

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ORGANO- METALLISCHEN VERBINDUNGEN

XX*. SUSZEPTIBILITÄTSBESTIMMUNGEN PARAMAGNETISCHER STOFFE AUS KERNRESONANZ-MESSUNGEN

H. P. FRITZ UND K.-E. SCHWARZHANS

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 29. März 1963)

Die weite Verbreitung, die hochauflösende Kernresonanzspektrometer bereits gefunden haben, veranlaßt uns, auf eine vielleicht wenig bekannte Möglichkeit zur Bestimmung der Suszeptibilitäten paramagnetischer Stoffe hinzuweisen. Angeregt durch eine Arbeit von Evans² überprüften wir die Anwendbarkeit der Methode auf Messungen an zum Teil luftempfindlichen Metall- π -Komplexen.

PRINZIP DER MESSMETHODE

Im Magnetfeld eines Kernresonanzgerätes wird von in einer Lösung vorhandenen paramagnetischen Teilchen ein Gegenfeld erzeugt. Dieses ruft in der Probe eine Erniedrigung des angelegten äußeren Feldes hervor. Um in der Probe die für eine bestimmte Kernart zur Resonanz notwendige Feldstärke zu erreichen, muß diese effektive Felderniedrigung durch eine entsprechende Erhöhung des äußeren Feldes kompensiert werden. Die deshalb beobachtete Signalverschiebung gegenüber dem reinen Lösungsmittel entspricht dann dem von den paramagnetischen Teilchen in der Probe erzeugten Gegenfeld und ist im wesentlichen proportional der Suszeptibilität, der Konzentration des gelösten paramagnetischen Stoffes und der Arbeitsfrequenz des Kernresonanzgerätes. Evans² legte der Methode die Beziehung

$$\chi_g = \frac{3\Delta f}{2\pi f m} + \chi_0 + \frac{\chi_0(d_0 - d_s)}{m} \quad (1)$$

zugrunde, wobei χ_g die Massensuszeptibilität, Δf die Frequenzverschiebung eines Signals im Lösungsmittel gegenüber der Probelösung in Hz, f die Arbeitsfrequenz des NMR-Gerätes in Hz, m die Masse der Substanz [g/ml], χ_0 die Massensuszeptibilität des Lösungsmittels und d_0 und d_s die Dichten von Lösungsmittel und Probelösung bedeuten.

Die Erfahrung zeigt nun aber, daß die Korrekturen für die Suszeptibilität des Lösungsmittels und für die Dichtedifferenz von Lösungsmittel und Lösung vernachlässigt werden können, solange in genügender Verdünnung gearbeitet wird. Man verwendet also die Beziehung

$$\chi_g = \frac{\Delta f}{m} \cdot \frac{1}{c \cdot f} = \frac{\Delta f}{m} \cdot c' \quad (2)$$

* XIX. Mittlg.: s. Ref. 1.

Hat man je ein Spektrum der "paramagnetischen" Lösung und des reinen Lösungsmittels aufgenommen (– es genügt ein typisches Signal des Lösungsmittels –), so ergibt sich aus der Signalverschiebung [in Hz] unmittelbar mit Hilfe von Formel (2) die Massen- oder Gramm-Suszeptibilität des paramagnetischen Stoffes. Evans³ gibt für c den Wert 2.09^* , Bothner-By und Glick⁴ finden in einer Untersuchung des Lösungsmittelseinflusses auf die ¹H-NMR-Signale aliphatischer Kohlenwasserstoffe 2.60^* . An unserem Gerät** bestimmten wir c zu 1.57 bzw. c' zu $1.06 \cdot 10^{-8}$. Diese Konstanten sind naturgemäß abhängig von Temperatur, Feld usw.

Die Eichung des Gerätes erfolgte mit NiCl₂-Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Lösungsmittelzusammensetzungen unter Verwendung des in der Literatur⁵ wiederholt bestimmten Suszeptibilitätswertes von Nickelchlorid-Lösungen, Tabelle 1. Die Eichung wurde an Lösungen von Kupfer(II)sulfat, Kalium-hexacyano-

TABELLE I
EICH-MESSUNGEN

Substanz	m [mg/ml]	Δf [Hz]	$\chi_g 10^8$ exp.	$\chi_g 10^8$ Lit.	μ [BM] exp.	μ [BM] Lit.	μ [BM] theor.
NiCl ₂ , subl.	1.24	4.0	34.2	34.2 ^{a,5}	3.26	3.26	2.83
NiCl ₂ ·6H ₂ O ^b	10.7	34.5	34.1		3.26		
	15.9	51.0	34.0		3.26		
	17.9	57.5	34.07		3.26		
CuSO ₄ ·5H ₂ O ^c	8.1	7.3	9.55	10.1 ^{a,5}	1.83	1.97	1.73
CuSO ₄ ·5H ₂ O ^b	15.4	14.4	9.95	10.1	1.96		
	22.2	20.8	9.95		1.96		
K ₃ [Fe(CN) ₆] ^b	18.54	14.4	8.24	8.24 ^{d,9}	2.56	2.56	1.73
	20.0	15.6	8.27		2.56		
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	18.45	51.8	29.75	29.1 ^{d,e}	5.31	5.25	4.90
NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	2.53	7.6	31.86	29.52 ^{d,e}	6.10	5.86	5.91

^a In Lösung vermessen.

^b P.a. Merck.

^c Chemisch rein.

^d In festem Zustand vermessen.

^e S. Ref. 5, S. 210.

ferrat (III), Mohr'schem Salz und Eisen-ammonium-alaun überprüft. Als Lösungsmittel diente in allen diesen Fällen, Tabelle I, ein N₂-gesättigtes Gemisch von dest. Wasser und *tert*-Butanol, wobei im Fall des Nickelchlorids die *tert*-Butanol-Beimengung über die normalerweise verwendeten 2 % bis auf 10 % gesteigert wurde.

AUSFÜHRUNG DER MESSUNGEN

Die zu untersuchende Substanz wird zweckmäßigerweise direkt in das Proberöhrchen eingewogen und darauf Lösungsmittel oder evtl. ein Lösungsmittelgemisch ebenfalls eingewogen. Ein weiteres Röhrchen wird als Vergleich mit reinem Lösungsmittel gefüllt, wenn nicht Proberöhrchen mit koaxial eingeschmolzenem Lösungsmittel-

* Bei 40 MHz.

** A-60 Protonenresonanzspektrometer, 60 MHz, der Varian Associates, Palo Alto, Calif. U.S.A.

Vergleichs-Röhrchen* zur Verfügung stehen. Bei luftempfindlichen Substanzen erfolgen diese Verrichtungen unter N_2 -Schutz. Meist ist es zweckmäßig, bei jeder Bestimmung als Eichstandard die Verschiebung des Methylgruppen-Signals von *tert*-Butanol durch $K_3[Fe(CN)_6]$ zu messen.

Bei schwerlöslichen Verbindungen wird der Fehler in der Gewichtsbestimmung des gelösten Teils der Substanz durch Ansetzen einer Maßlösung weitgehend ausgeschaltet. Der Substanzbedarf liegt zwischen 5 und 20 mg, günstig sind Lösungen von etwa 10 mg/ml. Als Lösungsmittel dienen für unsere Messungen: für alle anorganischen Salze das *tert*-Butanol-Wasser-Gemisch, für π -Komplexe Benzol mit geringem Toluolgehalt (vermessen wurde das CH_3 -Protonensignal) oder ein *tert*-Butanol- CS_2 -Gemisch und für Salze von π -Komplexen reines Methanol, Aceton oder Acetonitril. Bei luftstabilen Verbindungen macht sich keinerlei Einfluß von evtl. im Lösungsmittel gelöstem Sauerstoff bemerkbar.

Tabelle 2 zeigt typische Beispiele untersuchter Verbindungen. Nach Möglichkeit sind die in der Literatur bereits beschriebenen meist mit der Gouy'schen Waage gemessenen Suszeptibilitäten der Festsubstanzen in der letzten Spalte mit angeführt. Die Übereinstimmung ist meist durchaus befriedigend. Interessant ist, daß für

TABELLE 2
MESSERGEBNISSE MIT VERGLEICHSWERTEN

Substanz	m [mg/ml]	M [Hz]	$\mu(BM)$ exp.	$\mu(BM)$ Lit.	$\mu(BM)$ theor.
$Cu(NO_2)_2$	12.49	10.0	1.91		1.73
$Cu(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$	19.0	8.95	1.90		1.73
$TiCl_3^c$	9.64	6.85	1.68	1.70 ^{b,e}	1.73
$NiCp_2^c$	5.8	31.6	2.86	2.86 ^{b,10}	2.83
$CoCp_2^c$	18.95	10.69	1.69	1.76 ^{b,11}	1.73
VCp_2	21.3	95.5	3.78	3.78 ^{b,12}	3.87
$CrCp_2$	12.6	29.2	3.10	3.02 ^{b,13}	2.83
$V(C_6H_5)_2$	4.00	2.0	1.92	1.73 ^{b,14}	1.73
$[CpCr(CO)_2]_2$	gesättigt	0	0	0 ^{b,15}	0
$[CpFe(CO)_2]_2$	gesättigt	0	0	0 ^{b,16}	0
$Cp_2Ni_2(CO)_2$	gesättigt	0	0	0 ^{d,1.8^{b,6,7}}	
$[CpCrC_6H_5CH_3]PF_6^{17}$	4.69	2.49	2.13		1.73
$[CpCrAzulenium]PF_6^{17}$	5.02	2.10	2.04		1.73
$[CpCrC_6H_5CH_3]PF_6^{17}$	5.22	2.25	2.15		1.73
$[Ni(o-phen)_2]^{+}$	4.06	1.70	3.52		2.83
$[CpMn(CO)_2COC_6H_5]^{+}$	5.94	2.55	3.55		2.83

^a Technisch rein.

^b In festem Zustand vermessen.

^c Mehrere Male sublimiert.

^d In Lösung vermessen.

^e S. Ref. 5, S. 201.

$(C_5H_5)_3Ni_2(CO)_2$ in Lösung Diamagnetismus gefunden wird, während an kristallinen Proben^{6,7} etwa ein ungepaartes Elektron gemessen wird. Eine Überprüfung des Einflusses der Aggregatzustände auch bei verschiedenen Temperaturen ist für organometallische π -Komplexe zur Zeit im Gange.

Ihre Beschränkung findet die beschriebene Methode in der erforderlichen Lösbar-

* Auf Vorschlag von Dr. W. BRÜGEL, BASF, Ludwigshafen.

keit der zu untersuchenden Stoffe und in deren Beständigkeit gegenüber den Lösungsmitteln. Der Verwendung verschiedenartigster Lösungsmittel oder -Gemische sind keine Grenzen gesetzt, soweit diese sich gegenüber den zu untersuchenden Stoffen inert verhalten und im NMR-Spektrum (meist wohl Protonen-Resonanz-Spektrum) ein deutliches, möglichst scharfes Signal liefern. Die Konzentration der Protonen erwies sich bei unseren Messungen als weitgehend variierbar. Es wurden die Protonensignale von reinem Methanol verwendet, ebenso wie die des im üblichen p.a. Benzol nur zu rund 2% vorhandenen Toluols. Die Genauigkeit der Methode hängt im wesentlichen vom Fehler der Gewichtsbestimmung ab.

Neben dem Vorteil des geringen Substanzbedarfs und der Zeitersparnis bei der Messung der paramagnetischen Suszeptibilitäten nach dieser Methode ist besonders hervorzuheben, daß bei Suszeptibilitäts-Messungen in Lösung Kristalleigenschaften, wie Ferro- oder Antiferromagnetismus, sowie Curie- und Neel-Temperatur der untersuchten Stoffe, die für Chemiker häufig weniger von Interesse sind, nicht zu berücksichtigen sind.

DANK

Herrn Prof. DR. E. O. FISCHER möchten wir für die freundliche Förderung dieser Arbeit sowie sein außerordentliches Interesse herzlich danken. Das *Bundesministerium für Atomkernenergie* unterstützte uns durch Überlassen des Kernresonanz-Spektrometers. Fr. H. HUMMEL danken wir für ihre Hilfe bei den Untersuchungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Anwendung einer Methode zur Bestimmung der Suszeptibilitäten paramagnetischer Stoffe aus Kernresonanz-Messungen auf organometallische π -Komplexe beschrieben.

SUMMARY

A method for the determination of paramagnetic susceptibilities of soluble compounds and its application to metalorganic π -complexes is described. Advantages of this method using NMR spectrometers are the short time for analysis and the small amounts (5 to 20 mg) of substance needed.

LITERATUR

- 1 H. P. FRITZ UND C. G. KREITER, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 70.
- 2 D. F. EVANS, *J. Chem. Soc.*, (1959) 2003.
- 3 D. F. EVANS, *Proc. Chem. Soc.*, (1958) 115.
- 4 A. A. BOTHNER-BY UND R. E. GLICK, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 1647.
- 5 P. W. SELWOOD, *Magnetochemistry*, Interscience Publ., 1956, S. 25.
- 6 E. O. FISCHER UND CH. PALM, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 1725.
- 7 H. C. LONGUET-HIGGINS UND A. J. STONE, *J. Mol. Phys.*, 5 (1962) 417.
- 8 J. AMIEL, *Compt. Rend.*, 213 (1941) 240.
- 9 E. N. FLOTH UND C. S. GARNER, *J. Chem. Phys.*, 22 (1954) 2064.
- 10 E. O. FISCHER UND R. JIRA, *Z. Naturforsch.*, 8b (1953) 217.
- 11 E. O. FISCHER UND R. JIRA, *Z. Naturforsch.*, 8b (1953) 327.
- 12 E. O. FISCHER UND W. HAFNER, *Z. Naturforsch.*, 9b (1954) 503.
- 13 E. O. FISCHER UND H. LEIFFINGER, *Z. Naturforsch.*, 10b (1955) 353.
- 14 E. O. FISCHER UND H. P. KÖGLER, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 250.
- 15 E. O. FISCHER UND W. HAFNER, *Z. Naturforsch.*, 10b (1955) 140.
- 16 T. S. PIPER, F. A. COTTON UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 165.
- 17 E. O. FISCHER UND S. BREITSCHAFT, unveröffentlicht.