

²⁰⁷Pb-NMR-Untersuchungen an Bleiorganylen

Erwin Capek und Karl E. Schwarzhans*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Innsbruck,
A-6020 Innsbruck, Österreich

(Eingegangen 24. Februar 1986. Angenommen 7. April 1986)

²⁰⁷Pb NMR Investigations of Organolead Compounds

The high-resolution ²⁰⁷Pb magnetic resonance spectra of $R_{4-n}PbX_n$ ($R =$ Methyl, Ethyl; $X =$ η^1 -Cyclopentadienyl, Chloride; $n = 1, 2$) have been studied at 16.72 Mc. The ²⁰⁷Pb— \cdots —¹H spin-spin coupling constants for the molecules described have been obtained by analysis of the first order NMR-patterns as A_xB_yM and $A_xB_yC_zM$ respectively. The experimental spectra have been verified by a computer simulation. The chemical shifts and coupling constants of the lead organyls investigated show similar dependences on molecular structure as well as number and species of the substituents like analogous organotin compounds.

(*Keywords*: ²⁰⁷Pb NMR spectra of organolead compounds; Chemical shifts and coupling constants)

Einleitung

Mit Ausnahme von Germanium haben alle Elemente der 4. Hauptgruppe Isotope, welche die Spinquantenzahl $I = 1/2$ aufweisen. Daher sind Heterokernresonanz-Experimente an Verbindungen dieser Elemente, auch für vergleichende Betrachtungen, besonders attraktiv, zumal es durch die *Fourier-Transform-Methode* ermöglicht wird, Kerne von geringer relativer Empfindlichkeit wie ¹³C, ²⁹Si, ¹¹⁷Sn, ¹¹⁹Sn und ²⁰⁷Pb gut zu erfassen.

Während Verbindungen der ersten vier der obengenannten Isotope bereits in großem Ausmaß NMR-spektroskopisch untersucht wurden, liegt von ²⁰⁷Pb-Verbindungen noch eine relativ geringe Anzahl von Meßdaten vor [1]. Den Durchbruch in der Beobachtung der ²⁰⁷Pb-Kernresonanzspektroskopie erzielten 1973 Maciel und Dallas [2], indem sie zum ersten Mal die *Fourier-Transform (FT)-Methode* auf Bleiorganyle anwandten. Während in der Protonenresonanz der Bereich der chemi-

schen Verschiebung ungefähr 10 ppm umfaßt, variieren die ^{207}Pb -Shifts von Pb(IV) -Organyle bis zu 2 500 ppm.

Trends in den gemessenen Verschiebungen lassen erkennen, daß zwischen ihnen und „klassischen“ Behelfsbegriffen, wie z. B. der Elektro-negativität von Substituenten, enge Parallelen bestehen. Ebenso gibt es zahlreiche Hinweise, daß die ^{207}Pb -Verschiebungen in starkem Maße von der Koordinationszahl des Pb -Atoms abhängen. Es ist daher eine vernünftige Strategie, möglichst viele Pb(IV) -Organyle NMR-spektroskopisch zu untersuchen und die daraus erhaltenen Resultate im Zusammen-hang mit konventionellen Größen (wie z. B. der Elektronegativität) und mit dem Koordinationsverhalten der Verbindungen zu diskutieren.

Experimentelles

Die Ausgangsverbindungen Me_4Pb , Et_4Pb , Ph_4Pb ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$), Ph_3PbCl und Ph_2PbCl_2 wurden von Ventron G.m.b.H., Karlsruhe, BRD, bezogen.

Die Trialkylbleichloride wurden nach Cahours [3], die Dialkylbleidichloride nach Gilman und Jones [4] dargestellt.

Die Verbindungen Me_3PbCp ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$), Me_2PbCp_2 , Et_3PbCp , Et_2PbCp_2 , Ph_3PbCp und Ph_2PbCp_2 wurden entsprechend Lit. [10] synthetisiert.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker WP-80 (80 MHz)- oder einem Varian EM 360 L (60 MHz)-Kernresonanzspektrometer aufgenommen. Als exter-ner Standard wurde Tetramethylblei (TMPb) verwendet. Die Simulation der Spektren wurde mit Hilfe des Davins-Computerprogrammes [5] durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Die meisten der bisher veröffentlichten $^{207}\text{Pb} - \dots - ^1\text{H}$ -Kopplungs-konstanten wurden aus PMR-Spektren gewonnen. In dieser Arbeit wurde versucht, Kopplungsmuster und -konstanten einer Anzahl ausge-wählter Pb(IV) -Verbindungen durch die ^{207}Pb -Resonanz zu ermitteln. Beeinflussungen der Kopplungskonstanten durch verschiedene Substi-tuenten am Blei werden in Zusammenhang mit der σ -Elektronendichte zwischen den Bindungen diskutiert.

Die ^{207}Pb -Verschiebung hängt stark von der Art des Lösungsmittels sowie auch von der Konzentration der vermessenen Lösungen ab.

Leider zeigen die Pb(IV) -Verbindungen ein recht unterschiedliches Löslichkeitsverhalten. Die besten Lösungsmittel wären CHCl_3 und CH_2Cl_2 ; sie haben aber den Nachteil, daß sie wegen ihrer Donoreigen-schaft die Koordination des Bleis beeinflussen und dadurch zu uner-wünschten Veränderungen der chemischen Verschiebungen und auch der Kopplungskonstanten führen können.

Neben CHCl_3 und CH_2Cl_2 wurden Benzol, THF und DMSO als Lösungsmittel verwendet; Lösungsmittel, die leider ziemlich unterschied-liche Donorqualitäten besitzen.

Tabelle 1. $\delta(^{207}\text{Pb})$ von Trimethylbleihalogeniden [6]

Verb.	Lösungsmittel	$\delta(^{207}\text{Pb})$ in ppm rel. <i>TMPb</i>
Me_4Pb	80% in Toluol	0 (0)
Me_3PbI	CHCl_3	+ 171 (39)
Me_3PbBr	CHCl_3	+ 379 (128)
Me_3PbCl	CHCl_3	+ 390 (164)

Es erwies sich oft als zweckmäßig, mit gesättigten Lösungen zu arbeiten, anstatt eine definierte Konzentration einzuhalten.

Wenn die Elektronegativität von am Blei gebundenen Substituenten steigt, sollte, wie beim Zinn, auch am Blei die Ladungsdichte sinken und daher eine Verschiebung nach hohen Frequenzen im ^{207}Pb -NMR-Spektrum auftreten. Die in der Tabelle 1 angeführten chemischen Verschiebungen von monohalogen-substituierten Methylverbindungen stimmen mit dieser Überlegung überein. Zum Vergleich sind die $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte (relativ zum externen Standard Tetramethylzinn) der analogen Zinnorganyle in Klammer angegeben.

Vergrößert man die Anzahl von elektronegativen Substituenten am Metall, ist zu erwarten, daß die Hochfrequenzverschiebung weiter zunimmt. Bei den Zinnverbindungen des Typs $R_{4-n}\text{SnX}_n$ ($R = \text{Ph}, \text{Me}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$; $n = 0$ bis 4) trifft diese Erwartung nicht zu [7]. Derartige Aussagen lassen sich für die entsprechenden Bleiverbindungen nicht machen, da einerseits die Verbindungen $R_{4-n}\text{PbCl}_n$ mit $n > 2$ nicht existieren und andererseits die Dihalogenide nur in starken Donorsolventien löslich sind, die die chemischen Verschiebungen zusätzlich beeinflussen (Änderung der Koordinationszahl).

Werden in Me_4Pb die Methylgruppen sukzessive durch Substituenten wie $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}$ - oder $\text{CH}_2=\text{CH}$ - ersetzt, so wird eine deutliche Niederfrequenz-Verschiebung beobachtet [8]. Es wird angenommen, daß diese Tendenz auf $p_\pi - d_\pi$ -Wechselwirkungen des π -Systems der Substituenten mit den 6d-Orbitalen von Blei zurückzuführen ist. Eine solche Verschiebung zu niederen Frequenzen sollte ebenfalls durch eine Erhöhung der Koordinationszahl am Metall bewirkt werden. Der Wechsel der Koordinationszahl kann durch Addition von Donormolekülen wie *DMSO* oder Pyridin und durch Eigenassoziation von Bleiverbindungen in Lösung — vor allem wenn an das Bleiatom elektronegative Substituenten gebunden sind — hervorgerufen werden [9].

In Tabelle 2 ist diese Abhängigkeit für Triphenylbleichlorid in nach zunehmender Donorfähigkeit geordneten Lösungsmitteln angegeben.

Weiterhin wurden an Methyl-, Ethyl- und Phenylcyclopentadienyl-

Tabelle 2. ^{207}Pb -Kernresonanzverschiebungen von Ph_3PbCl in verschiedenen Lösungsmitteln

Verb.	Lösungsmittel	$\delta (^{207}\text{Pb})$ in ppm rel. TMPb
Ph_3PbCl	Benzol	41
Ph_3PbCl	CDCl_3 [6]	33
Ph_3PbCl	<i>THF</i>	-67
Ph_3PbCl	<i>DMSO</i>	-186
Ph_3PbCl	Pyridin	-177

Tabelle 3. ^{207}Pb -Kernresonanzverschiebungen der dargestellten Blei-Cyclopentadienyl-Verbindungen

Verb.	Lösungsmittel	$\delta (^{207}\text{Pb})$ in ppm rel. TMPb
Me_4Pb	80% in Toluol	0
Me_3PbCp	gesättigt in Benzol	127
Me_2PbCp_2	gesättigt in Benzol	167
Et_4Pb	neat liquid	71
Et_3PbCp	gesättigt in Benzol	182
Et_2PbCp_2	gesättigt in Benzol	200
Ph_4Pb	gesättigt in Benzol	-166
Ph_3PbCp	gesättigt in Benzol	-101
Ph_2PbCp_2	gesättigt in Benzol	-30

plumbanen ^{207}Pb -Kernresonanzexperimente durchgeführt. Von den Alkylcyclopentadienylplumbanen konnten bisher nur Trialkyl- und Dialkyl-*Cp*-Verbindungen erhalten werden, da geeignete Substrate wie RPbX_3 oder PbX_4 ($X = \text{Halogen, Carboxylat}$) entweder nicht beständig sind oder durch das Cyclopentadienid-Anion in der Reaktionslösung reduziert werden [10]. Letztere Möglichkeit scheint auch der Grund dafür zu sein, daß die Umsetzung des PhPb(OAc)_3 , welches unter Schutzgas und Lichtausschluß recht stabil ist, mit Natriumcyclopentadienid nicht das bis jetzt noch unbekanntes Phenyltricyclopentadienylplumban lieferte.

Die $\delta (^{207}\text{Pb})$ -Werte der dargestellten Cyclopentadienylverbindungen sind, inklusive der der Grundkörper Me_4Pb , Et_4Pb und Ph_4Pb in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Der schrittweise Ersatz von Alkyl bzw. Phenyl durch Cyclopentadienyl führt zu Hochfrequenz-Verschiebungen. Da höher cyclopentadienylsubstituierte Verbindungen nicht existieren, läßt sich leider nicht feststellen, ob dieser Trend anhält.

Tabelle 4. ^{119}Sn -Kernresonanzverschiebungen der Methyl-Sn-Cp-Verbindungen in CCl_4 (relativ zum externen Standard TMSn)

Verb.	$\delta(^{119}\text{Sn})$ in ppm
Me_4Sn	0
Me_3SnCp	26
Me_2SnCp_2	23
MeSnCp_3	-7
SnCp_4	-24

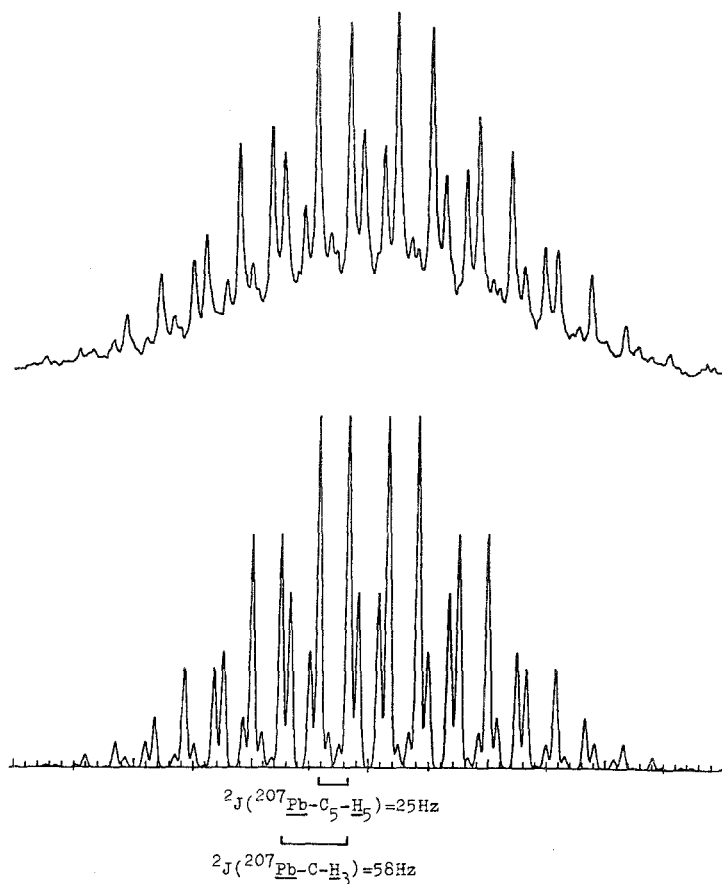
Abb. 1. Aufgenommenes und simuliertes ^{207}Pb -Spektrum von Me_3PbCp in Benzol

Tabelle 5. ^{207}Pb — ... — ^1H -Kopplungskonstanten der untersuchten Verbindungen

Verb.	$^2J(^{207}\text{Pb}-\text{C}-\text{H}_{2,3})$ (Hz)	$^3J(^{207}\text{Pb}-\text{C}-\text{C}-\text{H}_3)$ (Hz)	$^2J(^{207}\text{Pb}-\text{C}_5-\text{H}_5)$ (Hz)	Konzentration Lösungsmittel
Me_4Pb	62			80% in Toluol
Me_3PbCl	76			ges. in CHCl_3
Me_3PbCl	83			30% in DMSO [12]
Me_2PbCl_2	160			ges. in DMSO
Et_4Pb	41	125		80% in TMS
Et_3PbCl	?	174		ges. in CDCl_3
Et_3PbCl	?	172		ges. in CH_2Cl_2
Et_3PbCl	50	180		0.1 m in $\text{DMSO}-d_6$
Et_2PbCl_2	98	316		ges. in DMSO
Me_4Pb	62			80% in Toluol
Me_3PbCp	58		25	ges. in C_6H_6
Me_2PbCp_2	54		27	ges. in C_6H_6
Et_4Pb	41			80% in TMS
Et_3PbCp	38	125	19	ges. in C_6H_6
Et_2PbCp_2	38	152	19	ges. in C_6H_6
Ph_3PbCp	38	192	33	ges. in C_6H_6
Me_3PbF	81			ges. in CHCl_3 [10]
Me_3PbCl	76			ges. in CHCl_3
Me_3PbBr	68			ges. in CHCl_3 [10]
Me_3PbI	63			ges. in CHCl_3 [10]

Bei den Methylzinn-Analoga verhalten sich die ^{119}Sn -Verschiebungen etwas anders, wie aus Tabelle 4 ersichtlich wird [11].

Eine mögliche Erklärung dieses unterschiedlichen Verhaltens der ^{207}Pb - und ^{119}Sn -Verschiebungen wäre, daß beim Blei Elektronegativitätseinflüsse im Vordergrund stehen, die beim Zinn jedoch durch bessere $p_\pi - d_\pi$ -Wechselwirkungen überkompensiert werden.

Die ^{207}Pb -Spektren von Me_3PbCp , Me_2PbCp_2 , Et_3PbCp , Et_2PbCp_2 , Et_3PbCl und Et_2PbCl_2 wurden berechnet und mit den experimentell erhaltenen verglichen. Die hierzu benötigten $^{207}\text{Pb} - \dots - ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten wurden ^1H - oder ^{207}Pb -NMR-Spektren entnommen. Abb. 1 zeigt als Beispiel das gemessene und berechnete ^{207}Pb -Spektrum von Me_3PbCp .

In Tabelle 5 sind die Werte der Kopplungskonstanten der untersuchten Verbindungen des Typs $R_{4-n}\text{PbX}_n$ ($R = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$; $X = \text{Cl}, \text{Cp}$; $n = 1, 2$) zusammengefaßt und als Ergänzung die Werte von Me_4Pb , Et_4Pb und Me_3PbX ($X = \text{F}, \text{Br}, \text{I}$) beigegefügt.

Wird in Me_4Pb bzw. Et_4Pb eine Alkylgruppe durch einen Cl-Liganden ersetzt, so steigen $^2J(^{207}\text{Pb} - \text{C} - \text{H})$ und $^3J(^{207}\text{Pb} - \text{C} - \text{C} - \text{H}_3)$ an, da sich die σ -Elektronendichte auf nur mehr drei $\text{Pb} - \text{C}$ -Bindungen konzentriert. Je größer die Elektronegativität eines Substituenten ist, um so stärker wirkt sich dieser Effekt bei den Methylhalogeniden aus.

Obwohl in den Verbindungen Et_3PbX und Et_2PbX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Cp}$) die terminalen Protonen der Ethylgruppen weiter vom Blei entfernt sind als die Methylenprotonen, besitzen die ersteren eine wesentlich größere Kopplungskonstante. Dieses Verhalten dürfte auf einen Dipol-Dipol-Beitrag, mit umgekehrtem Vorzeichen zur Kopplung des Bleis mit den Methylenprotonen zurückgeführt werden können, wodurch 2J kleiner wird. Da der Bereich der Dipol-Dipol-Wechselwirkung klein ist, dürfte sie sich auf die CH_3 -Protonen weniger stark als auf die CH_2 -Protonen auswirken [10, 13].

Starke Donorsolventien erhöhen 2J in Trimethylbleichlorid, was auf eine Änderung der Hybridisierung durch Erhöhung der Koordinationszahl zurückzuführen sein dürfte [12].

Noch größer sind die Kopplungskonstanten von Dimethylbleidichlorid und Diethylbleidichlorid, gelöst in *DMSO*: Neben der Erhöhung der Koordinationszahl hebt offensichtlich der zusätzliche Cl-Ligand die σ -Elektronendichte der Blei-Kohlenstoff-Bindung beträchtlich an.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei für die Förderung dieser Arbeit (Projekt 3571), Herrn Doz. Dr. P. Peringer für die Aufnahme der Kernresonanzspektren gedankt.

Literatur

- [1] *Gaffney Ch, Harrison PG* (1982) *J Chem Soc Dalton Trans* 1055
- [2] *Maciel GE, Dallas JL* (1973) *J Am Chem Soc* 95: 3039
- [3] *Cahours A* (1862) *Liebigs Ann Chem* 122: 68
- [4] *Gilman H, Jones RG* (1950) *J Am Chem Soc* 72: 1760
- [5] *Stephenson DS, Binsch G* (1980) *J Magn Res* 37: 409
- [6] *Mitchell TN, Gmehling J, Huber F* (1978) *J Chem Soc Dalton Trans* 960
- [7] *Harris RK, Mann BE* (1978) *NMR and the periodic table*. Academic Press, London, p 346
- [8] *Cooper MJ, Holliday AK, Makin PH, Puddephatt RJ* (1974) *J Organomet Chem* 65: 377
- [9] *Kennedy JD, McFarlane W, Pyne GS* (1977) *J Chem Soc Dalton Trans* 2332
- [10] *Fritz HP, Schwarzhans KE* (1964) *Chem Ber* 97: 1390
- [11] *Fritz HP, Kreiter CG* (1964) *J Organomet Chem* 1: 323
- [12] *Shier GD, Drago RS* (1966) *J Organomet Chem* 6: 359
- [13] *Hatton JV, Schneider WG, Siebrand W* (1963) *J Chem Phys* 39: 1330