

UEBER DIE LAGE DER MAGNETISCHEN HAUPTACHSE IN ZYLINDERSYMMETRISCHEN KOMPLEXEN  
VON LANTHANIDEN-VERSCHIEBUNGSREAGENZIIEN

H. Huber

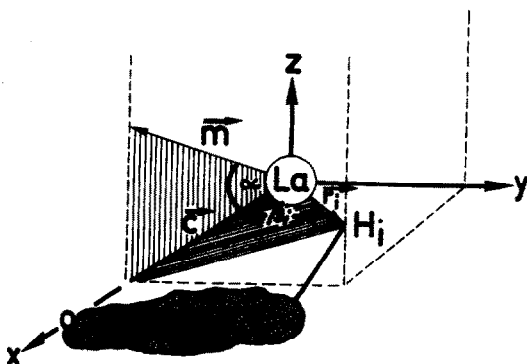
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel,  
Switzerland

(Received in Germany 4 July 1972; received in UK for publication 17 July 1972)

In den meisten bisherigen Arbeiten über die Geometrie der Komplexe von Verschiebungsreagenzien [1,2] wurde angenommen, dass die Verschiebung allein auf eine Pseudokontaktwechselwirkung zurückzuführen sei, dass der gebildete Komplex zylindersymmetrisch ist, und dass die magnetische Hauptachse mit der Bindung Lanthanid-Koordinationszentrum (des untersuchten Moleküls) zusammenfalle. Während die erste Annahme für Protonen vielfach erwiesen ist [2,3] (bisher gefundene Ausnahmen siehe [4]), sind die letzteren beiden reine Arbeitshypothesen, deren Benutzung einzig durch den Erfolg gerechtfertigt erscheint.

Honeybourne [5] schlägt für zylindersymmetrische Komplexe vor, einen zusätzlichen Winkel  $\alpha$  zwischen der magnetischen Hauptachse und der Bindung Lanthanid-Koordinationszentrum als Parameter einzuführen. Nimmt man an, dass das Molekül um diese Bindung frei rotiert, und dass die Lage der magnetischen Hauptachse des Lanthanidenkomplexes durch den zusätzlichen Liganden nicht gestört wird, so kann der Winkel zwischen magnetischer Hauptachse und Verbindungsstrecke Lanthanid-Proton als Funktion von  $\alpha$  und dem bisher üblichen Winkel [1,2] dargestellt werden. Mit Hilfe experimenteller Werte sollte somit der Parameter  $\alpha$  bestimmt werden können. Im folgenden wird gezeigt, dass dies für die hier angenommene freie Rotation nicht möglich ist, während für gehinderte Rotation ein weiterer Parameter  $\phi$  benötigt wird.

Wählt man als Nullpunkt eines Koordinatensystems (siehe Fig.) das Lanthanid, so sei der Einheitsvektor in Richtung der magnetischen Hauptachse  $\vec{m}$ , in Richtung der Bindung mit dem Molekül  $\vec{c}$  und in Richtung zum  $i$ -ten Proton des Moleküls  $\vec{r}_i$ . Der Winkel, den  $\vec{r}_i$  mit  $\vec{c}$  bildet sei  $\beta_i$ , der Winkel zwischen  $\vec{m}$  und  $\vec{r}_i$  sei  $\chi_i$  und der Winkel zwischen den Ebenen aufgespannt durch  $\vec{m}$  und  $\vec{c}$  bzw.  $\vec{r}_i$  und  $\vec{c}$  sei  $\phi_i$ .



Mit diesen Bezeichnungen muss die bisher verwendete Beziehung für den Verschiebungsparameter  $S_i$

$$S_i = K' \cdot \frac{3\cos^2\beta_i - 1}{r_i^3} \quad (1)$$

ersetzt werden durch die Gleichung [6]

$$S_i = K \cdot \frac{3\cos^2\chi_i - 1}{r_i^3} \quad (2)$$

$K$  bzw.  $K'$  sind die Proportionalitätskonstanten, die mit Hilfe der experimentellen Werte für  $S_i$  bestimmt werden.

Aus  $\vec{m} = (\cos\alpha, 0, \sin\alpha)$  und  $\vec{r}_i = (\cos\beta_i, \sin\beta_i \sin\phi_i, \sin\beta_i \cos\phi_i)$  erhält man

$$\cos\chi_i = \cos\alpha \cos\beta_i + \sin\alpha \sin\beta_i \cos\phi_i \quad (3)$$

Unter Annahme freier Rotation um die Bindung des Lanthanids mit dem Molekül ergibt sich durch Mittelung von  $\phi_i$

$$S_i = K \cdot \frac{3(\cos^2 \alpha \cos^2 \beta_i + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \sin^2 \beta_i) - 1}{r_i^3} \quad (4)$$

Durch Umformen erhält man aus (4)

$$S_i = K \cdot \frac{1}{2} \cdot (3 \cos^2 \alpha - 1) \frac{3 \cos^2 \beta_i - 1}{r_i^3} \quad (5)$$

Daraus folgt, dass Gleichung (2) mit Gleichung (1) identisch ist, wobei die Proportionalitätskonstante

$$K' = K \cdot \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1) \quad (6)$$

ist.

Aus den experimentellen Werten kann daher nur  $K'$ , nicht aber  $K$  und  $\alpha$  getrennt, erhalten werden. Weiter wird ersichtlich, dass unter den obigen Voraussetzungen das übliche Verfahren zur Bestimmung der Geometrie auch dort zulässig ist, wo die Richtung der magnetischen Hauptachse von der Richtung der Bindung Lanthanid-Molekül abweicht. Einzig die Proportionalitätskonstante muss dann anders interpretiert werden.

Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2.477.71 des Schweizerischen Nationalfonds. Finanzielle Unterstützung verdanken wir der CIBA-GEIGY, Basel.

#### Literaturverzeichnis:

- [1] B.L. Shapiro, J.R. Hlubucek, G.R. Sullivan und L.F. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 93, 3281 (1971).  
S. Farid, A. Ateya und M. Maggio, Chem. Comm., 1971, 1285.
- [2] H. Huber und C. Pascual, Helv. chim. Acta, 54, 913 (1971), sowie dort zitierte Literatur.

- [3] J. Briggs, F.A. Hart, G.P. Moss und E.W. Randall, Chem. Comm., 1971, 364.  
J.K.M. Sanders und D.H. Williams, Tet. Letts., 1971, 2813.  
P. Kristiansen und T. Ledaal, Tet. Letts., 1971, 4457.
- [4] A.M. Grotens, J. Smid und E. de Boer, Tet. Letts., 1971, 4863.  
B.F.G. Johnson, J. Lewis, P. McArdle und J.R. Norton, Chem. Comm., 1972,  
535.
- [5] C.L. Honeybourne, Tet. Letts., 1972, 1095.
- [6] H.M. McConnell und R.E. Robertson, J. chem. Phys., 29, 1361 (1958).