

Preliminary communication

Virtuelle ^1H - ^{11}B -Kernspinentkopplungen durch ^{11}B -Quadrupolrelaxation in metallorganischen Boranatkomplexen

R. v. AMMON, B. KANELLAKOPOULOS

Institut für Heisse Chemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe (Deutschland)

G. SCHMID

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg (Deutschland)

und R.D. FISCHER*

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 3. September 1970)

Spin-gekoppelte Kernpaare $X \cdot Y$ mit den Kernspins $I_X = 1/2$ und $I_Y \geq 1$ unterliegen in flüssigen NMR-Proben besonderen Spin-Gitter-Relaxationen, die letztlich auf Wechselwirkungen des Quadrupolmoments von Y mit dem gewöhnlich nicht-stationären elektrischen Feldgradienten am Kernort von Y beruhen¹. In experimentell günstig gelagerten Fällen vermitteln die Y - und X -NMR-Spektren derartiger Systeme den Eindruck einer mit sinkender Temperatur schrittweise zurückgehenden Kernspin-Kopplung.

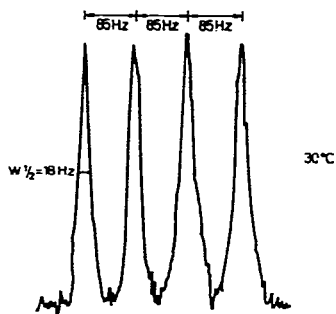
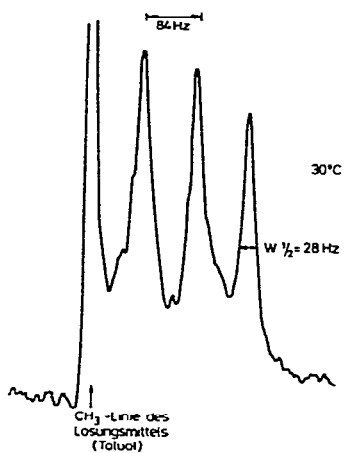
Für die Kernspin-Kombination $I_X = 1/2, I_Y = 3/2$ mit $X = ^1\text{H}$ und $Y = ^{11}\text{B}$ sind bislang drei** Fälle von sicher nachgewiesener, virtueller Kernspinentkopplung bekanntgeworden²⁻⁴. Ein weiteres Beispiel stellt möglicherweise auch der Metall-boranat-Komplex $[\text{P}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2\text{CuBH}_4$ (I)⁵ dar, für dessen charakteristisches ^1H -NMR-Verhalten allerdings ebenso Quadrupolrelaxationen der Kerne ^{63}Cu (69.09% natürl. Häufigk., $I = 3/2$) bzw. ^{65}Cu (30.91% natürl. Häufigk., $I = 3/2$) wie der Kerne ^{11}B bzw. ^{10}B verantwortlich sein können. Eindeutige Anzeichen für eine virtuelle ^1H - ^{11}B -Spinentkopplung im Metall-boranat-System haben sich indessen erstmals bei Studien der ^1H -Kontaktverschiebung der paramagnetischen Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)_3^{238}\text{UBH}_4$ ergeben⁶. Ausführliche Untersuchungen der ^1H - und ^{11}B -NMR-Signalförmigkeiten von Lösungen verschiedener Cyclopentadienyl-metall-boranat-Komplexe zwischen $+40$ und -90° liefern nun hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der ^1H - ^{11}B -Kopplung für die drei Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_2$ (II), $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UBH}_4$ (II) und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{ThBH}_4$ (IV) überraschend ähnliche Ergebnisse: Nur wenig beeinflusst durch deutliche magnetochemische bzw. konstitutionelle Unterschiede, zeigen die ^1H -NMR-

*Korrespondenzadresse.

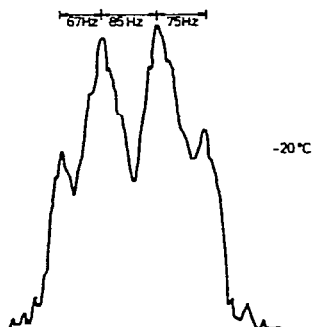
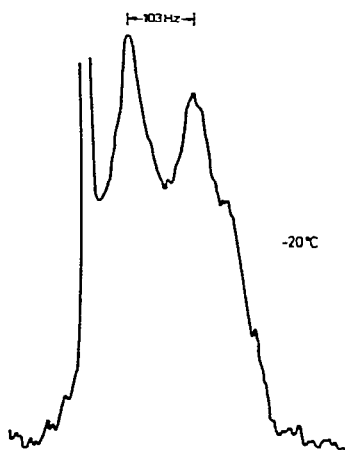
**Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen sind auch an den Systemen $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{Al}(\text{BH}_4)_3$ und $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ entsprechende virtuelle Kernspinentkopplungen beobachtet worden¹². Demgegenüber liefert die Verbindung $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ zwischen $+30$ und -90° ein praktisch unverändertes ^{11}B -Quintett-Signal¹³.

C2

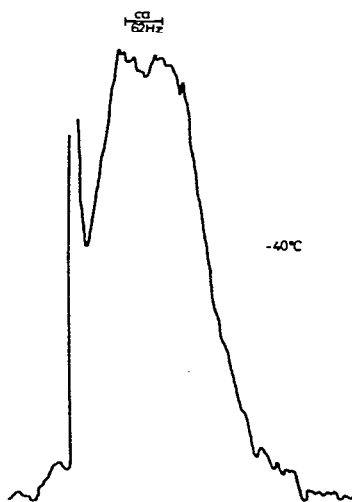
PRELIMINARY COMMUNICATION



a



b



c

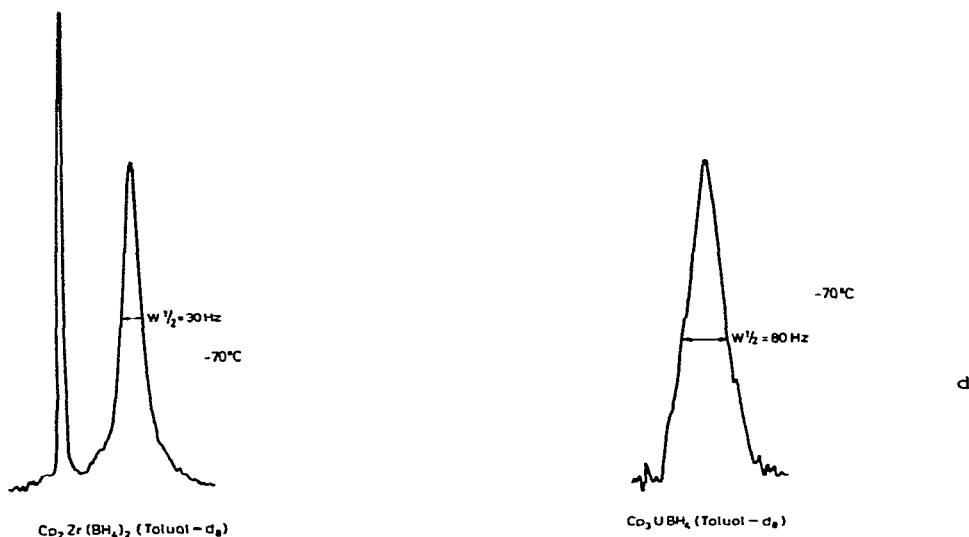


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums (BH_4 -Protonenbereich) von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_2$ (links) und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UBH}_4$ (rechts). Die z.T. erhebliche Temperaturabhängigkeit der Signallagen wurde hier nicht berücksichtigt (siehe auch Fussnote diese Seite).

Spektren \star von (II)–(IV) einheitlich einen stetigen Übergang des bei 30° noch idealen $1/1/1/1$ -Quartetts 7,8 in ein ab -70° wiederum bemerkenswert scharfes Singulett-Signal (Fig. 1a–d). In entsprechender Abstufung verliert das bei 30° im ^{11}B -NMR-Spektrum $\star\star$ gut ausgebildete $1/4/6/4/1$ -Quintett 7 beim Abkühlen seine Multipllett-Struktur (Fig. 2a–d). In Übereinstimmung mit der Theorie 9 ist die Halbwertsbreite des ^{11}B -Singuletts bei -70° deutlich grösser als die Breite einer der Quintett-Komponenten bei 30° , während das ^1H -Singulett bei -70° wieder etwa dieselbe Breite wie eine einzelne Quartett-Komponente bei 30° erreicht. Mit entsprechend simulierten ^1H -NMR-Spektren 10,11 weist die Spektrenfolge in Fig. 1 ebenfalls befriedigende Ähnlichkeit auf.

Das Verhältnis der Intensitäten des Cyclopentadienylprotonen-Singuletts 6 und des vollständigen Boranatprotonen-Signals [(II): 5/4, (III) und (IV): 15/4] erfährt zwischen $+40$ und -90° keine merkliche Veränderung, so dass für die interne C_5H_5 -Ringrotation sowie für die Pseudorotation des BH_4 -Liganden relativ zum Molekülrest sehr niedrige Aktivierungsenergien anzunehmen sind. Fluktuationen des elektrischen Feldgradienten am ^{11}B -Kernort sind sowohl auf Grund der Korrelationsbewegung des vollständigen Moleküls, als auch infolge des intramolekularen Platzwechsels end- und brückenständiger BH_4 -Protonen zu erwarten. Besonders wirksame Veränderungen des Feldgradienten sollten durch intra-

\star 90-MHz-Bruker/Spektrospin Modell HFX-90, Lösungsmittel: Toluol- d_8 (gesättigte Lösungen).
 $\star\star$ Varian HA-100-Spektrometer bei 32.1 MHz, Lösungsmittel: Toluol bzw. Tetrahydrofuran; $\delta(^{11}\text{B})$ von (III) bei 30°C : -64.0 ppm, bez. auf $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$. Über die Temperaturabhängigkeit dieser "paramagnetischen ^{11}B -Verschiebung" soll in anderem Zusammenhang berichtet werden.

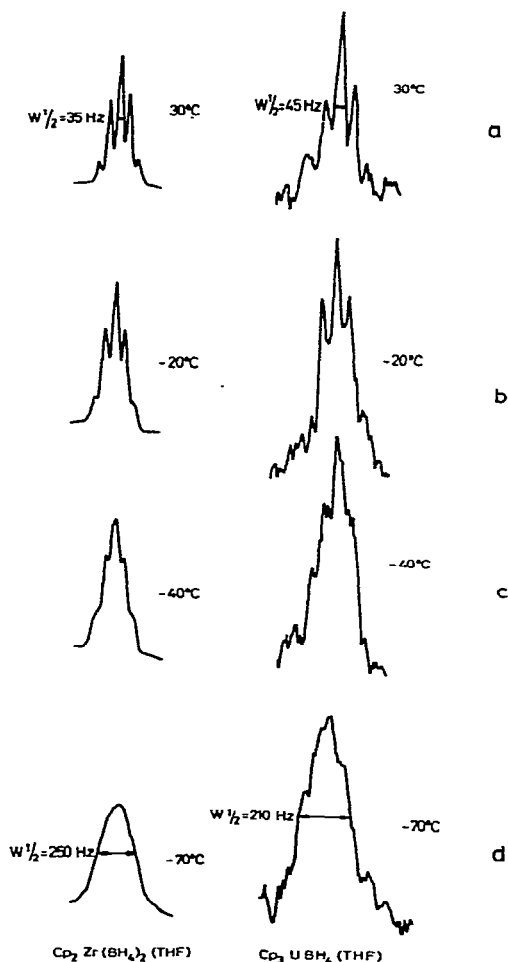


Fig.2. Temperaturabhängigkeit des ^{11}B -NMR-Spektrums von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_2$ (links) und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UBH}_4$ (rechts). Die z.T. erhebliche Temperaturabhängigkeit der Signallagen wurde hier nicht berücksichtigt (siehe auch Fussnote S. C3).

molekulare Umlagerungen hervorgerufen werden, deren Ausgangs- und Endformen eine ungleiche Anzahl von Brückenprotonen aufweisen. Für diese Annahme sprechen u.a. auch Unterschiede in den ^1H -NMR-Spektren von Toluol- d_6 - und Tetrahydrofuran- d_8 -Lösungen von (III).

LITERATUR

- 1 H.S. Gutowsky, D.W. McCall und C.P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 279; J.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford 1967, Vol. 1, S. 496.
- 2 S.G. Shore, C.W. Hickam, Jr. und D. Cowles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2755.

- 3 H.H. Lindner und T. Onak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1890.
- 4 D. Marynick und T. Onak, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1160.
- 5 M. Grace, H. Beall und C. Hackett Bushweller, *Chem. Commun.*, (1970) 701.
- 6 R. v. Ammon, B. Kanellakopulos und R.D. Fischer, *Chem. Phys. Lett.*, 4 (1970) 553, cf. hierzu Fussn. S. 555.
- 7 R.K. Nanda und M.G.H. Wallbridge, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1798; B.D. James, R.K. Nanda und M.G.H. Wallbridge, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 182.
- 8 R. v. Ammon, B. Kanellakopulos, R.D. Fischer und P. Laubereau, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 219.
- 9 J.A. Pople, *Mol. Phys.*, 1 (1958) 168.
- 10 J. Bacon, R.J. Gillespie und J.W. Quail, *Canad. J. Chem.*, 41 (1963) 3063.
- 11 M. Suzuki und R. Kubo, *Mol. Phys.*, 7 (1964) 201.
- 12 N.A. Bailey, P.H. Bird, N. Davies und M.G.H. Wallbridge, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 3116.
- 13 H. Nöth und M. Ehemann, unveröffentlichte Versuche; M. Ehemann, *Dissertation Universität Marburg 1969*.

J. Organometal. Chem., 25 (1970) C1–C5