

Quadrupoleffekte der magnetischen Kernresonanz an ^{11}B in Bor-Stickstoffverbindungen

Teil I. Experimentelle Ergebnisse

KLAUS WIEDEMANN und JÜRGEN VOITLÄNDER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. 24 a, 566–572 [1969]; eingegangen am 5. Dezember 1968)

First and second-order quadrupole effects of the ^{11}B nuclear magnetic resonance have been measured in polycrystalline samples of dimere dimethylaminoboranes and tetramethylboracene. With the theory of powder patterns for first and second-order quadrupole interaction the nuclear quadrupole coupling constants $e^2 q Q/h$ and asymmetry parameters η of ^{11}B have been determined. For these measurements boron-free inserts had to be constructed for the probes of the Varian Wide Line Spectrometer DA 60.

Einführung

Die Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstanten $e^2 q Q/h$ und des Asymmetrieparameters η des elektrischen Feldgradienten trägt häufig zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse in Molekülen bei. Wir führten Messungen an monomeren und dimeren Dimethylaminoborananen durch, da die Bor-Stickstoff-Chemie sich in den letzten Jahren zu einem großen Arbeitsgebiet entwickelt hat und viele interessante Bindungsprobleme aufweist.

Das Bor ist als Element der dritten Hauptgruppe ein Elektronenmangel-Element, d. h. für die drei Außenelektronen stehen vier Valenzorbitale zur Verfügung. Von dieser Diskrepanz zwischen der Zahl der Valenzelektronen und der Zahl der zur Bindung zur Verfügung stehenden Valenzorbitale wird die gesamte Borchemie bestimmt.

Im Stickstoff liegt mit fünf Valenzelektronen und vier für Bindungen geeigneten Orbitalen ein Elektronenüberschuß-Element vor. Stickstoff ist also in vielen Verbindungen als Donatoratom geeignet.

Da Bor und Stickstoff den Kohlenstoff im Periodensystem flankieren, ist eine N – B-Kombination dem System zweier C-Atome isoelektronisch, und einige physikalische Eigenschaften sind denen analoger Kohlenstoffverbindungen sehr ähnlich.

Aber es bestehen auch augenfällige Unterschiede zwischen beiden Systemen, besonders in ihrem chemischen Verhalten. Die Ursache für diese Unterschiede ist vor allem die Polarität der N – B-Bindung im Gegensatz zur unpolaren C – C-Bindung. Es interessiert u. a. die Richtung des B – N-Bindungsdipolmoments.

Den Einfluß verschiedener Liganden am Bor und Stickstoff auf die B – N-Bindung kann man mit Hilfe

der magnetischen Resonanz feststellen. Untersucht wurden die Verbindungen: $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$, $[\text{H}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$, $[\text{F}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$, $[\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $[\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$. Die Struktur zweier typischer Vertreter dieser Verbindungsklasse wird in Abb. 1 a und Abb. 1 b gezeigt.

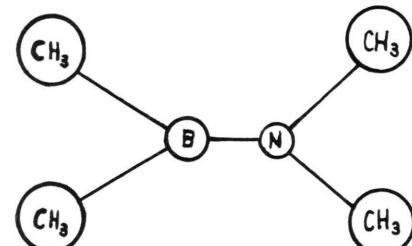


Abb. 1 a. Struktur des monomeren Tetramethylborazens.

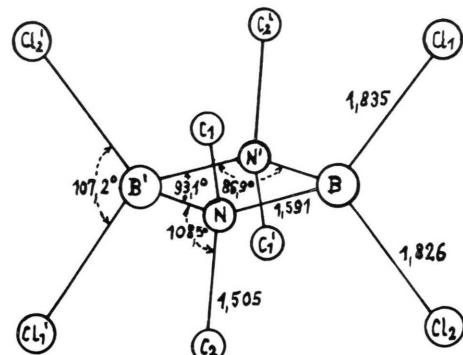


Abb. 1 b. Struktur des dimeren Dimethylamino-bordichlorids nach H. HESS, Z. Kristallogr. 118, 361 [1963].

Die Bedeutung dieser Verbindungen für die Hochfrequenz-Spektroskopie liegt u. a. darin, daß mit den halogenierten Verbindungen Moleküle vorliegen, in denen man an drei verschiedenen Kernen (z. B. Cl, B, N) die Koppelkonstante $e^2 q Q/h$ und den



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Asymmetrieparameter η bestimmen kann. In einer vorhergehenden Arbeit von THIEME¹ an unserem Institut wurden die Quadrupolkopplungskonstanten der Halogenkerne in den monomeren Verbindungen $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{J}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ sowie in den dimeren Verbindungen $[\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $[\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ mit reiner Quadrupolresonanz bestimmt. In einer weiteren Arbeit von MENNICKE² wurden die Quadrupolkopplungskonstanten am Bor- und Stickstoffkern in den Molekülen $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und $[\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ in Lösung mit einer Relaxationsmethode gemessen. Parallel zu vorliegender Arbeit versuchte KUBOSCH³ die Asymmetrieparameter am Cl und Br in den monomeren und dimeren Verbindungen nach der Methode von MORINO und TOYAMA⁴ zu erhalten.

Theorie

Mangels genügend großer Einkristalle waren wir gezwungen, unsere Messungen an pulverförmigen Proben durchzuführen. Für einen Einkristall liefert die Orientierungsabhängigkeit der Resonanzfrequenzen in einem statischen Magnetfeld die gewünschten Informationen⁵. Sehr häufig existieren aber von den zu untersuchenden Substanzen keine Einkristalle, oder lassen sich Einkristalle nur schwer herstellen; in diesen Fällen muß man die NMR-Experimente an polykristallinen Proben ausführen. Die statistische Verteilung der Orientierungen zwischen der Richtung des Magnetfeldes und der Richtung der Hauptkomponente des Feldgradienten in den Kristalliten führt zu komplizierten Verhältnissen. Die Form der Absorptionslinie für Pulverproben wurde für Quadrupolstörung erster Ordnung für jeden Wert von η und für Quadrupolstörung zweiter Ordnung für $\eta = 0$ analytisch berechnet⁵.

Für Quadrupolstörung zweiter Ordnung mit $\eta \neq 0$ liegt eine analytische Berechnung der Linienform von STAUSS vor⁶. NARITA, UMEDA und KUSUMOTO⁷ bestimmten nach einem Monte-Carlo-Verfahren die Form der aufgespaltenen Zentrallinie des Übergangs $m = -\frac{1}{2} \longleftrightarrow m = +\frac{1}{2}$. Die theoretischen Berechnungen der Spektren erster und zweiter Ordnung wurden unter der Annahme δ -förmiger Einkristall-

resonanzlinien ausgeführt. Die Resonanzlinien von Einkristallen haben aber meist Gauß-Form. Diese durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Ker nen hervorgerufene Linienverbreiterung liegt auch bei den Pulverspektren vor und wirkt sich auf die Form der Resonanzlinien aus^{7, 8}.

Bringt man einen Atomkern mit dem Kernspin I in ein statisches Magnetfeld, so spalten die Energieniveaus in $2I+1$ äquidistante Niveaus auf und eine $2I$ -fach entartete Resonanzlinie wird beobachtet. Kerne mit Spin $I > \frac{1}{2}$ besitzen zusätzlich ein elektrisches Quadrupolmoment, das mit dem elektrischen Feldgradienten in Wechselwirkung steht. Ist die Quadrupolwechselwirkung klein im Vergleich zur magnetischen Wechselwirkung, so wirkt sie als Störung der Zeeman-Niveaus und die Kernresonanzlinie spaltet in erster Ordnung in ihre $2I$ Komponenten auf. Die Größe der Verschiebung der Komponenten hängt von der Größe der Kopplungskonstanten, der Richtung zwischen Magnetfeld und Symmetrieachse und dem Asymmetrieparameter η ab. η ist definiert als

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} \quad \text{mit} \quad |V_{xx}| \leqq |V_{yy}| \leqq |V_{zz}|.$$

Die V_{ii} sind die zweiten Ableitungen des elektrostatischen Potentials. η ist beschränkt auf den Bereich

$$0 \leqq \eta \leqq 1.$$

Abb. 2 zeigt theoretisch berechnete Pulverspektren erster Ordnung für verschiedene Werte von η .

Für $\eta = 0$ erhält man:

$$\Delta\nu_1 = \frac{1}{4} e^2 q Q/h, \quad \Delta\nu_2 = \frac{1}{2} e^2 q Q/h. \quad (1)$$

Für $\eta \neq 0$ erhält man:

$$\Delta\nu_1 = \frac{1}{4} (1 - \eta) e^2 q Q/h,$$

$$\Delta\nu_2 = \frac{1}{4} (1 + \eta) e^2 q Q/h,$$

$$\Delta\nu_3 = \frac{1}{2} e^2 q Q/h$$

mit

$$\Delta\nu_1 + \Delta\nu_2 = \Delta\nu_3.$$

Daraus erhält man:

$$e^2 q Q/h = 2(\Delta\nu_1 + \Delta\nu_2) = 2 \Delta\nu_3 \quad (3)$$

und

$$\eta = (\Delta\nu_2 - \Delta\nu_1) / (\Delta\nu_2 + \Delta\nu_1).$$

¹ H. THIEME, Dissertation, Universität München 1965.

² H. MENNICKE, Diplomarbeit, Universität München 1965.

³ W. KUBOSCH, Diplomarbeit, Universität München 1968.

⁴ Y. MORINO u. M. TOYAMA, J. Chem. Phys. **35**, 1289 [1961].

⁵ M. H. COHEN u. F. REIF, Solid State Physics **5** [1957].

⁶ G. H. STAUSS, J. Chem. Phys. **40**, 1988 [1964].

⁷ K. NARITA, J. UMEDA u. H. KUSUMOTO, J. Chem. Phys. **44**, 2719 [1966].

⁸ P. A. CASABELLA, J. Chem. Phys. **40**, 149 [1964].

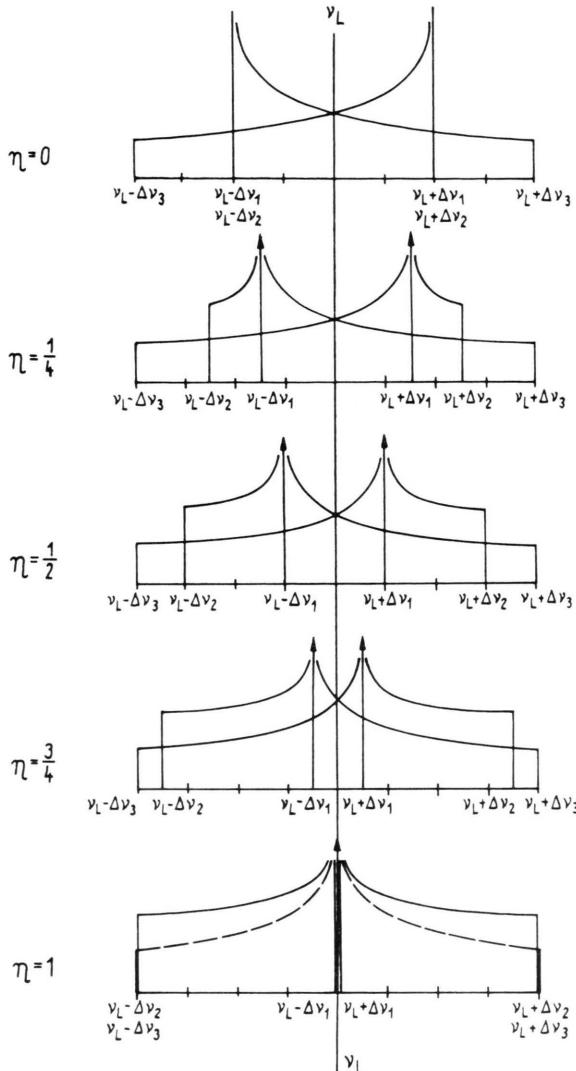


Abb. 2. Theoretische Pulverspektren bei Quadrupolstörung erster Ordnung für Kerne mit $I = \frac{3}{2}$ und verschiedene Werte von η bei gleichbleibender Koppelkonstante $e^2 q Q/h$. Die Zentralkomponente für den Übergang $m = +\frac{1}{2} \leftrightarrow m = -\frac{1}{2}$ ist nicht gezeichnet.

Aus einem Kernresonanzspektrum erster Ordnung mit nur einem Satellitenpaar kann man die gesuchten Größen η und $e^2 q Q/h$ nicht eindeutig bestimmen; es stehen die Werte $\eta = 0$ und $\eta = 1$ mit den zugehörigen Koppelkonstanten zur Wahl.

Weitere Informationen über die Verhältnisse am betrachteten Kern kann das Spektrum zweiter Ordnung liefern. Führt man die Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung durch, so erhält man für das Pulverspektrum eine Aufspaltung der Zentrallinie in zwei nicht symmetrisch zur Larmor-Frequenz liegende Linien⁵.

Für $\eta = 0$ beträgt der Abstand der Absorptionsmaxima:

$$\Delta_2 = \frac{25}{192} \frac{e^2 q Q}{v_L} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right)^2, \quad (4)$$

wobei v_L die Larmor-Frequenz ist.

Ist $\eta = 0$, so kann man hieraus die Quadrupolkopplungskonstante leicht berechnen.

Für $\eta \neq 0$ erhalten Narita, Umeda und Kusumoto mit ihrem numerischen Verfahren für das zu höheren Frequenzen verschobene Absorptionsmaximum:

$$\Delta v_{HF} = \frac{v_Q^2 (\alpha - \frac{3}{4})}{6 v_L} (-0,375 + 0,25 \eta + 0,041 \eta^2) \quad \text{für } 0 \leq \eta \leq \frac{1}{3},$$

$$\Delta v_{HF} = \frac{v_Q^2 (\alpha - \frac{3}{4})}{6 v_L} (-0,33 + 0,33 \eta^2) \quad \text{für } \frac{1}{3} \leq \eta \leq 1 \quad (5a)$$

mit

$$a = I(I+1) \quad \text{und} \quad v_Q = \frac{3 e^2 q Q}{2 I(2I-1) h}.$$

Für $I = \frac{3}{2}$ folgt daraus:

$$a = \frac{15}{4}, \quad v_Q = \frac{1}{2} e^2 q Q/h$$

und für das zu niedrigeren Frequenzen verschobene Maximum:

$$\Delta v_{LF} = \frac{v_Q^2 (\alpha - \frac{3}{4})}{6 v_L} (0,66 - 0,66 \eta - 0,0185 \eta^2) \quad \text{für alle } \eta. \quad (5b)$$

Die Ergebnisse von STAUSS⁶ zeigen gegenüber diesen Ausdrücken geringe Abweichungen.

In den meisten Fällen kann man bei Pulverspektren wegen der geringen Intensitäten und der sehr breiten Resonanzlinien nur die Extrema der Absorptionsspektren beobachten.

Auf Grund der Empfangstechnik in vielen Spektrometern erhält man bei den Experimenten die Ableitung (Derivierte) des Absorptionsspektrums. Den Abstand der Extrema der Ableitung bezeichnen wir mit δv_2 . In⁹ wird gezeigt, daß δv_2 annähernd gleich Δ_2 ist, wenn 2σ , der Abstand zwischen den Ableitungsextrema der gaußförmigen Einkristallresonanzlinie, sehr viel kleiner ist als Δ_2 , das heißt $\delta v_2 \approx \Delta_2$ für $2\sigma \ll \Delta_2$.

Experimenteller Teil

Die Spektren wurden mit dem Wide Line Spectrometer DA 60 der Firma Varian Associates, Palo Alto, USA, aufgenommen. Frequenzmessungen wurden mit einem Frequenzzähler der Firma Hew-

⁹ A. H. SILVER u. P. J. BRAY, J. Chem. Phys. **29**, 984 [1958].

lett Packard (Electronic Counter 5245 L) ausgeführt.

Da die Intensität der ^{11}B -Kernresonanzlinien bei den vorliegenden Substanzen sehr gering ist, mußte für die Aufnahme der Spektren ein Time Averaging Computer (C 1024) der Firma Varian eingesetzt werden. Einige der aufgenommenen Spektren wurden zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses bis zu fünfhundertmal vom Rechner addiert. Erst diese Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses ermöglichte es, die Satelliten erster Ordnung und die Aufspaltung zweiter Ordnung der Zentrallinie der Bor-Kernresonanz an den vorliegenden Verbindungen aufzunehmen.

Zu Beginn der Messungen stellte sich heraus, daß der von der Fa. Varian im Probenkopf verwendete Spulenträger ein Bor-Kernresonanzspektrum liefert, das sich den Spektren der zu untersuchenden Substanzen überlagert. Dieses störende Untergrundspektrum hat seinen Ursprung in dem als Träger für Sender- und Empfängerspule verwendeten borhaltigen Glas.

Zur eindeutigen Charakterisierung und exakten Auswertung der Spektren war die Beseitigung des Untergrundspektrums eine notwendige Voraussetzung. Da Probenspektrum und Untergrundspektrum um 180° phasenverschoben sind, wurde versucht das Untergrundspektrum zu kompensieren.

Für eine 19,3 MHz-Einheit konnte das Untergrundspektrum durch Kompensation beseitigt werden. Als zur Kompensation geeignet erwies sich ein Rohr aus handelsüblichem Pyrex-Glas von 14,6 mm Außendurchmesser und 1,3 mm Wandstärke. Aus diesem Material wurden Probenröhren angefertigt und in ihnen die zu untersuchenden Substanzen vermessen.

Für die Meßeinheit von 2 bis 16 MHz gelang die Kompensation nicht. Eine Additions-Subtraktionsmethode mit dem Time Averaging Computer stellte sich als ungeeignet heraus. Da die Herstellerfirma für „borfreie Meßköpfe“ eine lange Lieferzeit angab, wurden von uns Spuleneinsätze mit Spulenträgern aus borfreiem Glas hergestellt und gegen die Originalspulensysteme ausgetauscht.

Der Spuleneinsatz besteht aus zwei konzentrischen Glasrohren aus borfreiem Material (AR-Glas) zwischen denen sich ein Gitter aus Kupferdraht befindet. Das Innenrohr trägt innen die Empfangsspule. Die Sendespule ist auf dem Außenrohr angebracht. Ein Aluminiumring mit drei Klemmschrauben an jedem Ende des Spulenträgers gestattet die Befestigung und Justierung im Probenkopf. Zur Herstellung des Drahtgitters wurde eine Schablone angefertigt. In eine ebene Metallplatte geeigneter Größe wurden Furchen mit einer Tiefe von etwa der halben Drahtstärke des Gitters im Gitterabstand gehobelt, 6 Furchen pro Millimeter mit einer Tiefe von 0,075 mm. Auf diese Schablone wurde das Gitter gewickelt und dann mit Hilfe einer Klebefolie auf den inneren Glaszyylinder übertragen. Danach wurden alle Gitterstäbe an einem Ende miteinander verlötet und ein Masseanschluß angebracht. Dieses Bauteil wurde dann mit dem äußeren Glaszyylinder in die Befestigungsringe eingeklebt. Die Sender-spule wurde ebenfalls auf dem äußeren Glaszyylinder

befestigt. Die Justierung der Empfängerspule erwies sich als recht langwierig, da sich ihre Lage beim Abbinden des Klebemittels immer wieder veränderte.

Mit diesem Umbau des Meßkopfes war eine geringe Einbuße an Empfindlichkeit verbunden; dieser Umstand wurde jedoch durch die völlige Beseitigung des Untergrundspektrums gerne in Kauf genommen.

Meßergebnisse und Auswertung

Die Abbildungen 3 und 4 zeigen Spektren erster Ordnung der Verbindungen $[\text{F}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $[\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ und ein Spektrum zweiter Ordnung der Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$.

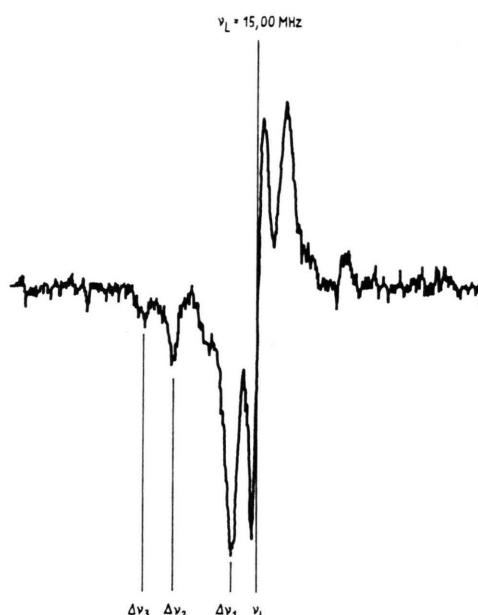


Abb. 3 a. Borspektrum erster Ordnung der Verbindung $[\text{F}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ mit drei Satellitenpaaren. Der Zentralübergang ist nicht wiedergegeben.

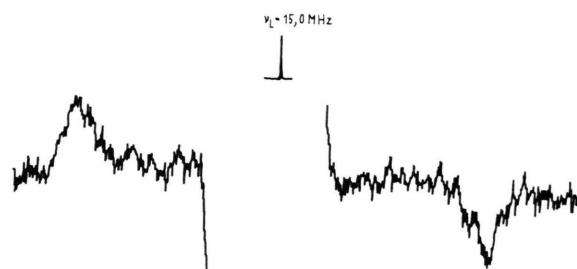


Abb. 3 b. Spektrum von ^{11}B in $[\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ ohne den Zentralübergang $m = +\frac{1}{2} \longleftrightarrow m = -\frac{1}{2}$. Das Intensitätsverhältnis der Satelliten zur Zentralkomponente ist etwa 1 : 32.
 $\nu_L = 15,0 \text{ MHz}; \Delta\nu_1 = 157 \text{ kHz}$

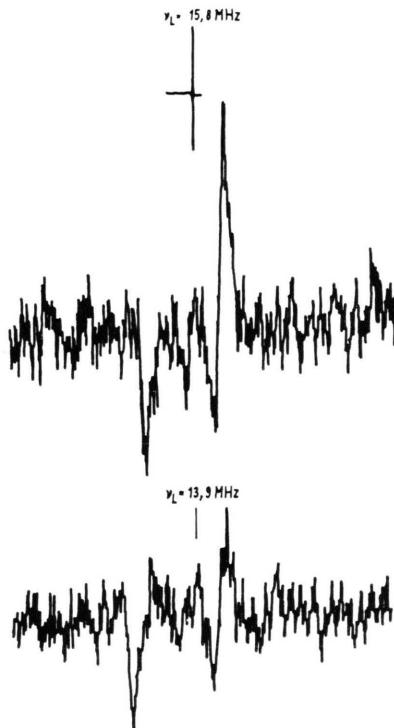


Abb. 4. Aufspaltung der Zentralkomponente im ^{11}B -Spektrum durch eine Quadrupolstörung zweiter Ordnung bei 15,8 MHz und 13,9 MHz in $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$. $T = -122^\circ\text{C}$.

Tab. 1 gibt die experimentell ermittelten Abstände der Satelliten erster Ordnung von der Larmor-Frequenz ν_L an und die nach den Gln. (2) und (3) berechneten Werte von η und $e^2 q Q/h$.

Verbindung	$\Delta\nu_1$ [kHz]	$\Delta\nu_2$ [kHz]	$\Delta\nu_3$ [kHz]	η	$e^2 q Q/h$ [kHz]
$[\text{F}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$	16,45	53	70	0,51	140
$[\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$	(158)	—	158	1,0 (0)	314 (628)
$[\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$	(197)	—	197	1,0 (0)	406 (812)
$[\text{H}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$	261	480	—	0,29	1480

Tab. 1.

Die Entscheidung über die Größe von η und $e^2 q Q/h$ in den dimeren Cl- und Br-Verbindungen

wird in der abschließenden Betrachtung getroffen. Die in Tab. 1 in Klammern angegebenen Werte beziehen sich auf den Wert $\eta = 0$.

Die Aufspaltung der Zentralkomponente des Bors in der Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ gibt Tab. 2 wieder zusammen mit den aus der Aufspaltung berechneten Werten von η und $e^2 q Q/h$ nach den Formeln (5 a) und (5 b). Wegen der geringen Intensität wurde die Aufspaltung bei niedrigeren Frequenzen nicht weiter verfolgt. Die „Periodizität“ der η -Werte kann im Augenblick noch nicht erklärt werden. Berechnet man mit den Aufspaltungen der Tab. 2 zum Ver-

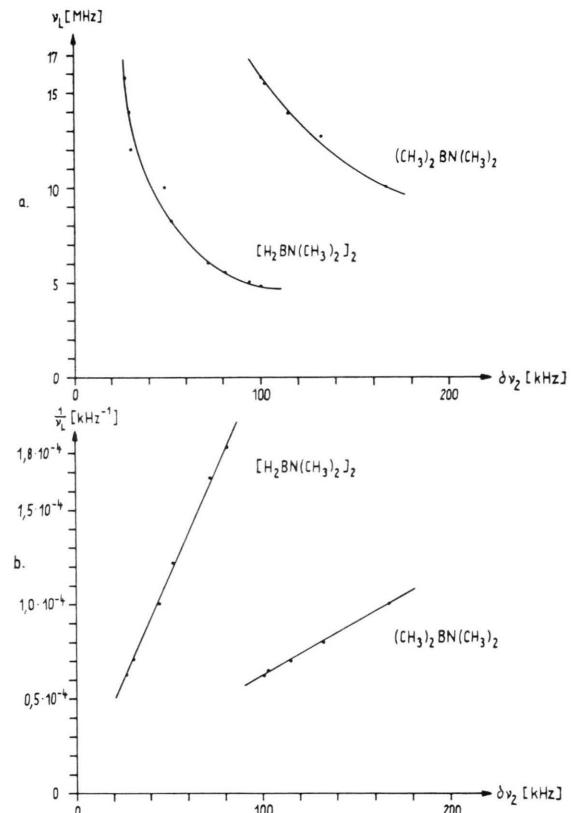


Abb. 5. a) Aufspaltung der Zentralkomponente $\delta\nu_2$ gegen ν_L ;
b) Aufspaltung der Zentralkomponente $\delta\nu_2$ gegen $1/\nu_L$ für die Moleküle $[\text{H}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$.

ν_L [MHz]	$\delta\nu_2$ [kHz]	$\Delta\nu_{\text{HF}}$ [kHz]	$\Delta\nu_{\text{LF}}$ [kHz]	$\frac{\Delta\nu_{\text{HF}}}{\Delta\nu_{\text{LF}}}$	η	$e^2 q Q/h$ [kHz] ($\Delta\nu_{\text{HF}}$)	$e^2 q Q/h$ [kHz] ($\Delta\nu_{\text{LF}}$)
15,8	101,2	— 37,2	65,0	— 0,572	0,036	3568	3656
15,5	102,9	— 38,5	64,7	— 0,579	0,083	3676	3620
13,9	115,2	— 41,8	73,3	— 0,573	0,036	3560	3560
12,7	136,0	— 50,0	86,0	— 0,58	0,083	3798	3780

Tab. 2.

gleich die Quadrupolkopplungskonstante nach Gl. (4) für den Fall $\eta = 0$, so erhält man:

$$e^2 q Q/h = 3500 \text{ kHz}.$$

Für die Verbindung $[\text{H}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ erhielten wir ebenfalls die Spektren zweiter Ordnung. Diese Spektren liefern in dem untersuchten Frequenzbereich von 15,8 bis 5 MHz mit der Larmor-Frequenz abnehmende Werte von η . Wegen zu geringer Intensität konnte die Aufspaltung zu niedrigeren Frequenzen nicht weiter beobachtet werden. Die Erscheinung der frequenzabhängigen η -Werte ist auf die Nichterfüllung der Bedingung $\sigma/\delta\nu \ll 1$ zurückzuführen, d. h. zur Berechnung von η und $e^2 q Q/h$ müßte der Einfluß der Einkristallinenbreite berücksichtigt werden. Diese ist jedoch nicht bekannt.

Abb. 5 zeigt eine Darstellung von $\delta\nu_2$ gegen ν_L und ν_L^{-1} für die Verbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und $[\text{H}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$. Wie man sieht, ist die von der Theorie geforderte Frequenzabhängigkeit der Aufspaltung zweiter Ordnung für beide Verbindungen erfüllt *.

Abschließende Betrachtung und Diskussion

Parallel zu dieser Untersuchung werden an diesem Institut theoretische Berechnungen von Koppelkonstanten, Feldgradienten und Asymmetrieparametern am Bor- und Stickstoffkern in den Verbindungen H_2BNH_2 , $\text{H}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ mit einem SCF-MO-LCGO-Verfahren angestellt (GO bedeutet Gauß-Orbital). Aus den von LOCHMANN durchgeführten Berechnungen liegen bisher zwei Ergebnisse vor:

H_2BNH_2 :

$$\eta \approx 0; \quad e^2 q Q/h = 2,4 \text{ MHz};$$

$(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$:

$$\eta \approx 0,2; \quad e^2 q Q/h = 3,0 \text{ MHz}.$$

Für die monomeren Verbindungen $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$, die auch in dieser Arbeit untersucht wurden, erhielten wir keine auswertbaren Spektren. Da die monomeren Verbindungen bei Zimmertemperatur im flüssigen Zustand vorliegen, muß man sie zur Untersuchung der Quadrupol-

effekte jeweils unter ihren Schmelzpunkt abkühlen und während der Messung auf einer konstanten Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes halten. Geschieht das Einfrieren der Probe zu langsam, so besteht die Möglichkeit, daß die Substanz weitgehend einkristallin erstarrt. Dies kann zu einer Überlagerung verschiedener Spektren aus verschiedenen orientierten, größeren Einkristallbereichen führen. Eine weitere Schwierigkeit bei der Untersuchung der monomeren Verbindungen bewirkt das geringe Signal-Rausch-Verhältnis, bedingt durch die Reduktion des wirksamen Probenvolumens bei Abkühlung.

Im Falle der Verbindungen $[\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $[\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ ist es schwer zu entscheiden, welcher Wert von η ($\eta = 0$ oder $\eta = 1$) die Verhältnisse am Borkern richtig wiedergibt. Eine Aufspaltung zweiter Ordnung der Zentraallinie konnte von 19,3 bis 2,5 MHz nicht beobachtet werden. Auch die Breite der Zentraallinie zeigte keine Veränderungen über den betrachteten Frequenzbereich.

Für $\eta = 0$ sollte man auf Grund der zugehörigen relativ großen Quadrupolkopplungskonstanten von 628 kHz in $[\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ und von 812 kHz in $[\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ eine erkennbare Aufspaltung zweiter Ordnung erwarten. Für den Fall $\eta = 1$ tritt keine Aufspaltung der Zentraallinie ein^{6,7}, und bei starker Dipolverbreiterung nimmt schon eine aufgespaltene Zentraallinie die Form der Resonanzlinie eines ungestörten Zentralübergangs an⁸. Auf Grund dieser Überlegungen liegt es nahe anzunehmen, daß in den Molekülen $[\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $[\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ $\eta \approx 1$ vorliegt.

Die zum Vergleich mit theoretischen Berechnungen besonders interessanten monomeren Verbindungen lieferten nur für den Fall des $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ein Spektrum zweiter Ordnung. Aus diesem Spektrum konnten η und $e^2 q Q/h$ mit Hilfe der Pulvertheorie für Quadrupolstörung zweiter Ordnung, allerdings nicht sehr genau, bestimmt werden. Die Zentraallinie der Bor-Kernresonanz zeigte bei dieser Verbindung schon eine beträchtliche Aufspaltung bei der mit der Varian-Kernresonanzanlage DA 60 bei Tieftemperaturmessung höchst möglichen Resonanzfrequenz von 16 MHz. Erwartungsgemäß lieferte die Auswertung der Spektren eine entsprechend große Kopplungskonstante (siehe Tab. 2). Die Beobachtbarkeit des Spektrums erster Ordnung ist auch bei wesentlich höheren Resonanzfrequenzen in Frage gestellt, da die festgestellte starke Quadrupolwechselwirkung die Satellitenlinien so verbreitert, daß sie

* Meßfehler:

	$e^2 q Q/h$	η
Spektren 1. Ordnung	$\pm 10\%$	$\pm 10\%$
Spektren 2. Ordnung	$\pm 20\%$	$\pm 40\%$

wahrscheinlich nicht mehr beobachtet werden können.

Da die theoretischen Berechnungen von Koppelkonstanten und Asymmetrieparametern an den einzelnen Kernen in den dimeren Molekülen noch nicht abgeschlossen sind, ist ein Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten hier nicht möglich. Die theoretische Berechnung der interessierenden Größen wird mit verschiedenen Verfahren durchgeführt. Unter anderem berechnet WRUBEL Koppelkonstanten, Feldgradienten und Asymmetrieparameter an Bor-Stickstoffverbindungen nach dem Verfahren von TOWNES und DAILEY, wobei die Wellenfunktionen der Moleküle nach einem ladungssterierten, erweiterten Hückel-Verfahren berechnet werden.

LOCHMANN stellte mit Hilfe des uns von NARITA, UMEDA und KUSUMOTO⁷ freundlicherweise über sandten Rechenprogramms einen „Spektrenatlas“ für vorgegebene Werte von η und verschiedene Ein kристallinienbreiten auf. Dabei wurden die theoretischen Pulverspektren mit einer Dipolverbreitungsfunktion der Breite 2σ gefaltet und die Derivierten spektren berechnet.

Ein Vergleich der im Spektrenatlas enthaltenen nach dem Programm berechneten Spektren mit den experimentell ermittelten sollte es ermöglichen angenäherte Werte für η zu erhalten. Ein Vergleich der experimentell ermittelten Spektren zweiter Ordnung der Verbindung $[\text{H}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ mit den simulier-

ten Spektren ergab leider keine Übereinstimmung*. Daher war eine Bestimmung von η und $e^2 q Q/h$ aus diesen Spektren nicht möglich. Das ungünstige Signal-Rausch-Verhältnis der Spektren dieser Verbindung erschwert die Auswertung (siehe Abb. 4).

Nach Abschluß aller Arbeiten soll ein Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Werten und eine Deutung der Ergebnisse in einer weiteren Arbeit in dieser Zeitschrift erfolgen.

Den Herren G. LOCHMANN und H. WRUBEL danken wir für ihre Anregungen in vielen Diskussionen, Herrn Dr. M. KÄMPER für die Überlassung der Substanzen und eine Reihe wertvoller Hinweise, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Geräte.

* Z u s a t z b. d. K o r r.: Bestimmt man die Werte von $e^2 q Q/h$ und η für $[\text{H}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ sowohl aus den Spektren 1. Ordnung als auch aus den Spektren 2. Ordnung, so ergibt sich keine Übereinstimmung. Wir müssen daher annehmen, daß die Probe, bedingt durch chemische Umlagerung, nicht einheitlich war. Eine genaue Auswertung der Aufspaltung 2. Ordnung war nicht möglich, da im Spektrum nur die Maxima bei ν_{HF} und ν_{LF} nicht aber die Schultern erkennbar waren. Eine Auswertung über die Gl. (5 a) und (5 b) allein kann mit beträchtlichen Fehlern behaftet sein¹⁰. Daher sind auch die in Tab. I angegebenen Werte für $e^2 q Q/h$ und η für die Verbindung $[\text{H}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ fraglich.

¹⁰ H. M. KRIZ, S. G. BISHOP u. P. J. BRAY, J. Chem. Phys. **49**, 557 [1968].