiebung nach niedrigeren Feldstärken, verbunden mit einer gleichzeitigen, tiefgreifenden Formveränderung. Zwischen 30 und 160° bleiben dann chemische Verschiebung und Signalform ungefähr gleich.

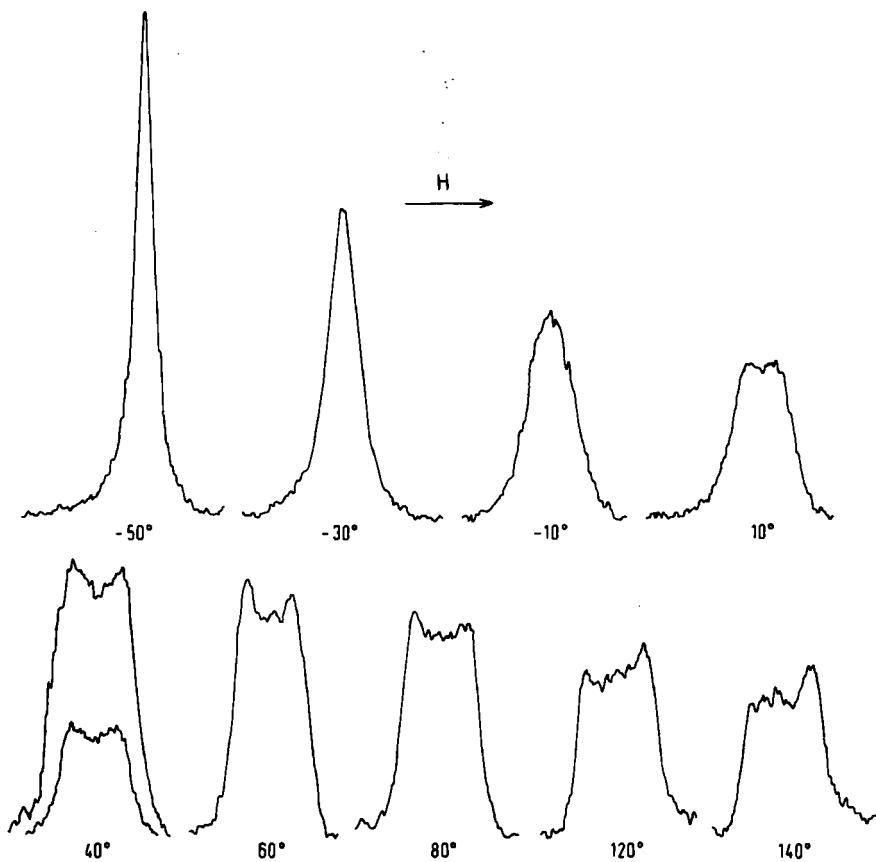


Abbildung 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{V}(\text{CO})_3$ im Temperaturbereich -50 bis 140°
($c = 103 \text{ mg}/600 \text{ mg Toluol}$)

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Tropylium-vanadin(-I)-tricarbonyls bei Raumtemperatur ist zwangslässig nur durch Annahme einer Symmetrierniedrigung des Ringliganden erklärbar. Eine solche kann am ehesten durch Auflösung des delokalisierten $6\text{-}\pi$ -Elektronen-Systems und Ausbildung dreier lokalisierter Doppelbindungen erfolgen. Auf diese Weise entsteht ein Carbonium-Ion, in dessen freies p-Orbital Elektronen vom Vanadin(-I) abgegeben werden dürfen. In einem solchen System sollten dann einmal die sechs olefinischen Protonen unterschiedliche, aber nur wenig

voneinander differierende, chemische Verschiebungen aufweisen, zum anderen sollte das Signal des siebten Protons ebenfalls im gleichen Bereich auftreten, wenn eine Auffüllung seines leeren p-Orbitals erfolgt. Aus der dann vorliegenden sp^2 -Hybridisierung resultiert somit ein quasi-olefinisches Proton.

Für die Ausbildung verschiedener Molekülgestalten beim $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{V}(\text{CO})_3$ dürften vor allem zwei Effekte verantwortlich sein: Die mit beträchtlichem Energiegewinn verbundene Aromatisierungstendenz des Tropylium-Ions, sowie das Bestreben des Vanadins, überschüssige Ladung abzugeben und die formale Koordinationszahl 7 zu erreichen, wie sie im $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ ⁵⁾ vorliegt.

Um abzuschätzen, wie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines unsymmetrischen C_7H_7 -Ringes mit drei lokalisierten Doppelbindungen aussieht, haben wir mittels des Programms FREQINT IV ein $\text{A}_2\text{B}_2\text{CD}_2$ -System errechnet, unter Annahme plausibler Kopplungskonstanten und stetig steigender Abschirmung der Protonen mit zunehmender Entfernung vom Carbonium-C-Atom. Dieses ist mit Sicherheit die Stelle größten Elektronenmangels, was gleichzeitig für die benachbarten olefinischen Protonen die geringste Abschirmung ergibt. Die verwendeten Parameter sind in Tab. 1, das damit erhaltene theoretische Spektrum dieses „fiktiven“ Moleküls in Abbild. 2 angegeben. Das Ergebnis zeigt, daß die tatsächlichen Verhältnisse in etwa unseren Modellvorstellungen entsprechen, wenn auch weitere Parametersätze zu noch besserer Übereinstimmung mit dem Experiment führen würden.

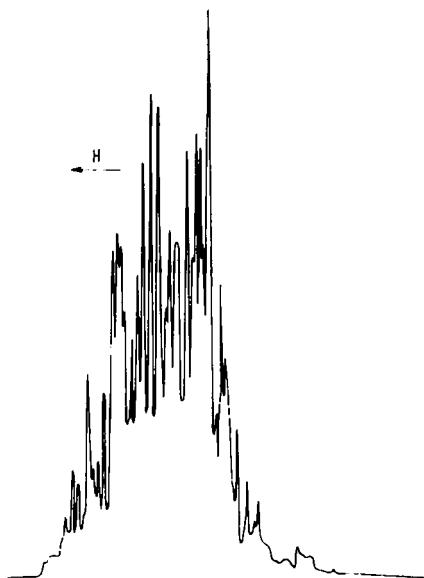


Abbildung. 2. Berechnetes $\text{A}_2\text{B}_2\text{CD}_2$ -Spektrum

Wir sehen somit in der Symmetrierniedrigung des Tropyliumringes bei Raumtemperatur (möglicherweise verbunden mit einer nicht mehr axialsymmetrischen Anordnung von Ring und Metall) unter Ausbildung einer vierten koordinativen

⁵⁾ E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. Naturforsch. 9b, 503 [1954].

Tab. 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten eines $A_2B_2CD_2$ -SystemsChemische Verschiebungen δ [Hz]

$$\begin{aligned}\delta(1) &= 2.00 \\ \delta(2) &= 4.00 = \delta(7) \\ \delta(3) &= -4.00 = \delta(6) \\ \delta(4) &= -6.00 = \delta(5)\end{aligned}$$

Kopplungskonstanten J [Hz]

$| | | | |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $J(12) = 6.00$ | $J(23) = 9.00$ | $J(34) = 6.00$ | $J(45) = 9.00$ |
| $J(13) = 0.20$ | $J(24) = 1.00$ | $J(35) = 1.00$ | $J(46) = 1.00$ |
| $J(14) = 0.00$ | $J(25) = 0.20$ | $J(36) = 0.20$ | $J(47) = 0.20$ |
| $J(15) = 0.00$ | $J(26) = 0.00$ | $J(37) = 0.00$ | |
| $J(16) = 0.20$ | $J(27) = 0.10$ | | $J(56) = 6.00$ |
| $J(17) = 6.00$ | | $J(67) = 9.00$ | $J(57) = 1.00$ |$

$d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung vom Metall zum Siebenring die Ursache für das bisher „unerklärliche“ $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Tropylium-vanadin(–I)-tricarbonyls.

Die verschiedentlich beobachteten Ringverengungen, z. B. beim $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^{\oplus 6}$, oder Ringerweiterungen an Übergangsmetall-Komplexen⁷⁾ könnten über analoge Zwischenstufen mit starker Wechselwirkung einzelner C-Atome zum Zentralmetall verlaufen, ebenso wie allgemein Substitutionsreaktionen an Aromaten-Metall- π -Komplexen durch eine Wechselwirkung zwischen Metall und eintretenden Substituenten eingeleitet werden dürften.

IR-SPEKTREN

Als Ergänzung der Aussagen des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums wurde das IR-Spektrum von $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{V}(\text{CO})_3$ bei Raumtemperatur vermessen. In Tab. 2 sind die Wellenzahlen der beobachteten Banden zusammengestellt.

Entsprechend den spektralen Auswahlregeln sind für komplex gebundenes (C_7H_7) nach C_{7v} 7 und nach C_{2v} 36 IR-aktive Normalschwingungen zu erwarten. Tab. 2 zeigt, daß im polykristallinen Zustand im wesentlichen tatsächlich 7 Banden nach Lage und Intensität als Normalschwingungen in Frage kommen. In CS_2 -Lösung sind in den von Lösungsmittelbanden freien Spektralbereichen merklich mehr intensive Absorptionen zu registrieren. Insbesondere spaltet die stärkste Ligandenbande (bei $785/\text{cm}$ im festen Zustand) in zwei Absorptionen bei 766 und $785/\text{cm}$ auf. Ferner befindet sich im Spektrum des polykristallinen Komplexes zwischen 1000 und $1300/\text{cm}$ nur eine mittelstarke Bande, gegenüber vier in dem des gelösten. Schließlich zeigt die vco -Bande der Rasse E eine deutliche Schulter, was auf eine Abweichung von der heptagonalen Symmetrie des Ringes hindeutet.

Insgesamt läßt sich somit aus dem IR-Spektrum von $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{V}(\text{CO})_3$ in Lösung bei Raumtemperatur auf Symmetrierniedrigung schließen, wenn auch keine bestimmte Symmetrie festgelegt werden kann.

⁶⁾ J. D. MUNRO und P. L. PAUSON, J. chem. Soc. [London] 1961, 3479; W. FRÖHLISCH, Dissertat. Univ. München 1961.

⁷⁾ E. O. FISCHER und S. BREITSCHAFT, Chem. Ber. 96, 2451 [1963].

Tab. 2. IR-Frequenzen [cm^{-1}] von $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{V}(\text{CO})_3$

Nujol/Hostaflon	Schwefelkohlenstoff	Nujol/Hostaflon	Schwefelkohlenstoff
3021 sw	3058 m	960 m	963 s
2933 w	2920 w	907 m	898 sh
2004 ss	1980 ss	844 s	832 s
1940 ss	1935 sh	785 ss	785 ss
	1930 ss		766 s
1478 sw	CS ₂	703 w	694 w
1461 sw			672 w
1452 w			665 w
1431 m		593 s	nicht untersucht
1244 m	1246 m	549 w	
	1199 ms	526 s	
1170 w	1171 m	490 s	
	1126 m	448 s	
	1098 w		
1071 w	1068 w		
	1038 w		

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir für die Förderung dieser Arbeit durch Überlassen von $\text{V}(\text{CO})_6$, dem BUNDESMINISTERIUM FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG für die Bewilligung des NMR-Spektrometers, Herrn Dr. A. A. BOTHNER-BY, Mellon Institut, für Überlassen des FREQINT IV-Programmes, dem INSTITUT FÜR PLASMA-PHYSIK, Garching, für Rechenzeit an der IBM 7090 und Fräulein G. AMANN für ihre freundliche Hilfe bei der Aufnahme der IR-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren erfolgte an einer Lösung von 103 mg $\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{V}(\text{CO})_3$ in 600 mg *Toluol* mittels eines A-60-NMR-Spektrometers der VARIAN Associates, Palo Alto. Als Standard diente das Methyldiagramm des Toluols (reines Toluol $\tau = 2.32$), die chemischen Verschiebungen sind in Hz positiv nach niedrigeren Feldstärken angegeben. Die Temperaturänderung wurde mit dem entsprechenden Zusatzgerät der Fa. VARIAN erreicht, der Temperaturvariator war mit Hilfe des Methanol-Spektrums geeicht.

Die IR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer, Mod. 21, mit NaCl- und CsBr-Optik an polykristallinen Proben in Nujol/Hostaflon-Aufschämmung, sowie an einer CS₂-Lösung vermessen.

$\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{V}(\text{CO})_3$ war nach der Literatur²⁾ erhältlich.