

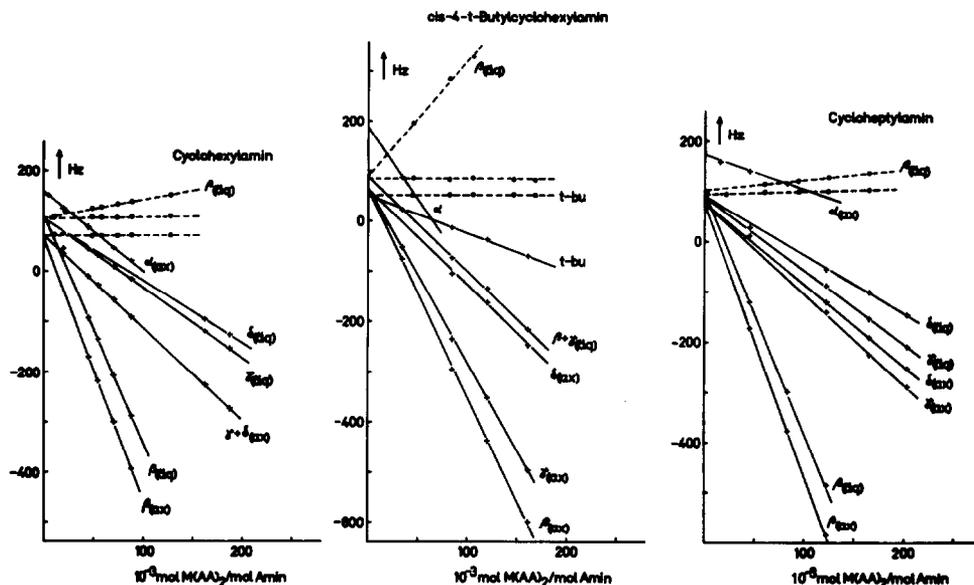
PROTONEN-RESONANZVERSCHIEBUNG IN KOMPLEXEN VON NICKEL- UND  
KOBALTACETYLACETONAT MIT CYCLOHEXYLAMIN UND CYCLOHEPTYLAMIN

Klaus Fricke

Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Santiago, Casilla 5487  
(Received in Germany 30 January 1971; received in UK for publication 22 March 1971)

Untersuchungen der Resonanzverschiebung in Nickelacetylacetonat- und Kobaltacetylacetonatkomplexen -  $Ni(AA)_2$  bzw.  $Co(AA)_2$  - mit Pyridin (1), Piperidinen(2) und Alkylaminen (3)(4) haben gezeigt, daß sowohl in den Nickel- als auch in den Kobaltkomplexen eine teilweise Delokalisation der ungepaarten Elektronen des paramagnetischen Ions in den aliphatischen Rest erfolgt. Die Erhöhung der ungepaarten Spindichte an den Protonen des Liganden bewirkt eine Erhöhung der effektiven magnetischen Feldstärke und dadurch eine Verschiebung der Signale zu niedrigerem Feld, die sog. Kontaktverschiebung. Die Kobaltkomplexe sind magnetisch anisotrop und die Kontaktverschiebung ist in diesen Komplexen von der sehr viel größeren entgegengesetzten Pseudokontaktverschiebung überlagert, so daß man eine Verschiebung zu höherem Feld beobachtet. Die Pseudokontaktverschiebung hängt von der magnetischen Anisotropie des Komplexes und der Lage des Liganden im Komplex ab. Hinweise auf die Abhängigkeit der Resonanzverschiebung von der Struktur des aliphatischen Restes können Untersuchungen von Cycloalkylaminen geben, deren sterische Anordnung teilweise festgelegt ist.

Mit einem Hitachi-NMR-Spektrometer (60 MHz) wurden Spektren 10-molprozentiger Lösungen von Cyclohexylamin (I), Cycloheptylamin (II) und cis-4-t-Butylcyclohexylamin (III) in Chloroform bei verschiedenen  $Ni(AA)_2$ - und  $Co(AA)_2$ -Konzentrationen aufgenommen. Da in den Lösungen ein rascher Übergang der Aminmoleküle zwischen Komplex und Lösung erfolgt, wird nur ein Spektrum beobachtet, in dem die Bandenlage durch die Konzentration und die chemische Verschiebung von freiem und im Komplex gebundenem Amin bestimmt wird. Abb.1 zeigt die Resonanzfrequenzen der untersuchten Verbindungen bei verschiedenen Komplexkonzentrationen bezogen auf den inneren Standard Tetramethylsilan ( $t = 32^\circ C$ ).



**Abb.1** Bandenlagen (Hz) bezogen auf Tetramethylsilan bei verschiedenen Konzentrationen an Nickel- (gestrichelte Linie) und Kobaltacetylacetonat

Die Spindichteänderungen über  $\sigma$ -Bindungen nehmen mit wachsendem Abstand vom paramagnetischen Ion schnell ab. In den Nickelkomplexen werden nur für die  $\beta$ - $\text{CH}_2$ -Gruppe Kontaktverschiebungen gefunden; für die  $\alpha$ -CH-Gruppe sind die Verschiebungen im untersuchten Konzentrationsbereich zu groß.

In den Kobaltkomplexen führt die Resonanzverschiebung zu einer Aufspaltung des Spektrums der diamagnetischen Verbindung in so viele einzelne Signale wie magnetisch ungleichwertige Protonen vorhanden sind. Eine Ausnahme ist nur das Cyclohexylamin. Für diese Verbindung werden statt der erwarteten sieben Signale nur sechs gefunden, da die Resonanzverschiebung des axialen Protons der  $\gamma$ - und  $\delta$ - $\text{CH}_2$ -Gruppe gleich ist. Die Größe der Pseudokontaktverschiebung ergibt sich aus der Resonanzverschiebung in den Kobaltkomplexen; allerdings ist zu berücksichtigen, daß bei der  $\alpha$ -CH- und  $\beta$ - $\text{CH}_2$ -Gruppe die Pseudokontaktverschiebung von der entgegengesetzten Kontaktverschiebung überlagert wird. Man kann aber auch für diese Gruppen den Wert der Pseudokontaktverschiebung abschätzen, wenn man annimmt, daß die Kontaktverschiebung in den Kobaltkomplexen den gleichen Wert hat wie in den Nickelkomplexen (2)(3). In Tabelle 1 sind Kontakt- und

Tabelle 1: Resonanzverschiebung  $\Delta\nu^a$  (Hz) bei 0,1 mol  $M(AA)_2$ /mol Amin

Amine	Ps.K.-Verschiebung						K.-Verschiebung	
	$\beta$ -CH <sub>2</sub>		$\gamma$ -CH <sub>2</sub>		$\delta$ -CH <sub>2</sub>		$\beta$ -CH <sub>2</sub>	
	ax.	äq. <sup>b</sup>	ax.	äq.	ax.	äq.	ax.	äq.
(I) Cyclohexyl-	-520	-485	-185	-140	-185	-125		35
(II) Cycloheptyl-	-540	-500	-180	-145	-160	-115		20
						t-But.		
(III) cis-4-t-But.- cyclohexyl-	-420	-420	-360	-190	-185	-75	<40	230

a)  $\Delta\nu = \nu_{\text{paramagnet.}} - \nu_{\text{diamagnet.}}$

b) diese Werte wurden unter Berücksichtigung der Kontaktverschiebung in den Nickelkomplexen korrigiert:  $\Delta\nu_{Co} - \Delta\nu_{Ni}$

Pseudokontaktverschiebung  $\Delta\nu$ (Hz) der verschiedenen Protonengruppen bei einer Konzentration von 0,1 mol  $M(AA)_2$ /mol Amin angegeben.

Durch Extrapolation der Geraden, die für die Abhängigkeit der Resonanzverschiebung von der Komplexkonzentration erhalten werden, auf die Konzentration null kann man die chemische Verschiebung der einzelnen Protonengruppen in der diamagnetischen Verbindung angenähert bestimmen. Wie Abb. 1 zeigt, enthält das Spektrum der diamagnetischen Verbindung bei allen drei Aminen für die Ringprotonen neben dem Signal des  $\alpha$ -CH-Protons zwei Signalgruppen. Die Signale, die bei hohem Feld erscheinen, werden den axialen Protonen, die bei tiefem Feld erscheinen, den äquatorialen Protonen zugeordnet (5).

Ein Vergleich der Pseudokontaktverschiebung in Verbindung I und II (Tab. 1) zeigt, daß sich die Werte für die einzelnen Protonengruppen nur wenig unterscheiden. Cyclohexylrest und Cycloheptylrest sind über eine äquatoriale Aminogruppe mit dem paramagnetischen Ion verbunden und liegen in der Sesselform vor; da aber die Sesselform bei Verbindung II verdreht ist (twist-chair), weichen die Pseudokontaktverschiebungen beider Verbindungen etwas von einander ab. Die Werte für die Pseudokontaktverschiebung von Verbindung I und III stimmen nicht überein, da Verbindung III eine andere Lage im Komplex einnimmt als Verbindung

(I). Die Struktur von Verbindung (III) wird durch die *t.*-Butylgruppe bestimmt: Liegt der Cyclohexylrest in Sesselform vor, dann nimmt die Aminogruppe eine axiale Stellung ein, liegt er aber in der *twist-boat*-Form vor, dann hat sie äquatoriale Stellung. Die besonders große Pseudokontaktverschiebung, die für das axiale Proton der  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe gefunden wird, zeigt, daß die Sesselform die wahrscheinlichere ist; denn bei axialer Stellung der Aminogruppe hat das axiale Proton der  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe einen besonders kleinen Abstand vom paramagnetischen Ion.

Das äquatoriale Proton der  $\beta$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe erfährt in Verbindung I und II nur eine kleine Kontaktverschiebung, dagegen in Verbindung III eine sehr große Kontaktverschiebung (Tab. 1). Für das axiale Proton der  $\beta$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe konnte die Kontaktverschiebung wegen der Überlagerung mit anderen Signalen nicht bestimmt werden; die Spektren enthalten aber keinen Hinweis auf eine große Kontaktverschiebung. Die Ergebnisse für Verbindung III zeigen, daß die Delokalisation der ungepaarten Elektronen bei axialer Stellung der Aminogruppe bevorzugt zu dem äquatorialen Proton der  $\beta$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe erfolgt. Dieses Ergebnis überrascht, da eine bevorzugte Spindelokalisation zu dem Proton in *trans*-Stellung zur Aminogruppe, d.h. zu dem axialen Proton der  $\beta$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe zu erwarten wäre. Wahrscheinlich erfolgt die Spindelokalisation zu dem äquatorialen Proton der  $\beta$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe nicht über  $\sigma$ -Bindungen sondern durch eine direktere Wechselwirkung (6).

- (1) J.A.Happe, R.L.Ward, J. chem. Physics 39, 1211 (1963)
- (2) Teijiro Yonezawa, Isao Morishima, Yoh Ohmori, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1267 (1970)
- (3) K.Fricke, H.Suhr, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 72, 434 (1968)
- (4) K.Fricke, in Vorbereitung
- (5) H.Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer-Verlag 1965, Kap. VII
- (6) H.J.Keller, K.E.Schwarzhan, Angew. Chem. 82, 227 (1970)