

- 1977, 23, 1; J. A. Davies, F. R. Hartley, *Chem. Rev.* 1981, 81, 79; A. P. Zuur, W. L. Groenveld, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1967, 86, 1103; J. Reedijk, A. P. Zuur, W. L. Groenveld, *ibid.* 1967, 86, 1127; J. Reedijk, W. L. Groenveld, *ibid.* 1968, 87, 513, 553, 1079; J. Reedijk, *ibid.* 1969, 88, 86; B. J. Hathaway, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.* 1960, 3705; B. J. Hathaway, D. G. Holah, A. E. Underhill, *ibid.* 1962, 2444; B. J. Hathaway, D. G. Holah, *ibid.* 1964, 2400; I. Rapaport, L. Helm, A. E. Merbach, P. Bernhard, A. Ludi, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 873; M. Brown, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. J. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1169; A. Sen, T.-W. Lai, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 4627; R. R. Thomas, A. Sen, *Inorg. Synth.* 1989, 26, 128; C. K. Alesbury, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1980, 76, 244; K. Nilsson, A. Oskarsson, *Acta Chem. Scand. A* 1984, 38, 79; A. Bruckner, H. Vogt, L. Riesel, *Z. Chem.* 1987, 27, 415; A. De Renzi, A. Panunzi, A. Vitagliano, G. Paiaro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 47; P. R. Johnson, J. M. Pratt, R. I. Tilley, *ibid.* 1978, 606; R. R. Thomas, V. Chebolu, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 4096.
- [2] F. A. Cotton, K. J. Wiesinger, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 871; J. M. Mayer, E. H. Abbott, *ibid.* 1983, 22, 2774; K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 8247; L. M. Dikareva, V. I. Andrianov, A. N. Zhilyaev, I. B. Baranovskii, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 1989, 34, 240.
- [3] Siehe beispielsweise J. Michl, *Science* 1991, 252, 511; S. C. Huckett, S. Batten, R. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, Paper INORG 345 (201st ACS National Meeting, Atlanta, Georgia), 1991; B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 1546; B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 60.
- [4] Z. Jiang, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 9655; A. Sen, *Acc. Chem. Res.* 1988, 21, 421, zit. Lit.
- [5] Siehe beispielsweise M. Shibata, *Top. Curr. Chem.* 1983, 110, 13–16; D. M. Eichhorn, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 3607.
- [6] Die Reaktion von $[Re_2(O_2C_4H_7)_8Cl_2]$ mit $AgBF_4$ und dann mit $(Et_3O)BF_4$ liefert auch in geringen Ausbeuten I: K. R. Dunbar, A. Quilleveré, unveröffentlicht.
- [7] Verbindung 1 kristallisiert in einer kubisch-raumzentrierten Raumgruppe mit den Zellkonstanten $29.22(1)$ Å und $V = 24947(22)$ Å³.
- [8] Berechnet für $[Re_2(NCCN)_8][Mo_6O_12]$: C 8.09, H 1.02, N 4.72; gefunden: C 8.39, H 1.20, N 4.78. Die Analysenwerte werden besser, wenn man geringe Mengen an freiem CH_3CN im Gitter berücksichtigt. Kristalldaten für 2: $4CH_3CN \cdot 2H_2O$ bei $-90^\circ C$: $C_{24}H_{40}N_{12}O_{4a}Mo_{12}Re_2$, $M = 2742.44$, monokline Raumgruppe $C2/c$, $a = 18.36(2)$, $b = 22.67(2)$, $c = 17.45(2)$ Å, $\beta = 90.31(9)^\circ$, $V = 7236(22)$ Å³, $Z = 4$. $\rho_{ber} = 2.508$ g cm⁻³, $\mu(Mo_K) = 54.03$ cm⁻¹; die Datensammlung erfolgte mit einem Rigaku-AFC6-S-Diffraktometer, ω - 2θ -Scans, 6508 unabhängige Reflexe mit $6 \leq 2\theta \leq 50^\circ$, Lorentz- und Polarisationskorrektur; zur Korrektur für die aus dem Intensitätsverlust dreier Testreflexe von ca. 60% folgende beachtliche Zersetzung diente ein linearer Korrekturfaktor; empirische Absorptionskorrektur (azimutale Scans mehrerer Reflexe mit χ nahe 90°), 2805 Reflexe mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ wurden für die Verfeinerung von 298 Variablen herangezogen, Konvergenz bei $R(R_w) = 0.066$ (0.083), Güte der Anpassung 2.56, shift/esd_{max} im letzten Cyclus 0.13, größte Restelektronendichte (1.95 e Å⁻³) lokalisiert an Re. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW (Großbritannien) unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley-Interscience, New York, 1982, zit. Lit.; R. A. Walton, *Isr. J. Chem.* 1985, 25, 196; F. A. Cotton, R. A. Walton, *Struct. Bonding (Berlin)* 1985, 62, 7.
- [10] P. Dahlstrom, J. Zubietta, B. Neaves, J. R. Dilworth, *Cryst. Struct. Commun.* 1982, 11, 463; H. R. Allcock, E. C. Bissell, E. T. Shawl, *Inorg. Chem.* 1973, 12, 2963.
- [11] Ausgewählte IR-Absorptionen (KBr-Preßling, $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 2: 2350 m, 2285 w, 2250 w ($\nu(C\equiv N)$; 956 vs, 793 vs, 598 ms, 492 m ($\nu(Mo-O)$); 1: 2328 m, 2295 w ($\nu(C\equiv N)$; 1025 vs, 520 s ($\nu(B-F)$).
- [12] Die Formulierung des Kations als $[Re_2(NCCN)_8]^{4+}$ basiert auf der Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse von 2. Kristalle von 1 und 2 verlieren beim Herausnehmen aus der Mutterlauge schnell einen Teil der solvatisierenden Liganden und scheinen sich nach dem Verlust der axialen Solvensmoleküle, d. h. als $[Re_2(NCCN)_8]^{4+}$, zu stabilisieren.
- [13] Die elektrochemischen Untersuchungen wurden mit einer Pt-Elektrode gegen Ag/AgCl als Referenz durchgeführt. Die E_p^{red} - und E_p^{ox} -Werte für die Reduktion bei $E_{1/2} = +0.24$ V betragen $+0.185$ bzw. $+0.295$ V. Bei Potentialen negativer als $E_p^{\text{red}} = +0.295$ V trat ein kathodischer Strom auf, daher repräsentiert das Redoxpaar eine Reduktion.
- [14] Bei $350^\circ C$ beträgt der Gewichtsverlust 13% (Aufheizgeschwindigkeit 1 K min⁻¹); der berechnete Wert für den Verlust von acht CH_3CN -Gruppen ist für 2 13.33% (Abb. 2). Ein ähnlicher Verlust von koordiniertem CH_3CN bei niedrigen Temperaturen wurde für metallorganische, mit Keggin-Ionen cokristallisierte Kationen beschrieben: A. R. Siedle, W. B. Gleason, R. A. Newmark, R. P. Skarjune, P. A. Lyon, C. G. Markell, K. O. Hodgson, A. L. Roe, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 1667; A. R. Siedle, US-A 4673753.
- [15] S. N. Bernstein, K. R. Dunbar, L. E. Pence, unveröffentlicht.

Zum Mechanismus des kohärenrenten Wasserstofftunnelns in Trihydridokomplexen**

Von Hans-Heinrich Limbach*, Gerd Scherer, Marcus Maurer und Bruno Chaudret

Die Lösungs-¹H-NMR-Spektren mehrerer Trihydridokomplexe T weisen sehr große temperaturabhängige skalare Kopplungskonstanten J zwischen den metallgebundenen Wasserstoffatomen H_a und H_b (Abb. 1) auf^[1–7]. Zilm et al.^[5] und Weitekamp et al.^[6] haben dieses Phänomen als gegenseitigen quantenmechanischen Austausch zwischen den identischen Formen T und T^* identifiziert, der durch eine kohärente Wasserstofftunnelsfrequenz charakterisiert ist. Diese steht zur beobachteten Austauschkopplungskonstanten J in direkter Beziehung. Bei hohen Temperaturen sind die Wasserstoffatome einem klassischen, d. h. stochastischen Austauschprozeß unterworfen, der durch eine Geschwindigkeitskonstante k gekennzeichnet ist^[13]. Der Quantenprozeß wurde mit einem eindimensionalen Tunnelmodell beschrieben. Da die Reaktionskoordinate noch nicht im Detail diskutiert wurde^[6, 7], untersuchten wir verschiedene mögliche Reaktionswege der Wasserstoffbewegung im Hinblick auf ihre Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

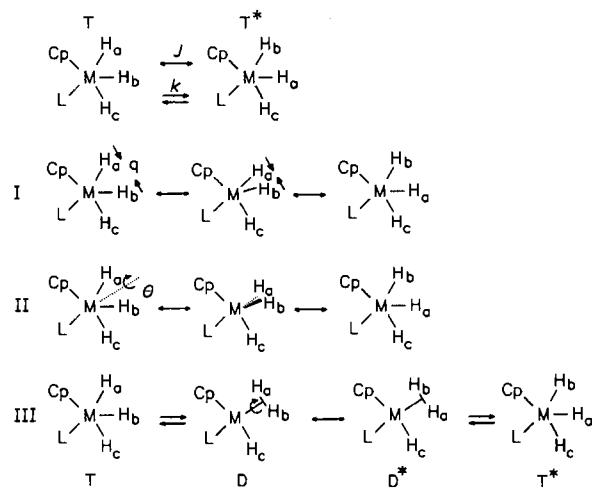


Abb. 1. Gegenseitiger Wasserstoffaustausch in Hydridokomplexen ($M = Ru$, Ir , Nb ; $L =$ Ligand) zwischen den entarteten Formen T und T^* . J ist die kohärente Tunnelnfrequenz oder Austauschkopplungskonstante, k die Geschwindigkeitskonstante des klassischen Austauschs. H_a und H_b sind ebenfalls einem ähnlichen Austauschprozeß unterworfen. I: Die Reaktionskoordinate entspricht der Bewegung der beiden Wasserstoffatome entlang ihres Kernverbundungsvektors q . II: Die Reaktionskoordinate entspricht der Rotation um den Winkel θ des internuklearen Abstandsvektors um eine Achse in der MH_aH_b -Ebene. III: Die Reaktion verläuft in zwei Schritten: Zunächst wird ein metastabiler Diwasserstoffkomplex D gebildet, in dem ein Rotations-Tunnelprozeß abläuft.

In der eindimensionalen Näherung kann man zwei Reaktionswege formulieren (Abb. 1). Beim Weg I entspricht die Reaktionskoordinate dem internuklearen H_a - H_b -Abstandsvektor q , beim Weg II dem Winkel θ der Rotation um eine auf q senkrecht stehende Achse in der MH_aH_b -Ebene. Beim

[*] Prof. Dr. H.-H. Limbach, Dipl.-Chem. Dr. G. Scherer, M. Maurer
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, W-1000 Berlin 33

Dr. B. Chaudret
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS (UP 8241)
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse-Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. K. Zilm, Yale University, New Haven (USA), für eine hilfreiche Diskussion des Manuskripts.

Reaktionsweg III wird zunächst über einen thermisch aktivierte stoquastischen Prozeß ein Diwasserstoffkomplex D als Zwischenprodukt gebildet, in dem die Rotation zu D^* stattfindet. Die Bildung von D kann durch eine Gleichgewichtskonstante $K = \exp(-\Delta S/R) \exp(-\Delta H/RT)$ beschrieben werden, wobei ΔH die Reaktionsenthalpie und ΔS die Reaktionsentropie ist. Theoretische Evidenz für einen metastabilen D-Zustand wurde kürzlich durch ab-initio-Rechnungen erhalten^[8].

Die Eigenwerte und Eigenfunktionen für das Doppelminimumpotential $V(q)$ des Reaktionsweges I und für das periodische Potential $V(\theta)$ des Weges II können nach bekannten Methoden berechnet werden^[9, 10] und sind in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Die Wellenfunktionen entsprechen

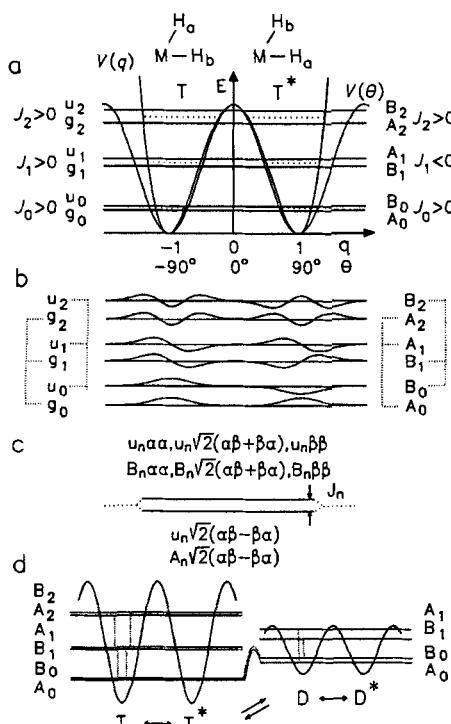


Abb. 2. a) Eindimensionale Potentiale $V(q)$ und $V(\theta)$ sowie zugehörige Energieniveaus (schematisch) des kohärenten Wasserstofftunnels für die Reaktionswege I und II. J_n ist die Energiedifferenz oder Austauschkopplungskonstante des n -ten Zustandspaares. b) Eigenfunktionen (schematisch) der Zustände in Abbildung 2a. c: Energieniveauschema und kombinierte antisymmetrische Raum- und Kernspinfunktionen für das n -te Zustandspaar (schematisch); α und β sind die üblichen Einzelkernspinzustandsfunktionen. d: Eindimensionale Potentiale für Reaktionsweg III.

in guter Näherung der Summe oder der Differenz der isoenergetischen harmonischen Oszillatorenfunktionen der linken und rechten Potentialmulde. Bei Reaktionsweg I sind die Zustände entweder symmetrisch (g) oder antisymmetrisch (u) bezüglich der Inversion am Zentrum der H_a-H_b -Verbindungsleitung, bei Reaktionsweg II symmetrisch (A) oder antisymmetrisch (B) bezüglich der C_2 -Symmetrieeoperation. Es folgt aus Abbildung 2, daß die Energiedifferenzen $J_n = E_{u_n} - E_{g_n}$ immer positiv sind, das Vorzeichen von $J_n = E_{B_n} - E_{A_n}$ jedoch alterniert. Nach dem Pauli-Prinzip muß die Gesamtwellenfunktion für ein Protonenpaar antisymmetrisch sein. Daher ist es notwendig, die antisymmetrischen Raumfunktionen mit den symmetrischen Kernspinfunktionen und umgekehrt zu kombinieren, wie in Abbildung 2c gezeigt^[5, 6]. Das Diagramm von Abbildung 2c stimmt mit dem eines normalen skalaren gekoppelten Zweispinsystems in Abwesenheit eines äußeren Magnetfelds überein^[5, 6]; dort entspricht die Energiedifferenz einer

magnetischen skalaren Kopplungskonstanten J^{mag} . Daher wird die Energiedifferenz J_n auch als Austauschkopplungskonstante bezeichnet^[5, 6]. Eine MH_aH_b -Gruppe im Schwingungszustand n trägt damit zu den ^1H -NMR-Spektren die spektralen Merkmale eines normalen AX-, AB- oder A_2 -Spinsystems bei, das durch die effektive skalare Kopplungskonstante ($J_n + J^{\text{mag}}$) und die Differenz der chemischen Verschiebungen $\Delta\nu_n$ der koppelnden Protonen gekennzeichnet ist.

In einem realen Protonenübertragungssystem können sich die Reaktionsbarrieren verändern, wenn Schwingungsmodelle angeregt werden, die an die Reaktionskoordinate angekoppeln^[11, 12], oder wenn sich die molekulare Konformation oder die lokale Umgebung des Systems verändern^[13]. Beim Trihydridoaustrausch kann man erwarten, daß die Barriere der Rotation im Diwasserstoffzustand D stark reduziert ist, wie schematisch für den Reaktionsweg III in Abbildung 2d gezeigt ist.

Es stellt sich nun die Frage, wie die beobachteten Austauschkopplungen mit den individuellen Austauschkopplungen in den unterschiedlichen molekularen Zuständen zusammenhängen. Im allgemeinen tritt bei mehratomigen Molekülen eine schnelle stoquastische Schwingungsrelaxation innerhalb von Picosekunden auf^[14], die den kohärenten Tunnelprozeß gemeinsam mit der Lösungsmittelrelaxation in einer für die NMR-Spektroskopie typischen Zeitskala unterdrückt^[15]. Im Fall der Trihydridoform tritt eine schnelle Relaxation jedoch nur zwischen Zuständen gleicher Symmetrie auf^[6b] (in Abb. 2 durch gepunktete Linien gekennzeichnet). Relaxation zwischen Zuständen ungleicher Symmetrie erfordert ein Umlappen der Kernspins und ist daher sehr langsam. Die Umwandlung der Trihydridoform T in die Diwasserstoffform D beim Reaktionsweg III ist ebenfalls schneller als die Kernspinrelaxation. Der stoquastische Mittelungsprozeß zwischen den unterschiedlichen Schwingungs- und Konformationszuständen kann mit der dynamischen NMR-Theorie^[16] beschrieben werden. Ist dieser Prozeß sehr schnell, erhält man für die ^1H -NMR Signale der MH_aH_b -Gruppe die üblichen Signalaufspaltungen für ein gemitteltes AX-, AB- oder A_2 -Spinsystem, das durch eine mittlere Austauschkopplung J gekennzeichnet ist. Da die verschiedenen Zustände nach einer Boltzmann-Verteilung besetzt sind, wird die gemittelte Austauschkopplung J eine Funktion der Temperatur T .

Um das Verhalten der Funktionen $J(T)$ für die verschiedenen Reaktionswege zu bestimmen, haben wir numerische Berechnungen durchgeführt. Einige repräsentative Ergebnisse sind in Abbildung 3 dargestellt^[17]. Eine Variation der

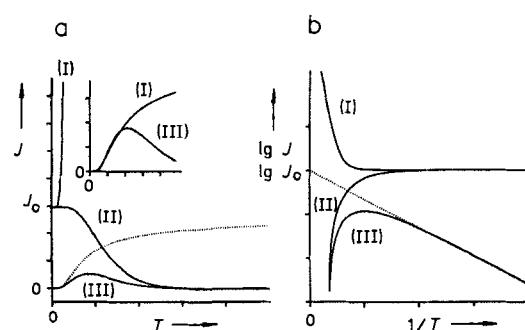


Abb. 3. Gemittelte Austauschkopplungskonstanten J als Funktion der Temperatur T (Abb. 3a, schematisch) und $\lg J$ als Funktion von $1/T$ (Abb. 3b, berechnet)^[17] für die Reaktionswege I und III unter Verwendung willkürlicher Parametersätze. Die gepunktete Linie entspricht der Gleichgewichtskonstante der Bildung des metastabilen Diwasserstoffzwischenprodukts ausgehend von der Trihydridoform. J_0 für die Reaktionswege I und II wurde willkürlich dem Wert $J_{0b} \exp(-\Delta S/R)$ für Reaktionsweg III gleichgesetzt.

verwendeten Parameter, d. h. Energiebarrieren, Wasserstoffabstände, ΔH - und ΔS -Werte schien keine signifikanten Änderungen der Kurvenformen zu ergeben. Für Reaktionsweg I beobachten wir ein Verhalten, das schon früher beschrieben wurde^[5, 6]: J ist gleich J_0 bei tiefen Temperaturen und wächst exponentiell mit der Zunahme von T . Dagegen nimmt J für Reaktionsweg II mit zunehmender Temperatur ab und geht schließlich auf Null zurück. Dieses Verhalten wurde im Fall von Trihydridokomplexen noch nicht diskutiert, ist jedoch beim Problem der Methylgruppenrotation wohlbekannt^[19]. Bei Reaktionsweg III schließlich, bei dem Wasserstofttunneln im Trihydridokomplex vernachlässigt wurde, wird zunächst eine Zunahme von J mit T infolge der Zunahme der Besetzung der energetisch günstigsten Tunnelniveaus in D erwartet, und dann eine Abnahme bei der Besetzung höherer Zustände in D. Bei tiefen Temperaturen erhält man für alle Reaktionswege Arrhenius-artige Beziehungen [Gl. (1)].

$$|J - J_0| \approx |A| \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

$|A| \approx J_1, E_a \approx E_1$ (Wege I und II)

$|A| \approx J_{0D} \exp(-\Delta S/R), E_a \approx \Delta H, J_0 = 0$ (Weg III)

Dabei ist E_1 die mittlere Energie des ersten angeregten Zustandspaares. Wenn die Tieftemperaturapproximation nicht erfüllt ist, werden E_1 und J_1 bei Interpretation der experimentellen Daten mit Hilfe von Gleichung (1) überschätzt. Dagegen werden im Fall von Reaktionsweg III ΔH und $J_{0D} \exp(-\Delta S/R)$ unterschätzt. Es folgt aus Gleichung (1), daß die Reaktionswege I und III in der Praxis nur dann über die Beobachtung von $J(T)$ voneinander unterschieden werden können, wenn entweder ein temperaturunabhängiger Tieftemperaturwert $J = J_0$ oder eine Abnahme von J mit zunehmender Temperatur beobachtet werden kann. Zur Illustration der schwierigen Unterscheidbarkeit der beiden Reaktionswege wurden im kleineren Diagramm von Abbildung 3a die Funktionen $J(T)$ durch Multiplikation mit einem willkürlichen Faktor aufeinander abgebildet.

In Abbildung 4 haben wir die experimentellen Werte von $\lg J$ als Funktion von $1/T$ für die bekannten Beispiele aufgetragen. Wir erhalten innerhalb der Fehlgrenzen lineare Beziehungen, die mit Gleichung (1) beschrieben werden können. Da alle J -Werte mit der Temperatur zunehmen, kann Rotationstunneln nach Reaktionsweg II verworfen werden. Zwischen Reaktionsweg I und III kann aufgrund der Experimente nicht eindeutig entschieden werden, da sich weder ein Hinweis auf einen für Weg I erwarteten temperaturunabhängigen Tieftemperaturwert $J = J_0$ noch auf eine für Weg III erwartete Abnahme von J bei hohen Temperaturen ergibt. Dort kann J wegen des Einsetzens des klassischen stochastischen Austauschs nicht mehr beobachtet werden. Die erhaltenen Werte von $|A|$ und E_a hängen etwas von den geschätzten Werten für die magnetischen skalaren Kopplungskonstanten J^{mag} ab. Insgesamt beobachten wir in Abbildung 4 eine große Variation der Kurvenanstiege, d. h. der E_a -Werte, ein Umstand, der leicht im Rahmen des Reaktionsweges III mit einer Strukturabhängigkeit der Reaktionenthalpien ΔH zwischen der Trihydrido- und der Diwasserstoffform erklärt werden kann. Es ist schwieriger, aber nicht unmöglich, diese Variation im Rahmen des Reaktionsweges I zu erklären^[5d]. Es ist bemerkenswert, daß dieser Weg eine sehr hohe Barriere beinhaltet, da die Wasserstoffatome bei $q = 0$ dieselbe Raumposition einnehmen müßten. Daher wurde eigentlich auch in den früheren Arbeiten ein kombinierter eindimensionaler Inversions-/Rotationsweg diskutiert^[5, 6], bei dem die Kerne sich nur bis auf eine minimale Distanz annähern und dann aneinander vorbeigleiten. Dieser Reaktionsweg benötigt

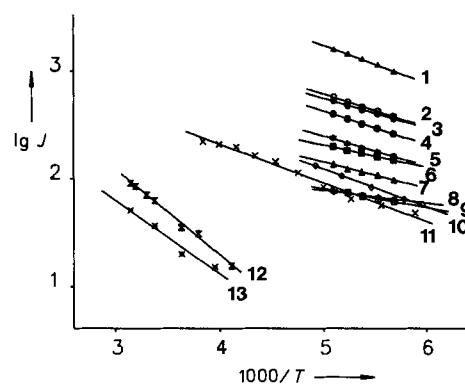


Abb. 4. Beobachtete skalare Kopplungskonstanten J als Funktion der reziproken Temperatur. Die durchgezogenen Linien wurden unter Annahme der Tieftemperaturnäherung [Gl. (1)] den experimentellen Werten angepaßt: 1: $[\text{CpIrH}_3(\text{mtpb})]^+$ [5c], 2: $[\text{CpIrH}_3\text{AsPh}_3]^+$ [5c], 3: $[\text{CpIrH}_3\text{P}(\text{OPh})_3]^+$ [5c], 4: $[\text{CpIrH}_3\text{PPh}_3]^+$ [5c], 5: $[\text{CpIrH}_3\text{PMes}_2\text{Ph}]^+$ [5c], 6: $[\text{CpIrH}_3\text{SbPh}_3]^+$ [5c], 7: $[\text{CpIrH}_3\text{PMe}_3]^+$ [5c], 8: $[\text{CpIrH}_3\text{P}(\text{Pr}_3)]^+$ [5c], 9: $[\text{CpIrH}_3\text{PCy}_3]^+$ [5c], 10: $[\text{Cp}^*\text{RuH}_3\text{P}(\text{Pr}_3)]$ [2], 11: $[(\text{Cp}^*\text{RuHPCy}_3(\mu\text{-H}_2))_2\text{Cu}]\text{PF}_6$ [7] und diese Arbeit, vorläufige, durch Linienformanalyse bestimmte Werte, 12: $[\text{Cp}^*\text{NbH}_3]$ [2], 13: $[\text{Cp}^*\text{NbH}_3]$ [2]; $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$, $\text{Cp}'' = \text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, mtpb = 1-Methyl-4-phospha-3,5,8-trioxabicyclo[2.2.2]octan, Cy = cyclo-C₆H₁₁. Parameter der linearen Regression für die Verbindungen 1 bis 13 unter Annahme der magnetischen Kopplungskonstanten $J^{\text{mag}} = -10/0/10 \text{ Hz}$: $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$: 6.8/6.9/6.9, 5.8/5.9/6.1, 5.2/5.4/5.5, 5.8/6.0/6.3, 5.2/5.5/5.8, 3.8/4.0/4.3, 4.3/4.7/5.2, 2.0/2.3/2.7, 3.0/3.4/4.0, 6.1/6.8/7.7, 6.3/6.9/22.1, 11.8/15.1/22, 9.4/12.9/22; $|A|/\text{Hz}$: 104000/107000/110000, 20100/21300/22800, 13200/13900/14800, 14300/15500/17100, 5900/6630/7650, 2100/2330/2600, 2050/2410/3000, 300/310/340, 540/630/780, 5050/7220/11600, 4500/5860/8400, 8800/28900/180000, 2060/6560/400000.

tigt jedoch eigentlich eine mehrdimensionale Beschreibung, aus der hervorgeht, ob die Tunnelauflösungen bei Schwingungsanregung ihr Vorzeichen beibehalten oder umkehren, d. h. ob J wirklich mit der Temperatur zu- oder abnimmt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der alternative Mechanismus (Reaktionsweg III in Abb. 1) für das Auftreten von Austauschkopplungen in Hydridokomplexen zur Zeit das einfachste Modell ist, mit dem die experimentellen Belege erklärt werden können. Wir hoffen, weitere Informationen durch Bestimmung der Austauschkopplungskonstanten in einem größeren Temperaturbereich sowie der Geschwindigkeitskonstanten k des klassischen Austauschs einschließlich der multiplen kinetischen HH/DD/Isotopeneffekte zu erhalten^[20].

Eingegangen am 18. Februar 1992 [Z 5196]

- [1] T. Arligue, B. Chaudret, J. Devillers, R. Poilblanc, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2* **1987**, *305*, 1523.
- [2] A. Antinolo, B. Chaudret, G. Commenges, M. Fajardo, F. Jalón, R. H. Morris, A. Otero, C. T. Schweitzer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1210.
- [3] T. Arliguie, C. Border, B. Chaudret, J. Devillers, R. Poilblanc, *Organometallics* **1989**, *8*, 1308.
- [4] R. R. Paciello, J. M. Manriquez, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 260.
- [5] a) D. M. Heinekey, N. G. Payne, G. K. Schulte, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2303; b) D. M. Heinekey, J. M. Millar, T. F. Koetzle, N. G. Payne, K. W. Zilm, *ibid.* **1990**, *112*, 909; c) K. W. Zilm, D. M. Heinekey, J. M. Millar, N. G. Payne, P. Demou, *ibid.* **1989**, *111*, 3088; d) K. W. Zilm, D. M. Heinekey, J. M. Millar, N. G. Payne, S. P. Neshyba, J. C. Duchamp, J. Szczyrba, *ibid.* **1990**, *112*, 920; e) K. W. Zilm, J. M. Millar, *Adv. Magn. Reson.* **1990**, *15*, 163.
- [6] a) D. Jones, J. A. Labinger, J. Weitekamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3087; b) C. R. Bowers, D. H. Jones, N. D. Kurur, J. A. Labinger, M. G. Pravica, D. P. Weitekamp, *Adv. Magn. Reson.* **1990**, *15*, 269.
- [7] T. Arliguie, B. Chaudret, F. A. Jalón, A. Otero, J. A. Lopez, F. J. Lahoz, *Organometallics* **1991**, *10*, 1888.
- [8] J. C. Barthelat, B. Chaudret, J. P. Dauday, Ph. De Loth, R. Poilblanc, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9896.
- [9] a) P. M. Morse, E. C. G. Stückelberg, *Helv. Phys. Acta* **1931**, *4*, 337; b) R. L. Somorjai, D. F. Hornig, *J. Phys. Chem.* **1962**, *36*, 1980; c) J. Brick-

- mann, H. Zimmermann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 157; d) *ibid.* **1966**, *70*, 521; e) *ibid.* **1967**, *71*, 160; f) *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 1608; f) J. Brickmann, H. Zimmermann, *Z. Naturforsch. A* **1968**, *23*, 11; g) J. Laane, *Appl. Spectrosc.* **1970**, *24*, 73.
- [10] a) D. Wallach, W. A. Steele, *J. Chem. Phys.* **1976**, *52*, 2534; b) National Bureau of Standards, Tables relating to Mathieu functions, Columbia University Press, New York, **1951**.
- [11] J. Brickmann, *Z. Naturforsch. A* **1973**, *28*, 1759.
- [12] L. Meschede, H. H. Limbach, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10267.
- [13] a) B. Wehrle, H. Zimmermann, H. H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7014; b) B. Wehrle, H. H. Limbach, *Chem. Phys.* **1988**, *136*, 223.
- [14] J. D. McDonald, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1979**, *30*, 29.
- [15] R. A. Harris, R. Silbey, *J. Phys. Chem.* **1983**, *78*, 7330.
- [16] G. Binsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1304.
- [17] Für die Berechnung der mittleren Werte für J wurde die folgende Gleichung verwendet [18], wobei E_n^i , $i = 1,4$, die bekannten Energiezustände

$$J = v_{12} - v_{34} \text{ mit } v_{ij} = \sum_n (E_n^i - E_n^j) \{ \exp[-E_n^i/RT] - \exp[-E_n^j/RT] \} / \sum_n \{ \exp[-E_n^i/RT] - \exp[-E_n^j/RT] \}$$

eines AX-, AB- oder A_2 -Zweispinsystems in der n -ten Umgebung sind, hier des n -ten aufgespaltenen Zustandspaares nach Abbildung 2. Solange J sehr viel kleiner als die Zeeman-Energie ist, kann diese Gleichung auf folgende einfache Form [6] gebracht werden, wobei E_n die mittlere

$$J = \sum_n J_n \exp[-E_n/RT] / \sum_n \exp[-E_n/RT]$$

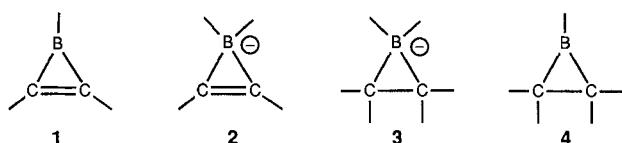
Energie des n -ten Zustandspaares ist. Die Energien wurden unter Verwendung von Literaturangaben [9, 10] berechnet, unter Annahme von drei Zustandspaaaren unterhalb der Energiebarriere.

- [18] D. H. Jones, N. D. Kurur, D. P. Weitekamp, 33rd Experimental NMR Conference Asilomar, Pacific Grove, USA, **1992**, Book of Abstracts, S. 79.
- [19] Wir danken Dr. H. P. Trommsdorf (Grenoble) für den Hinweis auf die Gemeinsamkeit mit dem Methylrotationsproblem: Siehe beispielsweise E. O. Stejskal, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 388; S. Clough, A. Heidemann, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1979**, *12*, 761; J. Haupt, *Z. Naturforsch. A* **1971**, *26*, 1578; W. Müller-Warmuth, R. Schüler, M. Prager, A. Kollmar, *J. Magn. Reson.* **1979**, *34*, 83; H. Langen, A. S. Montjoie, W. Müller-Warmuth, H. Stiller, *Z. Naturforsch. A* **1987**, *42*, 1266.
- [20] H. H. Limbach, *Dynamic NMR Spectroscopy in the Presence of Kinetic Hydrogen Deuteron Isotope Effects*, Kap. 2 in *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 26, Springer, Berlin, **1990**.

Borirane: Strukturen und thermische Ringöffnungen**

Von Peter Willershausen, Günter Schmidt-Lukasch, Claudia Kybart, Jürgen Allwohn, Werner Massa, Michael L. McKee, Paul von Ragué Schleyer und Armin Berndt*

Während Borirene **1**^[1], Boratirene **2**^[2] und Boratirane **3**^[2] spektroskopisch und strukturchemisch vollständig charakterisiert sind, wurden einfache^[3] Borirane **4** bisher nur rechnerisch^[6] behandelt.



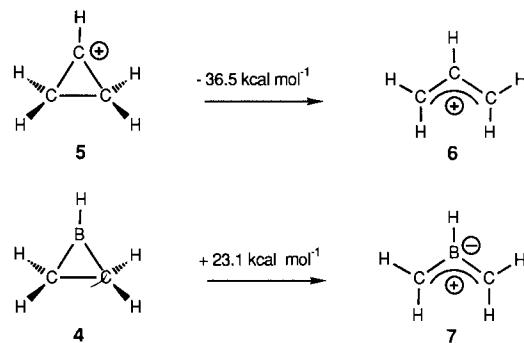
[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. P. Willershausen, Dr. G. Schmidt-Lukasch, C. Kybart, Dr. J. Allwohn, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Institut für Organische Chemie der Universität
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Prof. M. L. McKee
Department of Chemistry, Auburn University
Auburn, AL 36849 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Borirane sind isoelektronisch zu Cyclopropyl-Kationen **5**, deren exotherme Ringöffnung zu Allyl-Kationen **6** gut untersucht ist^[6, 7]. Die entsprechende, nach Rechnungen^[6] endotherme Ringöffnung **4** → **7** (Schema 1) konnte experimentell bisher nicht nachgewiesen werden^[8]. Wir beschreiben hier die ersten Strukturen im Kristall und thermischen Ringöffnungen der C-C- und C-B-Bindungen von Boriranen.



Schema 1. Die relativen Energien sind auf dem Niveau MP2(Full)/6-31G*//MP2(Full)/6-31G* berechnet.

Die Borirane **4a** und **4b** erhält man durch Addition von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. HCl an die B-C-Doppelbindung der Boranilborirane **8a**^[9] bzw. **8b**^[5]. **4b** reagiert mit Methylolithium zu **4c**.

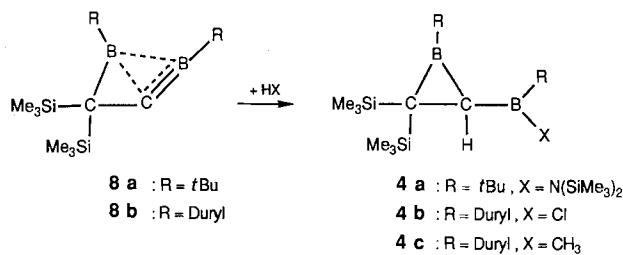


Abbildung 1 zeigt die Strukturen von **4a** und **4c** im Kristall^[10]. In Tabelle 1 sind wichtige Abstände und Winkel von **4a** und **4c** den berechneten für *B*-Methylboriran **4d**^[6c] ($\text{MP2}/6-31\text{G}^*$) und **4e** ($6-31\text{G}^*$) gegenübergestellt.

Tabelle 1. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in **4a**, **4c** und **4d**.

	4a	4c	4d	4e ($6-31\text{G}^*$)
C1-C2	163.6(5)	162.0(5)	155.1	156.4
C1-B1	150.0(5)	149.5(5)	153.4	151.9
C2-B1	153.9(5)	158.0(5)	153.4	155.6
C2-B2	156.8(5)	152.9(5)	—	155.1
C5-B1 [a]	155.6(5)	154.8(5)	154.9	156.2
B2-C2-B1	139.2(3)	115.0(3)	—	—
B2-C2-C1	139.4(3)	129.3(3)	—	—
C6-B2-C2-B1 [b]	—98.8(5)	—44.8(5)	—	—49.6
X-B2-C2-C1 [c]	—5.2(6)	—163.4(3)	—	—162.2
C6-B2-C2-C1 [b]	168.5(4)	20.3(6)	—	18.9
X-B2-C2-B1 [c]	87.5(5)	131.6(3)	—	129.3

[a] **4c**: C50 statt C5, **4d**, **4e**: C3 statt C5. [b] **4e**: C5 statt C6. [c] **4a**: X = N1, **4c**: X = C60, **4e**: X = C4.

Die großen Winkel B2-C2-B1 und B2-C2-C1 von 139.2 bzw. 139.4° gegenüber 115.0 bzw. 129.3° in **4c** und der lange C2-B2-Abstand (156.8(5) pm gegenüber 152.9 pm in **4c**) deuten auf eine sehr starke sterische Hinderung in **4a** hin.