

^{185}Re - und ^{187}Re -NQR-Untersuchungen an Trimethylsilyl- und Trimethylgermanyl-perrhenat

Hubert Schmidbaur*, Detlev Koth und Paul K. Burkert

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München, Arcisstraße 21

Eingegangen am 25. März 1974

In den NQR-Spektren von polykristallinem $(\text{CH}_3)_3\text{SiOREO}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{GeOREO}_3$ wurden alle erwarteten Frequenzübergänge $\nu_1(\pm \frac{3}{2} \rightleftharpoons \pm \frac{1}{2})$ und $\nu_2(\pm \frac{5}{2} \rightleftharpoons \pm \frac{3}{2})$ für ^{185}Re und ^{187}Re aufgefunden und zur Bestimmung der Quadrupol-Kopplungskonstanten und des Asymmetrieparameters ausgewertet. Die erhaltenen großen Werte für e^2qQ/h und η weisen eine direkte kovalente Bindung der metallorganischen Reste mit dem Perrhenat-Ion nach. Die Elementarzellen der Kristalle enthalten alle Re-Atome in äquivalenten Positionen.

^{185}Re - and ^{187}Re -NQR-Investigations of Trimethylsilyl and Trimethylgermanyl Perrhenate

All transitions $\nu_1(\pm \frac{3}{2} \rightleftharpoons \pm \frac{1}{2})$ and $\nu_2(\pm \frac{5}{2} \rightleftharpoons \pm \frac{3}{2})$ required by theory have been detected in the NQR spectra of $(\text{CH}_3)_3\text{SiOREO}_3$ and $(\text{CH}_3)_3\text{GeOREO}_3$ for ^{185}Re and ^{187}Re nuclei. These results have been evaluated to yield quadrupole coupling constants and asymmetry parameters η . The data obtained are evidence for true covalent bonding between the organometallic groups and the perrhenate anion. The unit cells of the crystals contain all Re nuclei at equivalent sites.

Trotz zahlreicher, meist nicht dokumentierter Fehlschläge entwickelt sich die NQR-Spektroskopie in jüngster Zeit mehr und mehr zu einem wertvollen Hilfsmittel zur Aufklärung der Struktur- und Bindungsverhältnisse kristalliner Substanzen¹⁾. In der vorliegenden Mitteilung wurde diese Methode zu Untersuchungen an Trimethylsilyl- und Trimethylgermanyl-perrhenat eingesetzt, zwei Verbindungen, die schon vor mehreren Jahren synthetisiert²⁻⁵⁾ und seither mehrfach weiter studiert worden sind^{6,7)}.

Vor allem über $(\text{CH}_3)_3\text{SiOREO}_3$ liegen bereits detaillierte Informationen vor, da neben den allgemeinen Eigenschaften²⁻⁵⁾ auch die Schwingungsspektren⁷⁾ und die Kristallstruktur⁶⁾ genau untersucht wurden. Die ausgezeichnete Kristallinität einerseits und die Quadrupolmomente der natürlich vorkommenden Re-Isotope andererseits schufen aber auch ideale Voraussetzungen für die NQR-Spektroskopie, und in

1) *Advances in Nuclear Quadrupole Resonance*, J. A. S. Smith, Herausgeb., Heyden u. S., London 1973.

2) M. Schmidt und H. Schmidbaur, Chem. Ber. 92, 2667 (1969).

3) Dissertation H. Schmidbaur, Univ. München 1960.

4) M. Schmidt und I. Ruidisch, Angew. Chem. 73, 408 (1961).

5) Dissertation I. Ruidisch, Univ. München 1961.

6) G. M. Sheldrick und W. S. Sheldrick, J. Chem. Soc. A 1969, 2160.

7) C. Ringel und G. Boden, Z. Anorg. Allg. Chem. 393, 65 (1972).

der Tat zeigten beide Substanzen in dieser Hinsicht ungewöhnlich günstige Eigenschaften. Es wurden an drei verschiedenen Geräten Spektren von zum Teil ausgezeichnete Qualität erhalten, über die hier berichtet wird.

Die NQR-Spektren

Natürlich vorkommendes Rhenium besteht aus den Isotopen ^{185}Re und ^{187}Re im Verhältnis 37,1:62,9. Beide Isotope besitzen Kernspins von $I = \frac{5}{2}$, und es sind deshalb in den Spektren insgesamt vier Übergänge zu erwarten, die im entsprechenden Verhältnis der Intensität und der Quadrupolmomente zueinander stehen sollten⁸⁻¹⁰.

Für beide Substanzen werden diese Übergänge auch tatsächlich gefunden und die genannten Forderungen erfüllt (Tab. 1). Das Signal/Rausch-Verhältnis ist in allen Fällen so günstig, daß eine sorgfältige Signalanalyse möglich ist und so gezeigt werden kann, daß keine zusätzlichen Resonanzen überlagert sind.

Dieses Ergebnis bestätigt das Resultat der Röntgenstrukturanalyse⁶), wonach die Elementarzelle der Silylverbindung nur ein Molekül enthält ($Z = 1$), alle Re-Atome also in äquivalenten kristallographischen Lagen vorkommen. Dies muß demnach auch für die Germanylverbindung zutreffen, die bisher röntgenographisch noch nicht untersucht wurde.

Die Übergänge $\nu_2 (\pm \frac{5}{2} \rightleftharpoons \pm \frac{3}{2})$ liegen für beide Substanzen bei sehr hohen Frequenzen und übertreffen darin die meisten der bisher bekannten NQR-Resonanzen von Perrhenaten. Erwartungsgemäß findet sich das Maximum aber bei der Silylverbindung, während sich die Germanylverbindung in ihren Resonanzen bereits denen der salzartigen Perrhenate nähert (Tab. 1).

Abb. 1 und 2 geben repräsentative Beispiele für die gefundenen Spektren.

Tab. 1. ^{185}Re - und ^{187}Re -NQR-Frequenzen von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOReO}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{GeOReO}_3$ [MHz]*)

	^{185}Re		^{187}Re	
	$\nu_1 (\pm \frac{5}{2} \rightleftharpoons \pm \frac{1}{2})$	$\nu_2 (\pm \frac{5}{2} \rightleftharpoons \pm \frac{3}{2})$	$\nu_1 (\pm \frac{5}{2} \rightleftharpoons \pm \frac{1}{2})$	$\nu_2 (\pm \frac{5}{2} \rightleftharpoons \pm \frac{3}{2})$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOReO}_3$	68.770	125.560	65.200	118.717
$(\text{CH}_3)_3\text{GeOReO}_3$	48.144	83.111	45.540	78.682
$\text{NaReO}_4^{10)}$	45.007	89.996	42.589	85.161
$\text{KReO}_4^{15)}$	28.312	56.600	26.825	53.626
$^{10)}$	28.383	56.699	26.826	53.654
$\text{NH}_4\text{ReO}_4^{10)}$	17.603	35.203	16.654	33.346

*1) Alle Signale haben ein Signal/Rausch-Verhältnis > 10 .
Die Genauigkeit der Frequenzangabe beträgt ± 10 kHz.
Meßtemperatur $T = 297 \pm 3$ K.

8) J. P. Biryukov, M. G. Woronkow und J. A. Safin, Tables of NQR Frequencies, Israel Program for Scientific Translations 1969, Original: Khimia, Leningrad 1968.

9) S. L. Segel und R. G. Barnes, Catalog of NQ Interactions and Resonance Frequencies, Part. I, Elements and Inorganic Compounds. USAEC, Research and Development Report, Ames Laboratory 1968.

10) P. K. Burkert und M. F. Eckel, Z. Naturforsch. **28B**, 5 (1973).

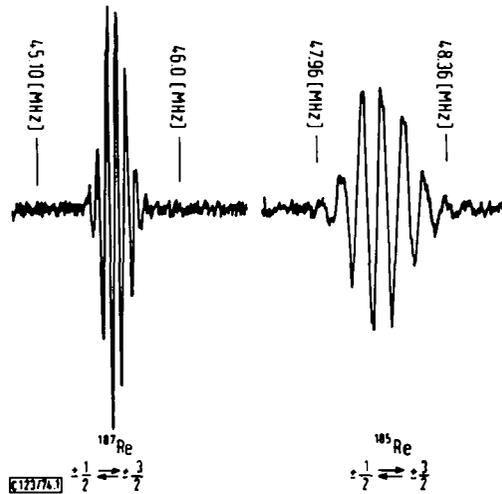


Abb. 1. NQR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{GeOReO}_3$ im Bereich von 40–50 MHz

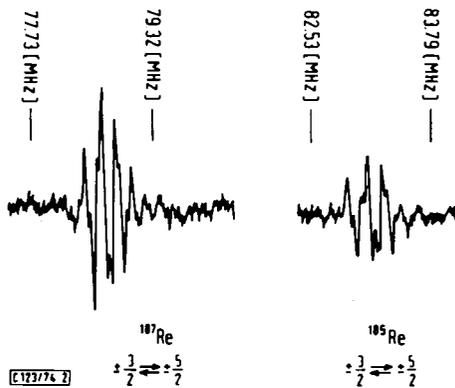


Abb. 2. NQR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{GeOReO}_3$ im Bereich von 75–85 MHz

Auswertung und Diskussion

Theoretische Berechnungen fordern, daß für Re-Atome in unverzerrter tetraedrischer Umgebung keine reinen NQR-Signale gefunden werden dürfen. Die hier beobachteten hohen Frequenzwerte deuten schon qualitativ an, daß bei den Organometallperrhenaten nicht nur eine Störung der symmetrischen Umgebung der Re-Kerne durch die spezifische Verteilung der Gegenionen im Gitter vorliegt, wie bei den Metallperrhenaten¹⁰⁾, sondern eine kräftige unmittelbare Beeinflussung durch die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ -Gruppen. Die quantitative Auswertung bestätigt diese Annahme.

Nachdem die genannten hohen Frequenzwerte der jeweiligen Übergänge und die Molekülstruktur⁶⁾ einen hohen η -Wert wahrscheinlich machen, ist eine direkte

Anwendung der bekannten¹¹⁾ einfachen Näherungsformeln für die Errechnung der Quadrupol-Kopplungskonstanten e^2qQ/h und vor allem des Asymmetrieparameters η nicht möglich. Diese Größen deshalb aus Lösungen der Säkulargleichungen für die Quadrupolwechselwirkung bestimmt, die vor kurzem schon an diese Problematik angepaßt wurden¹²⁾.

Es ergeben sich erwartungsgemäß sehr hohe Werte für e^2qQ/h , aber auch für η (Tab. 2). Erstere sind für die Germaniumverbindung aber weniger stark verschieden von denen etwa des NaReO_4 . Daraus ergibt sich qualitativ ein noch beträchtlicher ionischer Bindungsanteil für diese Substanz, wie es die, verglichen mit dem Silicium, verringerte Elektronegativität des Germaniums vermuten läßt.

Tab. 2. ^{185}Re - und ^{187}Re -Quadrupol-Kopplungskonstanten, Kontrollfaktoren und Asymmetrieparameter *)

	Quadrupol-Kopplungskonstante [MHz]		$\frac{Q(^{185}\text{Re})}{Q(^{187}\text{Re})}$	Asymmetrieparameter η
	^{185}Re	^{187}Re		
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOReO}_3$	424.24	402.22	1.057	0.278
$(\text{CH}_3)_3\text{GeOReO}_3$	283.89	268.53	1.057	0.358
$\text{NaReO}_4^{10)}$	300.02	283.91	1.057	≤ 0.026
$\text{KReO}_4^{15)}$	—	—	1.056	≤ 0.018
$^{10)}$	188.52	178.84	1.054	≤ 0.061 bzw. 0
$\text{NH}_4\text{ReO}_4^{10)}$	117.35	111.08	1.057	≤ 0.024
Literaturvergleichswert ¹⁵⁾ :			1.056	

*) Berechnet nach l. c.¹²⁾ und dort angegebener Literatur.

Demgegenüber zeigen die Werte für $(\text{CH}_3)_3\text{SiOReO}_3$ eine sehr starke „kovalente Störung“ des Perrhenat-Tetraeders an. Dies war aus der Kristallstrukturuntersuchung insofern nicht klar hervorgegangen, als die dort erzielte Genauigkeit ($R = 0.14$) zu gering war. Es zeigt sich also, daß diese Substanz auch im festen Zustand ein echtes kovalentes Perrhenat darstellt.

Für $(\text{CH}_3)_3\text{GeOReO}_3$ trifft diese Aussage aber nur noch mit deutlicher Einschränkung zu.

Der Asymmetrieparameter dagegen ist für $(\text{CH}_3)_3\text{GeOReO}_3$ höher als für das Silicium-Analoge. Die Ursache hierfür ist nur mit Vorbehalt anzugeben, da verschiedene Beiträge aus der Kristallstruktur in Frage kommen. Die wahrscheinlichste Begründung ist in einer Veränderung der Geometrie der Si—O—Re- bzw. Ge—O—Re-Bindung zu suchen. Ersterer kommt ein unverhältnismäßig großer Valenzwinkel von $165 \pm 5^\circ$ zu⁶⁾, wie er für Si—O—M-Einheiten mehrfach gefunden wurde¹³⁾.

¹¹⁾ W. van Bronswyk, Structure and Bonding, Vol. 7, S. 91, Springer-Verlag, Berlin 1970.

¹²⁾ P. K. Burkert und M. F. Eckel, Z. Naturforsch. **28B**, 379, 570 (1973), dort weitere Literatur.

¹³⁾ E. A. V. Ebsworth, Volatile Silicon Compounds, S. 124 ff., Pergamon Press, Oxford 1963.

Dieser Valenzwinkel wäre für Ge-O-Re kleiner anzusetzen¹⁴⁾ und würde eine größere Abweichung von der Zylindersymmetrie bedingen, und damit ein größeres η . Andere Beiträge zum Asymmetrieparameter sind nur schwer abschätzbar.

Insbesondere scheint es nicht vielversprechend, eine Beziehung zu den p- und d-Anteilen an den kovalenten Re-O-Bindungen zu suchen, da schon die Ansätze für das ReO_4^- -Anion mit enormen Unsicherheiten behaftet sind¹⁵⁾. Für die hochsymmetrische Tetraederanordnung des isolierten ReO_4^- oder bei Vorliegen der entsprechend symmetrischen Umgebung sollte natürlich $\eta = 0$ gelten, wie es bei den meisten salzartigen Perrhenaten auch gefunden wird (Tab. 2).

Eine mögliche Steigerung der Aussagekraft der NQR-Spektren sollte sich aus einem Studium der Temperaturabhängigkeit und aus ergänzenden Messungen an Homologen ergeben. Entsprechende Untersuchungen sind im Gange¹⁶⁾.

Für die Erlaubnis zur Durchführung einiger Messungen und wertvolle Diskussionen danken wir den Herren Prof. A. Weiß und Dipl.-Chem. Timm Deeg, Darmstadt. Unsere Untersuchungen wurden unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie* und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

Experimenteller Teil

Trimethylsilyl- und Trimethylgermanyl-perrhenat wurden nach bekannten Verfahren²⁻⁴⁾ hergestellt und zur Reinigung und Verbesserung der Kristallinität mehrfach vorsichtig sublimiert. Die feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen müssen unter Schutzgas in die Probenbehälter übergeführt und sorgfältig verschlossen werden. Blaufärbung zeigt Zersetzung an.

Instrumentelles

Vorversuche und endgültige Messungen der Übergänge $\nu_1(\pm \frac{3}{2} \rightleftharpoons \pm \frac{1}{2})$ im Frequenzbereich bis 55 MHz wurden mit Erfolg am Standardgerät der Fa. Decca ausgeführt. Dieses Instrument liefert direkt kalibrierte Spektren. Zum verbesserten Abgleich kann ein Hewlett-Packard Spektrum Analyzer eingesetzt werden¹⁷⁾.

Für Messungen im höheren Frequenzbereich hatten wir Zugang zu einem Gerät am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt (Prof. Dr. A. Weiß), das die Aufnahme des kompletten Spektrums von $(\text{CH}_3)_3\text{GeOReO}_3$ erlaubte.

Die Messungen am $(\text{CH}_3)_3\text{SiOReO}_3$ wurden mit dem NQR-Spektrometer der Fa. Wilks Sci. Corp. Mod. 1 A-4 durchgeführt. Die Wiederholung der Spektren der Germaniumverbindung an diesem Gerät erbrachte eine gute Übereinstimmung der gefundenen Werte.

¹⁴⁾ E. A. V. Ebsworth, in *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, A. G. MacDiarmid, Herausg., Vol. I, Part. 1, Marcel Dekker, New York 1970.

¹⁵⁾ M. T. Rogers und K. V. S. Rama Rao, *J. Chem. Phys.* **49**, 1229 (1968), **58**, 3233 (1973); R. A. Johnson und M. T. Rogers in l. c.¹⁾, S. 297.

¹⁶⁾ P. K. Burkert, D. Koth und H. Schmidbaur, in Vorbereitung.

¹⁷⁾ H. G. Fitzky, *GIT Fachz. Lab.* **15**, 922 (1971).