

Von Reinhard Benn* und Anna Rufińska

Der NMR-Spektroskopie wurden in den vergangenen Jahren völlig neue Anwendungsfelder erschlossen, z. B. bei der Untersuchung von Festkörpern, in der Materialforschung, in der Physiologischen Chemie und in der Medizin; aber auch auf ihren traditionellen Gebieten wurden dank neuer Pulsmethoden und stärkerer Magnetfelder bedeutende Fortschritte erzielt. So wurde unter anderem die Beobachtung der Resonanzsignale von Metallkernen entscheidend erleichtert. In diesem Aufsatz werden neuere Methoden der NMR-Spektroskopie zur Untersuchung sowohl von Metallkernen mit einer Kernspinquantenzahl 1/2 als auch von solchen mit einem Kernquadrupolmoment vorgestellt; vor allem an Organometallverbindungen wird die Aussagekraft der chemischen Verschiebung ausgewählter Metallkerne (^{25}Mg , ^{27}Al , ^{49}Ti , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{61}Ni , ^{91}Zr , ^{103}Rh und ^{195}Pt) demonstriert. Hierbei stehen empirisch gefundene Zusammenhänge zwischen chemischer Verschiebung und Koordinationszahl, Oxidationsstufe sowie Elektronenkonfiguration eines komplexgebundenen Metallatoms im Vordergrund. Darüber hinaus wird an einigen Beispielen die chemische Verschiebung des Metallkerns anhand einer Betrachtung der Grenzorbitale der Komplexe interpretiert und damit zur Reaktivität der Komplexe in Beziehung gesetzt.

1. Einleitung

Dank stabiler, supraleitender Magnete und neuer Meßverfahren konnten in der vergangenen Dekade für die NMR-Spektroskopie ganz neue Anwendungsgebiete, z. B. bei der Untersuchung von Festkörpern^[1], in der Physiologischen Chemie und in der Medizin^[2] erschlossen werden. Auch die hochauflösende Fourier-Transform-NMR-Spektroskopie zur Untersuchung von Molekülen in Lösung (Hauptanwendungsgebiet in der Chemie) wurde in den letzten Jahren lebhaft weiterentwickelt, so daß heute ein vielseitiges Repertoire zur Aufklärung der Struktur gelöster Moleküle und zur Verfolgung von Reaktionen verfügbar ist. An erster Stelle sind hier die ein- und zweidimensionalen Pulsmethoden zu nennen^[3,4]. Standen anfangs die ^1H - und ^{13}C -Puls-NMR-Spektroskopie mit starken Magnetfeldern im Vordergrund, so wurde später versucht, die höhere Empfindlichkeit und größere Signaldispersion für Messungen anderer magnetisch aktiver Kerne nutzbar zu machen^[5], wobei sich die Bemühungen zunächst auf die bereits früher häufiger verwendeten Kerne mit der Kernspinquantenzahl 1/2 (Spin-1/2-Kerne) wie ^{31}P ^[6], ^{15}N ^[7] oder ^{29}Si ^[8] und auf einige Kerne mit Kernquadrupolmoment (Quadrupolkerne) wie ^2H ^[9], ^{11}B ^[10] und ^{17}O ^[11] konzentrierten. Sehr bald stellte sich jedoch heraus, daß auch die früher mit speziellen Doppelresonanz- oder Pulsanregungsmethoden detektierten, unempfindlichen Spin-1/2-Metallkerne wie ^{103}Rh dank der neuen Hochfeld-Puls-NMR-Methoden mit vertretbarem Zeitaufwand direkt untersucht werden können^[12]. Die meisten Metalle haben aber ein magnetisch aktives Isotop mit einem Kernspin der Quantenzahl $I > 1/2$. Dies kann zu großen Halbwertsbreiten der betreffenden NMR-Signale führen und damit den Nachweis dieser Elemente erheblich erschweren. Für sol-

che Quadrupolkerne sind die neuen Pulstechniken nur bedingt nutzbar, so daß die derzeitige höhere Meßempfindlichkeit und bessere Signalselektion überwiegend aus der günstigeren Boltzmann-Verteilung der Kernspins bzw. dem größeren Auflösungsvermögen beim Einsatz starker Magnetfelder resultieren.

Nicht zuletzt aufgrund dieser verbesserten Meßbedingungen haben sich in den letzten Jahren mehrere Arbeitsgruppen verstärkt der NMR-Spektroskopie von Metallkernen zugewandt^[13]. In diesem Beitrag soll vor allem an gelösten Organometallverbindungen dargestellt werden, inwieweit die Metallkern-NMR-Spektroskopie Aussagen zu Struktur, Dynamik und chemischen Eigenschaften von Metallkomplexen ermöglicht, die auf anderem Wege nur schwer oder überhaupt nicht erhältlich sind. Dabei wird keine vollständige Übersicht angestrebt, sondern eine exemplarische Darstellung des Potentials der Methode. Typisch chemische Fragen wie die nach der Koordinationszahl, der Oxidationsstufe, den Bindungsverhältnissen und der Elektronenkonfiguration eines komplexgebundenen Metallatoms stehen im Vordergrund. Darüber hinaus soll versucht werden, die Zusammenhänge zwischen der chemischen Verschiebung eines Metallkerns in einem Komplex und der Reaktivität dieses Komplexes zu beleuchten, auch wenn hierzu noch kein umfangreiches Datenmaterial existiert.

Zunächst werden die aus den magnetischen Eigenschaften der Metallisotope resultierenden Randbedingungen und Besonderheiten der Aufnahmetechniken dargestellt. In zwei weiteren Abschnitten werden die Aussagen, die die NMR-Spektroskopie von Metallkernen erlaubt, vorgestellt, wobei vor allem die chemische Verschiebung $\delta(M)$ benutzt wird, während die NMR-Parameter Relaxationszeiten (T_1, T_2) und skalare Spin-Spin-Kopplung ($J(M, X)$) weniger bzw. kaum verwendet werden, obwohl auch sie oft informativ sind. Als Beispiel für die leichter zu detektierenden Spin-1/2-Kerne dient ^{195}Pt , für relativ un-

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Benn, Dr. A. Rufińska
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

empfindliche Spin-1/2-Kerne dagegen ^{103}Rh . Bei den Quadrupolkernen wurden als Beispiele für die Hauptgruppenelemente ^{27}Al (empfindlich) und ^{25}Mg (unempfindlich) und für die Übergangsmetalle ^{59}Co bzw. ^{91}Zr und ^{61}Ni gewählt.

2. Magnetische Eigenschaften von Metallkernen

Die magnetischen Eigenschaften eines Isotops entscheiden in erster Linie über seine Eignung als NMR-Sonde und über die Anforderungen an die Meßtechnik. Dabei läßt sich eine Einteilung der magnetisch aktiven Isotope in zwei Klassen vornehmen: Kerne mit $I=1/2$ liefern in der Regel scharfe Signale (bei kleineren Molekülen mit Halbwertsbreiten $W_{1/2}$ zwischen 1 und 10 Hz), während von Kernen mit $I>1/2$ im allgemeinen wesentlich breitere Signale ($W_{1/2}$ bis zu mehreren kHz) erhalten werden, was die Beobachtung der Resonanzen dieser Kerne erheblich erschwert.

2.1. Metallkerne mit der Kernspinquantenzahl 1/2

Die Empfindlichkeit eines Spin-1/2-Kerns hängt von seinem magnetogyrischen Verhältnis γ , das für die relative NMR-Empfindlichkeit maßgebend ist, und seiner natürlichen Isotopenhäufigkeit a ab (bei konstanter Magnetfeldstärke und Temperatur ist die Resonanzstärke proportional zu $a \cdot \gamma^3 \cdot I \cdot (I+1)$). In Tabelle 1 sind diese beiden Eigenschaften für die Spin-1/2-Metallkerne gegeneinander aufgetragen.

Tabelle 1. Klassifizierung der Spin-1/2-Metallkerne (ohne Lanthanoiden und Actinoiden) gemäß ihrer Elementarmagnetstärke [a] und natürlichen Isotopenhäufigkeit. Aufgeführt ist jeweils nur das günstigste Isotop eines Elements.

| Elementarmagnetstärke | Natürliche Isotopenhäufigkeit | | |
|-----------------------|-------------------------------------|--|--------------------------------------|
| | > 90% | 10–90% | < 10% |
| stark | | ^{205}Tl | |
| mittel | | ^{113}Cd , ^{195}Pt , ^{199}Hg , ^{207}Pb | ^{119}Sn |
| schwach | ^{89}Y , ^{103}Rh | ^{109}Ag , ^{183}W | ^{57}Fe , ^{187}Os |

[a] Die Elementarmagnetstärke ist hier das Verhältnis $\gamma(X)/\gamma(^1\text{H})$ mit $\gamma(^1\text{H}) = 26.7 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$; Isotope mit mittlerer Elementarmagnetstärke sind diejenigen, für die dieses Verhältnis zwischen 0.9 und 0.1 liegt (siehe auch [5a]).

Die absolute Empfindlichkeit eines Kerns ist das Produkt aus seiner relativen Empfindlichkeit und seiner Isotopenhäufigkeit. Da in der Fourier-Transform-NMR-Spektroskopie^[13] die NMR-Signale durch Summation mehrerer freier Induktionsabfälle (FID) erhalten werden, ist weiterhin für die Gesamtmeßdauer entscheidend, wie schnell nacheinander die FIDs aufgenommen werden können. Die Zeit, in der die z-Magnetisierung nach einer Störung wie der Anregung durch einen Hochfrequenzpuls wieder die ursprüngliche, durch die Boltzmann-Verteilung festgelegte Gleichgewichtsmagnetisierung erreicht, wird charakterisiert durch die Relaxationszeit T_1 . Sie ist proportional zur mittleren Lebensdauer eines Spins in einem bestimmten Energiezustand. Der bei der Relaxation erfolgende Transport von Spinpopulation wird durch fluktuierende Ma-

gnetfelder bewirkt, die von weiteren, in der Lösung vorhandenen magnetischen Momenten (dem „Gitter“) erzeugt werden können. Da viele der magnetisch aktiven Spin-1/2-Metallkerne jedoch nur ein sehr kleines magnetisches Moment haben, ist ihre Wechselwirkung mit der Umgebung oft gering und die Relaxationszeit daher sehr lang. Bei Silber-Ionen beispielsweise beträgt T_1 des ^{109}Ag -Isotops in Lösung bis zu 10^3 s ^[14]. Dies bedeutet, daß bei konventionellen Aufnahmetechniken die Meßzeit für unempfindliche Spin-1/2-Metallkerne extrem lang werden kann. Deshalb sind alternative Meßtechniken ebenso wie eine Abschätzung der Relaxationszeiten und der ihnen zugrundeliegenden Mechanismen für die effektive Messung unempfindlicher Spin-1/2-Metallkerne sehr wichtig.

2.1.1. Longitudinale Relaxation von Spin-1/2-Metallkernen

Die Relaxationszeiten T_1 der longitudinalen Relaxation können mit verschiedenen Pulstechniken gemessen werden. Bei scharfen Signalen, die keine skalaren Kopplungen zeigen und über einen kleinen Frequenzbereich verteilt sind, können Relaxationszeitmessungen unproblematisch mit hoher Präzision mit den aus der ^{13}C -NMR-Spektroskopie bekannten Techniken^[13b,c] ausgeführt werden. Bei Kernen mit skalaren Kopplungen zu anderen magnetisch aktiven Spin-1/2-Kernen, z.B. ^{195}Pt zu ^{31}P in $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$ ^[6a,15], können Schwierigkeiten bei T_1 -Messungen auftreten. Diese sind zum einen prinzipieller Art, da die Relaxation in einem gekoppelten Spinsystem (oft sind die Spektrometer nicht mit X-Kern-Entkopplern ($X \neq ^1\text{H}$) bestückt) im allgemeinen nicht durch ein einfaches exponentielles Verhalten beschrieben werden kann^[16], und zum zweiten meßtechnisch bedingt. So ist es mit der „Inversion Recovery“-Pulsfolge^[13b] nicht möglich, alle fünf Linien im ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$, die über einen Frequenzbereich von mehr als 15 000 Hz verteilt sind, durch einen einzelnen 180° -Puls vollständig zu invertieren. Abhilfe ist durch eine Pulsfolge möglich^[17], bei der ein 180° -Puls durch einen 90° - 180° - 90° -Sandwich-Puls ersetzt wird (Abb. 1). Fehler infolge ungenauer Justierung der Pulsphasen kann man durch zusätzliches Cyclisieren der Pulse über alle drei Raumrichtungen kompensieren^[18].

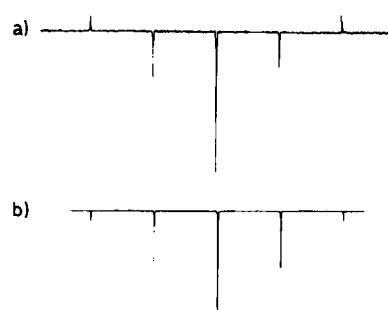


Abb. 1. Invertierung des ^{195}Pt -Quintetts von $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$ ($^1J(\text{Pt}, \text{P}) = 3835 \text{ Hz}$) [15]: a) Mit einem 180° -Puls. b) Mit einem zusammengesetzten 90° - 180° - 90° -Puls (Dauer des 90° -Pulses 25 μs).

Zeigen die Spin-1/2-Metallkerne skalare Spin-Spin-Kopplungen mit Quadrupolkernen, deren Zeeman-Zustände nur eine sehr kurze Lebensdauer haben, so wird

hierdurch ein fluktuiertes Magnetfeld am Ort des Metallkerns erzeugt, das zur Relaxation beiträgt (Skalare Relaxation)^[13a]. Dieser Mechanismus wird beispielsweise bei der Relaxation des ¹⁹⁵Pt-Kerns in Pt-Komplexen mit N-Liganden beobachtet^[19]. Da in diesem Aufsatz kaum Metallkomplexe mit Bindungen zwischen Spin-1/2-Metallkernen und Quadrupolkernen vorgestellt werden, wird im folgenden dieser skalare Relaxationsmechanismus nicht berücksichtigt. Auch die Relaxation durch Wechselwirkung mit den magnetischen Momenten ungepaarter Elektronen, die in paramagnetischen (verdünnnten) Lösungen sehr effektiv sein kann, und der chemische Austausch werden ausgeklammert. Durch die Brownsche Molekularbewegung zusammen mit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung (DD), der Spin-Rotation (SR) und der Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA)^[13b] werden fluktuierte Magnetfelder erzeugt, die die Relaxation eines Spin-1/2-Kerns bewirken können. Die drei Relaxationsmechanismen lassen sich getrennt voneinander nachweisen (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. Relaxationsmechanismen und ihr Nachweis für Spin-1/2-Metallkerne in diamagnetischen Lösungen. (Relaxationsrate $R = 1/T_1$; Voraussetzungen: $\omega \cdot \tau_c < 1$ sowie Vernachlässigung von skalaren Kopplungen zu Quadrupolkernen und von chemischem Austausch, Einzelheiten siehe Text.)

| Relaxationsmechanismus | Nachweis |
|------------------------|--|
| DD | experimenteller NOE-Faktor: $R_{DD}/R = \eta/\eta_{NOE}$ |
| CSA | B_0 -Abhängigkeit: $R_{CSA} \sim B_0^2$ |
| SR | Temperaturabhängigkeit: $\ln(R_{SR}) \sim -1/T$ |

Die Dipol-Dipol-Relaxation beruht auf der magnetischen Wechselwirkung eines Spin-1/2-Kerns mit weiteren magnetischen Dipolen. Die Stärke dieser Wechselwirkung hängt von der Größe der magnetischen Momente und deren gegenseitigem Abstand ($\sim r^{-6}$) ab. Die zeitliche Veränderung des Magnetfeldes am Ort eines Kerns führt daher, daß in Lösung alle Winkel zwischen dem Verbindungsvektor der beiden Momente und dem äußeren Magnetfeld B_0 überstrichen werden. Der Nachweis der Dipol-Dipol-Wechselwirkung erfolgt über den Kern-Overhauser-Effekt (NOE)^[20]. Für den maximalen NOE-Verstärkungsfaktor η_{NOE} gilt:

$$\eta_{NOE} = 1 + \frac{\gamma_H}{2\gamma_X}$$

sofern die Korrelationszeit der Translationsbewegung τ_c gegenüber der inversen Larmor-Frequenz ω klein ist. Aus einem Vergleich des experimentellen NOE-Verstärkungsfaktors η mit dem maximal möglichen Wert η_{NOE} läßt sich der Beitrag der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Relaxation berechnen. Obwohl die maximalen ¹H-NOE-Verstärkungsfaktoren der Spin-1/2-Metallkerne sehr beträchtlich sind (Tabelle 3), werden in der Praxis bei einem Magnetfeld von 9.4 T nur sehr geringe oder gar keine Intensitätszunahmen gefunden (siehe Abb. 2). Demnach müssen andere Relaxationsmechanismen bei Spin-1/2-Metallkernen dominieren.

Bei großen Magnetfeldstärken B_0 und insbesondere bei den Spin-1/2-Metallkernen mit großem Verschiebungsbe-

Tabelle 3. Maximale Signalverstärkungsfaktoren η für Kern-Overhauser-(NOE) und Polarisationstransfer(PT)-Experimente (INEPT, DEPT) für Paare aus Protonen und Spin-1/2-Metallkernen.

| X | ¹³ C | ⁵⁷ Fe | ¹⁰³ Rh | ¹⁰⁹ Ag | ¹⁸³ W | ¹⁸⁷ Os | ¹⁹⁵ Pt |
|--------------|-----------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| η_{NOE} | 2.99 | 16.48 | -16.89 | -9.75 | 13.02 | 22.71 | 3.32 |
| η_{PT} | 3.98 | 30.95 | 31.77 | 21.50 | 24.04 | 43.42 | 4.65 |

reich liefert der CSA-Mechanismus einen sehr effektiven Beitrag zur Relaxation, dessen Ursache die Abhängigkeit der Abschirmung der Metallisotope von der Orientierung der Molekülhauptachsen relativ zum äußeren Magnetfeld ist. Die Bewegung der Moleküle erzeugt daher ein fluktu-

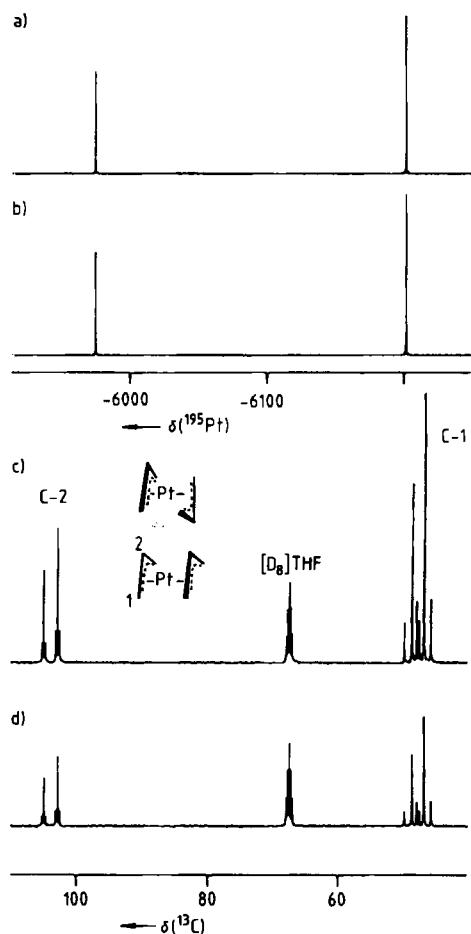


Abb. 2. Bestimmung der ¹H, ¹⁹⁵Pt- und ¹³C-NOE-Faktoren von *cis*- und *trans*-[Pt(*n*³-allyl)₂] bei 263 K und 9.4 T im ¹⁹⁵Pt- (a und b) bzw. ¹³C(¹H)-NMR-Spektrum (c und d): a) Mit, b) ohne Einstrahlung der Protonenfrequenzen. c) Mit, d) ohne vorherige Einstrahlung der Protonenfrequenzen. Der ¹H, ¹⁹⁵Pt-NOE-Faktor ist Null, der ¹H, ¹³C-NOE-Faktor für die zentralen C-Atome 2.3, für die terminalen C-Atome 2.9.

ierendes Magnetfeld, das die Relaxation bewirkt. Charakteristisch für diesen Mechanismus ist, daß die Relaxationsrate von B_0^2 abhängt. Ist eine Relaxationszeitmessung bei mehreren Magnetfeldstärken nicht möglich, so kann in günstigen Fällen der Beitrag dieses Mechanismus durch einen Vergleich der T_1 - (longitudinale Relaxation) und T_2 -Zeiten (transversale Relaxation) erkannt werden, denn im Falle der Relaxation nach CSA gilt $T_1 = 7/6 T_2$ ^[13b], während für die anderen Mechanismen (bei $\omega \cdot \tau_c < 1$) stets $T_1 = T_2$ ist. Für einige Komplexe von Se^[21], Tl^[22], Pb^[23],

Fe^[24], Hg^[25], Pt^[15, 26, 27] und Rh^[28] wurde gefunden, daß bei starken Magnetfeldern der CSA-Mechanismus zur Relaxation der Spin-1/2-Isotope wesentlich beiträgt. In linearen [Pt(PR₃)₂]-Komplexen ist die Relaxationsrate von ¹⁹⁵Pt im Bereich zwischen 1.8 und 9.4 T nur abhängig von B_0^2 , und der auf $B_0=0$ extrapolierte Achsenabschnitt ist 0 (Abb. 3^[15]). Dies belegt eine Relaxation ausschließlich nach dem CSA-Mechanismus. (Die Anisotropie der chemischen

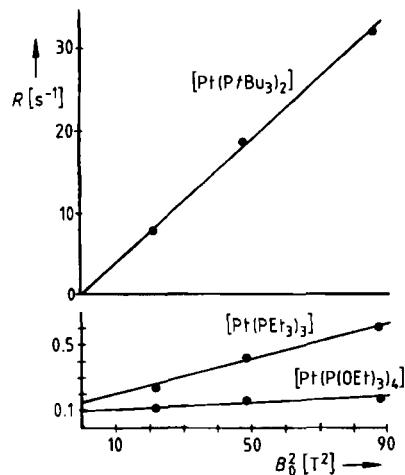


Abb. 3. Abhängigkeit der Relaxationsrate R des ¹⁹⁵Pt-Kerns in linearen, trigonalen und tetragonalen (Phosphan)platinkomplexen von B_0^2 bei 310, 240 bzw. 310 K. Gemessen wurde bei 9.4, 7.0 und 4.7 T, was einer Protonenresonanzfrequenz von 400, 300 bzw. 200 MHz entspricht [15].

Verschiebung $\Delta\sigma$ kann in solchen linearen Organometallverbindungen mehrere tausend ppm betragen, z.B. $\Delta\sigma(^{199}\text{Hg})$ in $\text{HgR}_2 = 5600$ ppm^[29], $\Delta\sigma(^{195}\text{Pt})$ in $[\text{PtL}_2] = 11140$ ppm^[15].) Relaxation nach dem CSA-Mechanismus hat in der Praxis zwei wichtige Konsequenzen: Zum einen können möglicherweise Bindungen zwischen Metall- und Organoliganden in den ¹H- oder ¹³C-NMR-Spektren nicht erkannt werden, wenn die Metall-Satelliten infolge schneller Relaxation der Metallkerne bis zur Unkenntlichkeit verbreitert sind^[25b]. Zum anderen aber, und dies ist besonders bei unempfindlichen Spin-1/2-Kernen wie ¹⁰³Rh^[28], ⁵⁷Fe^[24] und vermutlich auch ¹⁸³W eine äußerst positive Folge, werden die Relaxationszeiten dieser Kerne in starken Magnetfeldern deutlich verkürzt (Tabelle 4). Daher können bei 9.4 T die einzelnen FIDs für diese Kerne häufig schnell hintereinander aufsummiert, d.h. die konventionellen Aufnahmetechniken effektiv angewendet werden. In ungünstigen Fällen kann das Signal des Metallkerns aber so verbreitert werden, daß der Empfindlich-

keitsgewinn infolge des starken Magnetfeldes verloren geht.

Neben dem CSA-Mechanismus trägt besonders bei kleinen isotropen Molekülen der SR-Mechanismus zur Relaxation der Spin-1/2-Metallkerne bei. Hierbei erzeugen die Elektronen infolge der Molekül-Rotation fluktuierende Magnetfelder. Eine Eigenart des SR-Mechanismus ist, daß im Gegensatz zur Relaxation nach dem DD- oder CSA-Mechanismus die Relaxationszeiten (für $\omega \cdot \tau_c < 1$) bei Temperaturerhöhung kürzer werden (Abb. 4).

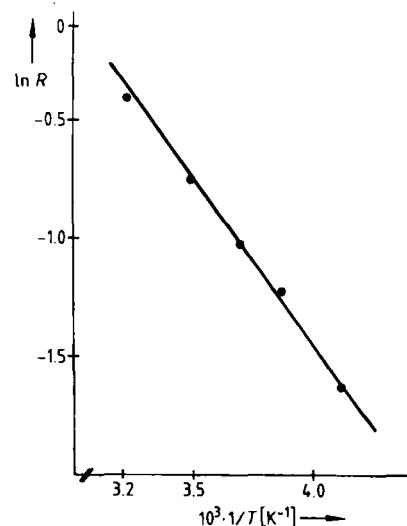


Abb. 4. Abhängigkeit des natürlichen Logarithmus der Relaxationsrate R von der inversen Temperatur für $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4]$ bei 9.4 T [15].

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß bei den Spin-1/2-Metallkernen der SR- und der CSA-Mechanismus die bedeutendsten Relaxationsmechanismen sind. Ihre relative Gewichtung hängt zum einen von der Molekülsymmetrie und zum anderen von den Meßbedingungen (Magnetfeldstärke B_0 , Temperatur etc.) ab: Bei anisotropen Molekülen ist der CSA-Mechanismus bei großen Magnetfeldstärken für die Relaxation der Spin-1/2-Kerne am wichtigsten, während für Metallkerne in tetraedrischer, oktaedrischer oder kubischer Umgebung bei höheren Temperaturen der SR-Mechanismus am effektivsten ist. Hieraus folgt, daß in starken Magnetfeldern die T_1 -Zeiten vieler unempfindlicher Spin-1/2-Metallkerne in einen günstigen Bereich verschoben werden, so daß eine schnellere Messung möglich wird.

Tabelle 4. Abhängigkeit der ¹⁹⁵Pt- und ¹⁰³Rh-Relaxationszeiten und -mechanismen von der Komplexgeometrie. Für die genannten Komplexe ist bei 310 K (für $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ bei 283 K) und bei 9.4 T der ¹H-¹⁹⁵Pt- bzw. ¹H-¹⁰³Rh-NOE-Faktor Null; COD = 1,5-Cyclooctadien.

| Komplex | $[\text{Pt}(\text{PBu}_3)_2]$ | $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ | $[\text{Pt}(\text{P(OEt})_3)_4]$ | $\text{Rh}(\text{acac})_3$ |
|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| Komplexgeometrie | linear | trigonal | tetraedrisch | quasi quadratisch-planar |
| T_1 bei 9.4 T [s] | 0.03 | 2.4 | 5.6 | 1.53 |
| CSA [%] | 100 | ca. 50 | 10 | 96 |
| SR [%] | 0 | ca. 50 | 90 | 4 |
| | | | | (cod) $\text{Rh}(\text{Cl})_2$ (cod) |

2.1.2. Methoden zur Verbesserung der Signalintensitäten

Wenn auch die in starken Magnetfeldern oft kurzen Relaxationszeiten zur Reduzierung der Aufnahmzeit für die NMR-Spektren von Spin-1/2-Metallkernen beitragen, so sind doch wegen der meist geringen Empfindlichkeit verbesserte Meßmethoden immer noch von großem Interesse. Hierzu bieten sich Doppelresonanz-Methoden auf der Basis von selektivem Populationstransfer (SPT)^[30,31] an (Abb. 5), wie sie bereits früher erfolgreich bei einer Reihe von Metallkernen angewendet wurden^[32].

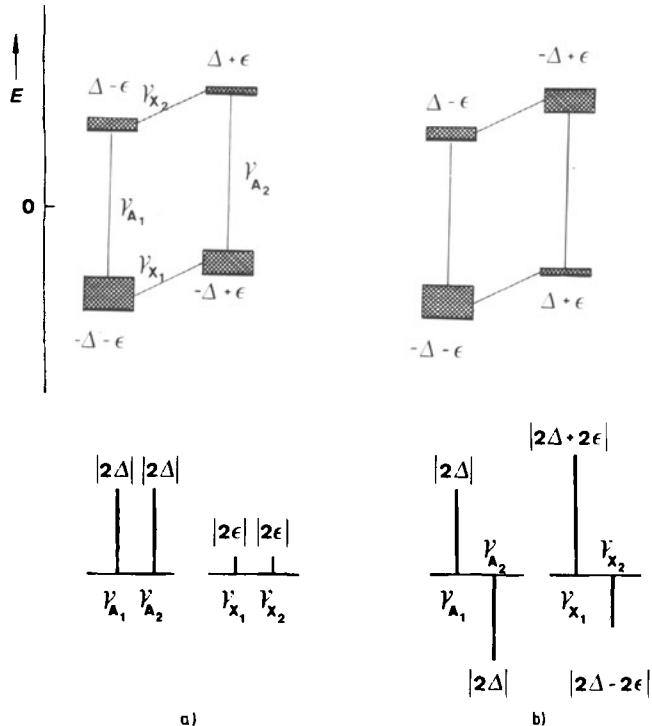


Abb. 5. Schematische Darstellung des SPT-Experiments [30] zur Steigerung der Empfindlichkeit bei einem gekoppelten AX-Spinsystem (z. B. A = ^1H , X = ^{103}Rh). Zeemann-Energien für A = $\pm \Delta = (\hbar/2)\gamma_A B_0$ und für X = $\pm \epsilon = (\hbar/2)\gamma_X B_0$. In a) sind die relativen Signalintensitäten des unempfindlichen X-Kerns proportional zu ϵ , in b) hingegen proportional zu $\Delta \pm \epsilon$.

Der inhärente Nachteil dieser Technik ist, daß im Protonenspektrum selektiv auf einzelne Übergänge, die einem Multiplett zugrunde liegen, eingestrahlt werden muß. Bei komplizierten, teilweise nicht aufgelösten Multipletts, wie sie häufig in den ^1H -NMR-Spektren von Organometallverbindungen auftreten, ist dies jedoch oft nicht möglich. Abhilfe versprechen hier die INEPT (Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer)^[33] oder die DEPT^[34]-Sequenz (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer), da bei diesen Polarisationstransfertechniken alle Übergänge des empfindlichen Kerns angeregt werden. Überzeugende Anwendungen dieser Polarisationstransfertechniken mit ^{31}P als Polarisationstransferquelle, um intensive ^{57}Fe -, ^{183}W -, ^{109}Ag - und ^{103}Rh -NMR-Signale der entsprechenden Metallkomplexe zu erhalten, wurden von Brevard et al. vorgestellt^[35]. Auch die Protonen lassen sich als Polarisationstransferquelle benutzen, wie bei der Spektroskopie von ^{109}Ag ^[36,37] und ^{103}Rh -Kernen^[37] gezeigt werden konnte. Erfolgreiche Experimente sind vor allem dann möglich, wenn der Metallkern gleiche skalare Kopp-

lungen mit ihm benachbarten Protonen zeigt und diese nicht mit weiteren Protonen koppeln. Bei Organometallverbindungen sind die Verhältnisse dagegen meist komplizierter: z. B. beträgt die Metall-H-Kopplung in ^{103}Rh -Olefinkomplexen im allgemeinen nur wenige Hz^[38] und ist damit kleiner als die vicinalen Kopplungen der olefinischen Protonen untereinander. In diesen Fällen kann mit der normalen INEPT-Sequenz die erwartete Zunahme der Signalintensität oft nicht erreicht werden^[39]. Bestraht man hingegen selektiv nur ein Multiplett im ^1H -NMR-Spektrum, das eine Metallkopplung zeigt^[28b], so führt man ein selektives INEPT-Experiment aus (Abb. 6). Diese allgemein anwendbare Technik führt zu beträchtlich intensiveren Signalen des unempfindlichen Kerns und wurde zuerst in der ^{15}N ^[40], ^{29}Si ^[41] und ^{13}C -NMR-Spektroskopie einge-

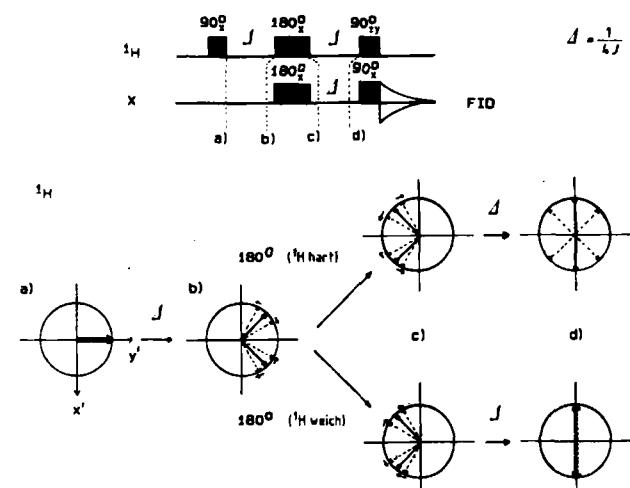


Abb. 6. Oben: Pulssequenz für das INEPT-Experiment mit hartem oder weichem 180° -Protonenpuls für ein gekoppeltes AX-Spinsystem [28b]. Unten: Die Vektorstellung im rotierenden Koordinatensystem verdeutlicht, daß ein nicht-selektiver (harter) 180° -Protonenpuls die Auffächerung der beiden Protonenmagnetisierungsvektoren durch weitere H,H-Kopplungen im zweiten Zeitintervall nicht refokussiert. Ein selektiver (weicher) 180° -Protonenpuls hingegen spiegelt die Vektoren lediglich an der x'-Achse, ändert aber die Präzessionsfrequenzen nicht, so daß zum Zeitpunkt d) die ursprünglich durch die Kopplung zu weiteren Protonen aufgespalteten Magnetisierungsvektoren refokussiert sind. Mit dem folgenden 90° -Puls ist dann ein vollständiger Polarisationstransfer möglich.

setzt^[42,43]. Sie ist aber besonders bei Verbindungen mit nur einem Metallkern-NMR-Signal die Methode der Wahl, da zur Erhöhung der Signalintensität der Polarisationstransfer von *einem* Proton zum Metallkern ausreicht (Abb. 7).

Ein weiterer Vorteil dieser Doppelresonanz-Experimente ist, daß für die Wiederholung der Pulssequenz die im allgemeinen kürzere T_1 -Zeit der Polarisationstransferquelle (z. B. ^1H oder ^{31}P) und nicht die des detektierten Spin-1/2-Metallkerns maßgebend ist. Dies ist insbesondere bei kleinen und mittleren Magnetfeldstärken ein wichtiger Gesichtspunkt.

Neben der verbesserten Direktmessung der Metallkern-NMR-Resonanzen auf der Basis von Polarisationstransfertechniken spielt die indirekte Ermittlung der chemischen Verschiebungen von Spin-1/2-Kernen, die in einfachster Form auf einem heteronuklearen Spin-Echo-Experiment bei Detektion des empfindlicheren Kerns basiert, eine be-

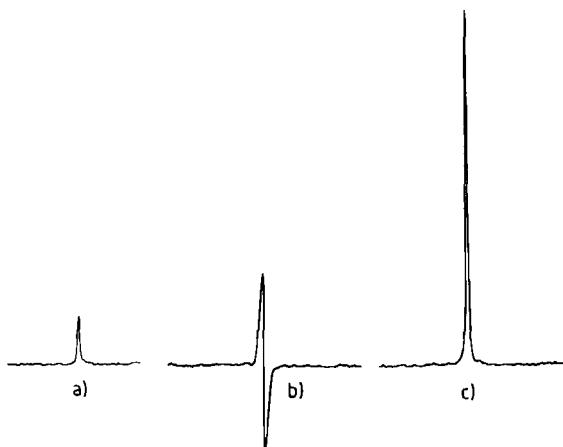


Abb. 7. Vergleich der Intensität des ^{103}Rh -NMR-Signals bei $\delta = -6918$ in Acetylacetonato(divinylcyclobutan)rhodium [$\text{Rh}(\text{acac})(\text{dvcb})$] bei gleicher Meßzeit [28b]: a) Mit Protonenrauschentkopplung, b) In einem selektiven INEPT-Experiment ohne anschließende Protonenentkopplung, c) In einem selektiven INEPT-Experiment mit nachfolgender Refokussierung der polarisierten Übergänge zu einem reinen Absorptionssignal und anschließender Protonenentkopplung.

sondere Rolle. Dieses Experiment wurde erstmals für Paare skalar gekoppelter ^{199}Hg - und ^1H -Kerne mitgeteilt^[44–46]. Mit höherer Genauigkeit erhält man die Verschiebungen aus zweidimensionalen Experimenten (Abb. 8), bei denen die Protonen- und Metallkern-NMR-

Verschiebungen die beiden Frequenzachsen sind und zusätzlich auch die X,H-Kopplungskonstanten bestimmt werden können^[47,48]. Entscheidend bei all diesen Experimenten ist jedoch, daß Verschiebungen und skalare Kopplungen des unempfindlichen Spin-1/2-Metallkerns mit der Empfindlichkeit der Protonen detektiert werden. Selbst bei der zweidimensionalen Variante bedeutet dies eine Verkürzung der Meßzeit um mehrere Größenordnungen^[47b, 48, 49, 137c].

Die erhöhte Nachweisempfindlichkeit aufgrund der bei großen Feldstärken verkürzten Relaxationszeiten und der neuen Pulstechniken (INEPT, DEPT, SPT, indirekte ein- und zweidimensionale Beobachtung) haben die früher häufig und erfolgreich verwendeten „Driven Equilibrium“- (DEFT)^[50] und Quadriga-Techniken^[51] weitgehend verdrängt.

2.2. Metallkerne mit einem Kernquadrupolmoment

Magnetisch aktive Metallisotope mit $I > 1/2$ und daher mit einem elektrischen Quadrupolmoment (Tabelle 5) sind weitaus häufiger als Spin-1/2-Metallkerne. Weniger als bei den Spin-1/2-Metallkernen ist für die Quadrupolkerne aus der Gegenüberstellung in Tabelle 5 ein Vergleich der

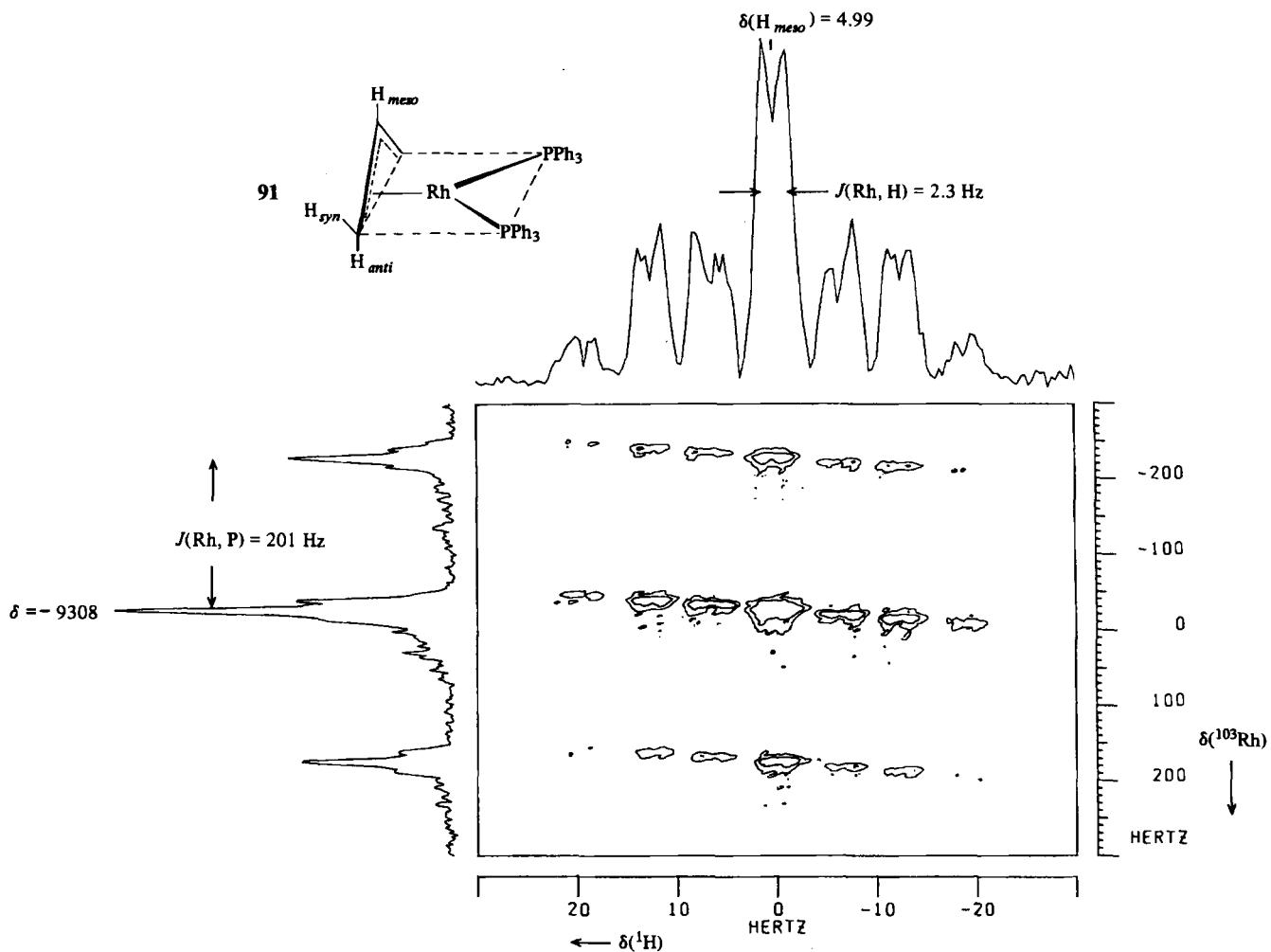


Abb. 8. Ausschnitt aus dem zweidimensionalen $^1\text{H}-[^{103}\text{Rh}]$ -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\eta^3\text{-allyl})(\text{PPh}_3)_2]$ 91 in CD_2Cl_2 bei $T = 310 \text{ K}$ (ca. 3proz. Lösung, 5 mm-Röhrchen, WH 400). In der F_2 -Dimension ist das Kopplungsmuster des Protons am zentralen C-Atom der Allylgruppe (H_{meso} , $\delta = 4.99$) mit $J(\text{H},\text{H}) = 7.0$ (syn), 12.4 Hz (anti) und $J(\text{Rh},\text{H}) = 2.3$ Hz zu sehen (vgl. horizontale Projektion), in der F_1 -Dimension das des Rh-Kerns ($\delta = -9.308$) mit $J(\text{Rh},\text{P}) = 201$ Hz und den Kopplungen $J(\text{H},\text{H})$ (vgl. vertikale Projektion) [47b].

NMR-Empfindlichkeiten möglich, da die Linienbreiten einige Hz bis mehrere kHz betragen können.

Tabelle 5. Klassifizierung der Quadrupol-Metallkerne der Haupt- und Nebengruppen ohne Lanthanoide und Actinoiden) (siehe auch Tabelle 1). Angegeben ist jeweils nur das Nuclid eines Elements mit der höchsten absoluten Empfindlichkeit ohne Berücksichtigung des Linienfaktors (berücksichtigt man ihn dagegen, so ist z. B. ^{90}Ru das für die NMR-Spektroskopie günstigste Isotop). Elemente mit einem Spin-1/2-Isotop sind ebenfalls nicht aufgeführt. Bisher wurde keine Resonanz von ^{197}Au , ^{193}Ir und ^{177}Hf beobachtet (siehe auch [5a]).

| Elementar-magnetstärke | natürliche Isotopenhäufigkeit | | |
|------------------------|--|---|--|
| | > 90% | 10-90% | < 10% |
| stark | ^7Li | | |
| mittel | ^9Be , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{45}Sc , ^{51}V , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{75}As , ^{93}Nb , ^{115}In , ^{137}Cs , ^{181}Ta , ^{209}Bi | ^{11}B , ^{63}Cu , ^{71}Ga , ^{87}Rb , ^{121}Sb , ^{137}Ba , ^{187}Re | |
| schwach | ^{39}K , (^{197}Au) | ^{25}Mg , ^{91}Zr , ^{95}Mo , ^{101}Ru , ^{103}Pd , (^{177}Hf), (^{193}Ir), ^{189}Os | ^{43}Ca , ^{49}Ti , ^{53}Cr , ^{61}Ni , ^{67}Zn , ^{73}Ge , ^{87}Sr |

Für einen Quadrupolkern sind in einem homogenen Magnetfeld zwei Energie-Terme zu berücksichtigen: die Zeemann-Energie und die Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmoments Q mit dem aus der unsymmetrischen Ladungsverteilung resultierenden elektrischen Feldgradienten q_{zz} . Im NMR-Experiment (B_0 groß) bestimmt das Magnetfeld die Richtungsquantelung, doch werden die einzelnen Zeeman-Niveaus durch die quadrupolare Wechselwirkung weiter aufgespalten, was in Lösung zu einer Unschärfe der Energieniveaus und damit zu einer Verkürzung der Lebensdauer der Zeemann-Zustände führt^[52].

Die Halbwertsbreite $W_{1/2}$ eines Quadrupolkern-Signals ist von der Beweglichkeit der Moleküle, die in Lösung durch die Korrelationszeit τ_c charakterisiert wird, der Spinquantenzahl I , dem elektrischen Quadrupolmoment Q und dem elektrischen Feldgradienten q_{zz} abhängig.

$$W_{1/2} = \frac{3}{10} \pi^2 Q^2 \cdot \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \cdot \frac{e^4}{h^2} q_{zz}^2 \cdot \tau_c$$

Für ein bestimmtes Nuclid sind I und Q , die den Linienbreitefaktor $l = Q^2(2I+3)/[I^2(2I-1)]$ bestimmen, vorgegeben (Tabelle 6)^[5, 52]. Daher ist es durchaus möglich, daß ein hinsichtlich der Isotopenhäufigkeit oder relativen NMR-Empfindlichkeit scheinbar ungünstigeres Nuclid aufgrund seiner geringeren Linienbreite in der Praxis die empfindlichere NMR-Sonde ist. Andererseits führt die Abhängigkeit der Halbwertsbreite von q_{zz}^2 zu sehr unterschiedlichen Linienbreiten für ein und dasselbe Nuclid: Relativ scharfe

Tabelle 6. Linienbreitefaktoren l für Quadrupolkerne in Abhängigkeit von I bei konstantem Q . Für die Berechnung von $W_{1/2}$ wurden auch für q_{zz} und τ_c konstante Werte angenommen.

| I | 1 | 3/2 | 2 | 5/2 | 3 | 7/2 | 4 | 9/2 | 5 | 11/2 |
|-----------------------|----|------|------|------|-----|------|-------|-------|-------|-------|
| l | 5 | 1.33 | 0.58 | 0.32 | 0.2 | 0.16 | 0.098 | 0.074 | 0.058 | 0.046 |
| $W_{1/2} [\text{Hz}]$ | 10 | 2.6 | 1.16 | 0.64 | 0.4 | 0.32 | 0.19 | 0.14 | 0.11 | 0.09 |

Linien beobachtet man für Kerne in kubischer, tetraedrischer oder oktaedrischer Umgebung, oder wenn τ_c durch geeignete Lösungsmittel^[53] oder hohe Meßtemperaturen besonders klein wird.

Die häufig großen Linienbreiten bei Quadrupolkernen bringen eine Reihe von experimentellen Schwierigkeiten bei der Signalidentifizierung mit sich. Die wichtigsten Ursachen für Fehlsignale sind Hintergrundsignale und das „acoustic ringing“^[54]. Es ist kaum möglich, einen Multikern-NMR-Probenkopf zu bauen, dessen Materialien über den gesamten Frequenzbereich zu keinen NMR-Signalen führen. Da diese „Probenkopfsignale“ breit sind, wirken sie sich besonders störend beim Nachweis der Resonanzen von Quadrupolkernen aus (Abb. 9). Es empfiehlt sich daher (besonders bei unempfindlichen Kernen und verdünnten Lösungen), durch Blindproben mögliche Hintergrundsignale zu identifizieren.

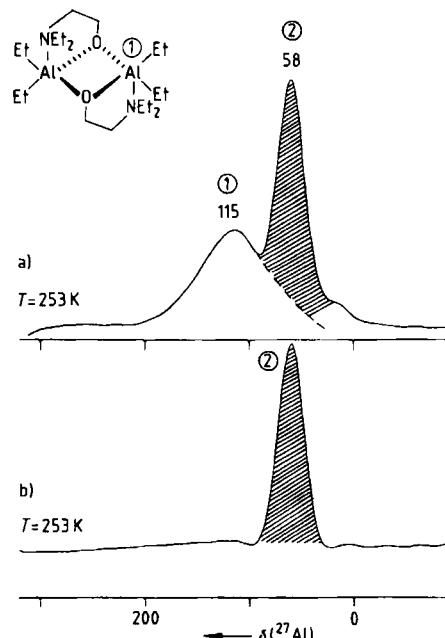


Abb. 9. Hintergrundsignale ② eines Multikern-NMR-Probenkopfes im ^{27}Al -NMR-Spektrum: a) ^{27}Al -NMR-Spektrum einer 0.1M Lösung von $[\text{Et}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2]_2$. b) Spektrum des NMR-Probenröhrchens nur mit Lösungsmittel gefüllt [95, 96a]. Zur Auflösungsverbesserung wurde in beiden Fällen die gleiche Lorentz-Gauss-Transformation vor der Fourier-Transformation durchgeführt.

Ursache für das „acoustic ringing“ sind mechanische Verzerrungen der Sende- und Empfangsspule durch die Coulomb-Kraft unmittelbar nach einem Hochleistungspuls. In einem statischen Magnetfeld induzieren diese mechanischen Spulenschwingungen hochfrequente elektromagnetische Wechselfelder, die ebenfalls breite Fehlsignale (rollende Basis-Linie) erzeugen. Abhilfe können hier Anregungspulse geringerer Leistung oder auch längere Wartezeiten Δ zwischen dem Ende des Anregungspulses und dem Beginn der FID-Aufnahme schaffen^[55]. Bei letzterem werden jedoch Signale mit Linienbreiten größer $1/\Delta$ unterdrückt, und es tritt eine starke Phasenverzerrung über den gesamten spektralen Bereich auf, so daß bei Mehrlinien-Spektren nicht alle Signalphasen korrigiert werden können. Oftmals ist das „Auf-Null-Setzen“ der ersten Punkte eines FIDs eine brauchbare (weil variable) Alternative

(Abb. 10), hat aber den Nachteil, daß die Signalintensität bei schnell relaxierenden Quadrupolkernen drastisch vermindert werden kann. Daher wurden eine Reihe von Pulssfolgen vorgeschlagen^[56], um solche Fehlsignale zu unterdrücken. Infolge der Proportionalität von Fehlsignalintensität und Pulsdauer sollten bei Anwendung der Folge $[(90^\circ - \text{AQT})_3, \text{minus} (270^\circ - \text{AQT})_n]$ ($\text{AQT} = \text{acquisition time}$) die Fehlsignale abgezogen und die Probensignale aufaddiert werden. Ähnliches erreicht man durch spezielle Sequenzen auf der Basis von Spin-Echo-Experimenten^[57, 58]. Der Nachteil aller dieser Pulstechniken ist jedoch, daß es selbst mit zusammengesetzten Pulsen kaum möglich ist, perfekte 90° -, 180° - oder 270° -Pulse über einen Spektralbereich von mehreren 10 kHz zu erzeugen.

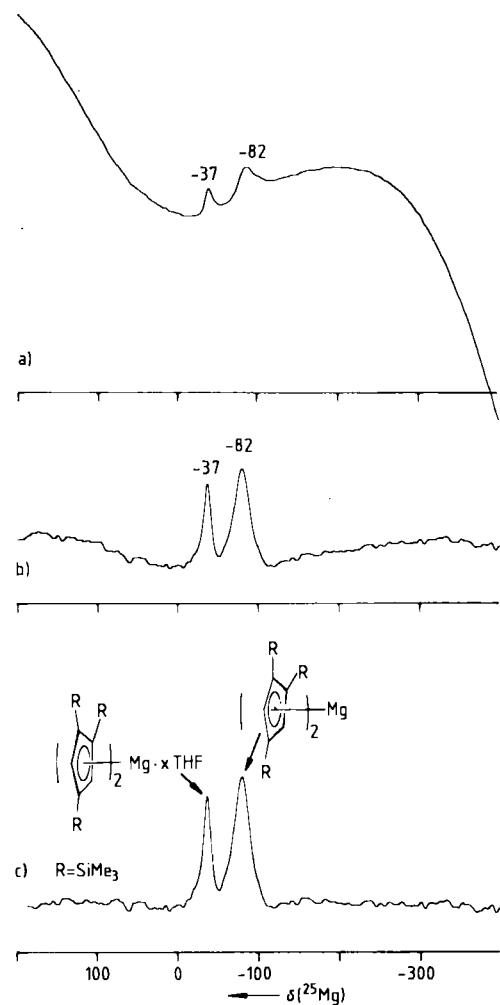


Abb. 10. ^{25}Mg -NMR-Spektren einer Lösung von Bis[1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]magnesium in Tetrahydrofuran (THF): a) Direkt aus dem beobachteten FID. b) Nachdem die Signalintensität der ersten sechs Punkte des FID auf Null gesetzt wurde. c) Mit zusätzlicher Basislinienkorrektur.

Auch um die Intensität der Signale von Quadrupolkernen zu erhöhen, wurden Pulssequenzen auf der Basis von Polarisationstransferexperimenten vorgeschlagen^[59, 60]. Realisiert wurden sie für ^{11}B ^[61], ^2H ^[62] und ^{73}Ge ^[63] mit ^1H oder ^{11}B als Polarisationstransferquelle^[64]. Wegen der kurzen Relaxationszeiten von Quadrupolkernen ($T_1 < 0.1\text{s}$ ist nicht unüblich) und der häufig damit verbundenen Unkenntnis der skalaren Spin-Spin-Kopplungen sind solche Experimente jedoch nicht allgemein anwendbar. Bei Lini-

enbreiten bis zu einigen 100 Hz hingegen sind zweidimensionale NMR-Experimente vom COSY- und NOESY-Typ^[4] zum Studium von Nachbarschaftsverhältnissen oder chemischem Austausch^[65] eher geeignet, da hierfür $J(\text{X}, \text{X})$ nicht bekannt sein muß.

2.3. Einflüsse auf Metallkern-NMR-Verschiebungen

Nach Ramsey^[66] werden die chemischen Verschiebungen durch dia- und paramagnetische Abschirmungsterme beeinflußt. Allgemein wird angenommen, daß bei Metallkernen, deren chemische Verschiebungen selbst in verwandten Komplexen leicht um mehrere 100 ppm variieren können, der paramagnetische Abschirmungsterm σ_{para} dominiert^[67, 68], der von der lokalen, anisotropen Elektronenbewegung um den betreffenden Kern herrührt. Sind die Ligandenfelder ähnlich, so hängt σ_{para} in einer ersten (äußerst groben) Näherung nur vom mittleren Radius (r) der Valenzelektronen-Orbitale und der mittleren Anregungsenergie ΔE der Elektronen ab^[69]:

$$\delta \sim -\sigma_{\text{para}} \sim \frac{\langle r^{-3} \rangle}{\Delta E}$$

Hieraus ergibt sich eine Beziehung zwischen NMR-Verschiebung, effektiver Kernladung des komplexierten Metallatoms und elektronischem Termschema des Komplexes. Dies wird im folgenden für eine vergleichende, qualitative Interpretation der NMR-Verschiebungen öfter benutzt werden.

Bei vielen metallorganischen Substanzen verbietet sich wegen ihrer Reaktivität die Verwendung einer internen Referenzsubstanz. Die Kalibrierung erfolgt daher oft durch separate Aufnahme des Signals einer geeigneten Verbindung unter Standardbedingungen ($\delta = 0$), auf dessen Lage dann die anderen Verschiebungen bezogen werden (Tabelle 7).

Tabelle 7. Externe Standards für einige Metallkerne. Die Ξ -Werte gelten für $T = 310\text{ K}$.

| Kern | Verbindung | Solvans | Konzentration | $W_{1/2}$ [Hz] | Ξ [MHz] ($\pm 10\text{ Hz}$) |
|-------------------|---|------------------------------|---------------|-------------------|---------------------------------------|
| ^{25}Mg | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | D_2O | 0.18 mol/L | 10 | 6.121636 |
| ^{27}Al | $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ | $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ | gesättigt | 100 | 26.056908 |
| ^{49}Ti | TiCl_4 | $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ | 80% (Gew.) | 4 | 5.639051[a] |
| ^{57}Fe | $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ | rein | | | 3.237792 |
| ^{59}Co | $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ | D_2O | gesättigt | 100 | 23.727449 |
| ^{61}Ni | $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4]$ | $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ | gesättigt | 20 | 8.936408[b] |
| ^{91}Zr | $[\text{Cp}_2\text{ZrBr}_2][\text{c}]$ | $[\text{D}_6]\text{THF/THF}$ | 0.25 mol/L | 17 | 9.297303 |
| ^{103}Rh | $[\text{Rh}(\text{acac})_3]$ | CDCl_3 | gesättigt | 2 | 3.186447[d] |
| ^{195}Pt | $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | D_2O | 0.50 mol/L | 60 | 21.497151[e] |

[a] Der in [119] angegebene Ξ -Wert weicht von dem hier ermittelten erheblich ab. [b] Für $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ist $\Xi^{(61)\text{Ni}} = 8.936050$ [173]. [c] $\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$. [d] Dieser Wert stimmt unter Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten dieses Standards (1.6 ppm/K) gut mit den in [144b] angegebenen überein. [e] Der in [15] angegebene Ξ -Wert ist durch diesen Wert zu ersetzen.

Alle in den folgenden Tabellen angegebenen Metallkern-NMR-Verschiebungen beziehen sich auf die jeweiligen Standards von Tabelle 7^[70]. Da diese Verschiebungen stark konzentrations-, temperatur- und lösungsmittelabhängig sind, sind für ein und dieselbe Substanz Abweichungen in δ von einigen ppm nicht unüblich. Dies gilt

auch für die von willkürlichen Standards unabhängige δ -Skala^[71], für die alle gemessenen Resonanzfrequenzen umgerechnet werden auf eine Magnetfeldstärke B_0 , bei der die Resonanz der Protonen von Me_4Si exakt bei 100 MHz erfolgt.

Auch wenn die experimentellen Bedingungen, unter denen die chemischen Verschiebungen von Spin-1/2- und Quadrupol-Metallkernen bestimmt werden, verschieden sind, so ist doch der Informationsgehalt der δ -Werte für beide Kernarten grundsätzlich gleich. In den folgenden zwei Abschnitten sollen empirisch gefundene Zusammenhänge zwischen $\delta(\text{M})$ und der Koordinationszahl, der formalen Oxidationsstufe sowie der mittleren elektronischen Anregungsenergie ΔE bei Organometallkomplexen aufgezeigt werden, wobei vor allem die Verschiebungsbereiche des ^{27}Al - und ^{25}Mg -Kerns sowie der magnetisch aktiven Isotope von Elementen der vierten und achten Nebengruppe besprochen werden, während im übrigen auf neuere Übersichtsartikel^[5, 67, 68] und einzelne Originalarbeiten verwiesen wird: ^6Li , ^7Li , ^{23}Na , ^{39}K , ^{87}Rb und ^{133}Cs ^[72]; ^9Be ^[73], ^{43}Ca ^{[73a, 74, 75], ^{87}Sr ^[73a] und ^{137}Ba ^[73a]; ^{45}Sc ^{[67, 76], ^{89}Y ^{[67, 77] und ^{139}La ^[67]; ^{51}V ^[67, 78], ^{93}Nb und ^{181}Ta ^[67]; ^{53}Cr ^[67, 80], ^{95}Mo ^[67, 79, 80] und ^{183}W ^[67, 80]; ^{55}Mn , ^{99}Tc und ^{187}Re ^[67]; ^{63}Cu ^[67, 81], ^{109}Ag ^[35b, 36, 67, 82], ^{67}Zn ^[67, 83], ^{113}Cd ^[67, 84] und ^{199}Hg ^[67]; ^{11}B ^[10], ^{71}Ga , ^{115}In ^[85] und ^{205}Tl ^[86], ^{29}Si ^[8, 87], ^{73}Ge ^[63, 87], ^{119}Sn ^[87, 88] und ^{207}Pb ^[87]; ^{75}As ^[89], ^{121}Sb ^[89] und ^{209}Bi ^[90].}}}

3. Organometallverbindungen von Hauptgruppenmetallen

3.1. Zusammenhang zwischen ^{27}Al -NMR-Verschiebung und Koordinationszahl bei Organoaluminiumverbindungen

In Organoaluminiumverbindungen^[91] mit ihren vielfältigen Bindungs- und Koordinationsverhältnissen korrelieren die ^{27}Al -NMR-Verschiebungen mit der Koordinationszahl (C.N.) des Al-Atoms (Abb. 11)^[92]: Die Signale für Organo-

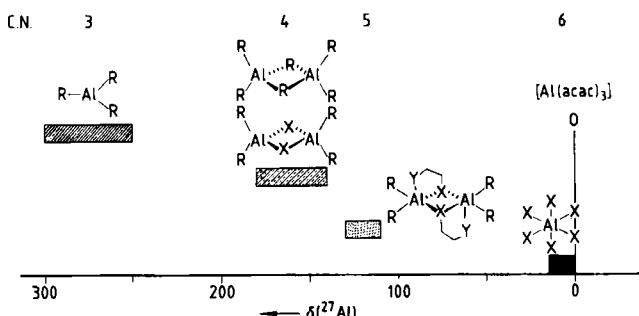


Abb. 11. Abhängigkeit der ^{27}Al -NMR-Verschiebungen von der Koordinationszahl des Al-Atoms in Organoaluminiumverbindungen [92, 96].

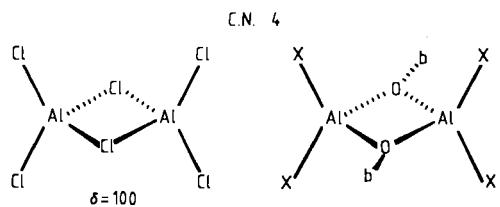
aluminiumverbindungen mit $\text{C.N.}=3$ findet man bei den höchsten Frequenzen. Hingegen erhält man für die dimeren Verbindungen mit tetraedrisch koordiniertem Al-Atom $\delta^{(27)\text{Al}} \approx 150$, wobei die Lage nur wenig von den Substituenten in der Mehrzentrenbindung (Tabelle 8), wohl aber durch die Substitution der nicht verbrückenden Alkylreste durch Gruppen mit Cl-, O- oder N-Atomen beeinflußt wird.

Tabelle 8. ^{27}Al -NMR-Parameter von 1-27. Meßfrequenz: 104.2 MHz; externer Standard; $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ gesättigt in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$; $T = 300\text{ K}$; 20–50proz. Lösungen in $[\text{D}_6]\text{Toluol}$; zum Assoziationsgrad α siehe [91].

| Verbindung | [a] | α | $\delta^{(27)\text{Al}}$ | $W_{1/2} [\text{Hz}]$ | C.N. |
|---|-----|----------|--------------------------|-----------------------|-------|
| (iBu) ₃ Al 1 | | 1 | 276 | 6300 | 3 |
| (tBu) ₃ Al 2 | | 1 | 255 | 6100 | 3 |
| (iPr) ₃ Al 3 | | 1 | 256 | 5900 | 3 |
| Me ₃ Al 4 | C | 2 | 153 | 850 | 4 |
| Et ₂ Al 5 | C | 2 | 154 | 2550 | 4 |
| (cyclo-C ₃ H ₅) ₃ Al 6 | C | 2 | 143 | 2750 | 4 |
| (nPr) ₃ Al 7 | C | 2 | 157 | 6300 | 4 |
| (nBu) ₃ Al 8 | C | 2 | 152 | 7800 | 4 |
| (Me ₃ CCH ₂ CH ₂) ₃ Al 9 | C | 2 | 154 | 12000 | 4 |
| Me ₂ AlIH 10 | H | 3 | 159 | 2500 | 4 |
| Et ₂ AlIH 11 | H | 3 | 157 | 4500 | 4 |
| (tBu) ₂ AlIH 12 | H | 3 | 159 | 10000 | 4 |
| Me ₂ AlCl 13 | Cl | 2 | 180 | 2150 | 4 |
| Et ₂ AlCl 14 | Cl | 2 | 167 | 3300 | 4 |
| (tBu) ₂ AlCl 15 | Cl | 2 | 170 | 4300 | 4 |
| Et ₂ AlNEt ₂ 16 | N | 2 | 160 | 1220 | 4 |
| Me ₂ AlOMe 17 | O | 3 | 152 | 1400 | 4 |
| Et ₂ AlOMe 18 | O | 3 | 146 | 3400 | 4 |
| Et ₂ AlOEt 19 | O | 2 | 151 | 2450 | 4 |
| Et ₂ AlO(CH ₂) ₃ Me 20 | O | 2 | 152 | 7800 | 4 |
| Et ₂ AlO(CH ₂) ₃ OEt 21 | O | 2 | 150 | 7200 | 4 |
| [Me ₂ AlO(CH ₂) ₂ OMe] 22 | O | 2 | 121 | 1830 | 5 |
| [Et ₂ AlO(CH ₂) ₂ OMe] 23 | O | 2 | 121 | 5600 | 5 |
| [Et ₂ AlO(CH ₂) ₂ OEt] 24 | O | 2 | 126 | 6000 | 5 |
| [Et ₂ AlO(CH ₂) ₂ NEt ₂] 25 | O | 2 | 112 | 7200 | 5 |
| Et ₂ AlOCH ₂ — 26 | O | 2 | 106 | 5400 | 5 |
| | | 2 | 105 | 4880 | 5 [b] |
| [Al(acac) ₃] 27 | O | 1 | 0 | 100 | 6 |

[a] An Mehrzentrenbindung beteiligtes Atom. [b] Zu 26 siehe auch [94, 95].

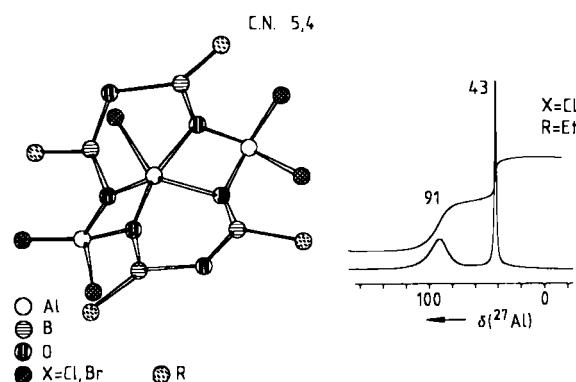
Bei noch niedrigeren Frequenzen findet man die Verschiebungen für fünfach koordinierte Al-Atome, die bislang nur vereinzelt nachgewiesen werden konnten^[93]. Derartige Komplexe bilden sich offenbar bevorzugt, wenn zweizähnige Liganden bestimmter Kettenlänge (wie $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{XR}$, $\text{X}=\text{O}, \text{NR}$) verwendet werden, so daß eine optimale Koordination des zweiten Lewis-basischen Heteroatoms an Aluminium möglich ist. Bei den Komplexen 22^[92] und 26^[94] ist die Fünfachkoordination durch eine Kristallstrukturanalyse bewiesen. Bei 25 spricht neben dem $\delta^{(27)\text{Al}}$ -Wert auch die bei tiefen Temperaturen im ^1H -NMR-Spektrum beobachtete Aufspaltung der (diastereotopen) α -CH₂-Protonen der Ethylgruppe für die Fünfachkoordination des Al-Atoms. Bei höheren Temperaturen werden diese Protonen infolge Dissoziation der schwächeren Al-Donor-Bindung enantiotop. Die ^{27}Al -NMR-Verschiebung der Verbindungen ist jedoch zwischen –40 und +100°C temperaturunabhängig, so daß der überwiegende Teil als Komplex mit fünfach koordiniertem Al-Atom vorliegt. Das besser lösliche 24 liefert aufgrund der geringeren Linienbreite selbst bei –50°C noch ein gut identifizierbares Signal mit $\delta^{(27)\text{Al}}=123$ ^[95]. Ähnlich wie bei den Verbindungen mit vierfach koordiniertem Al-Atom kann auch bei denen mit fünfach koordiniertem die Variation der nicht verbrückenden Liganden eine beträchtliche Verschiebung der Resonanzlagen bewirken (Abb. 12)^[97].



| X | b | $\delta^{(27)\text{Al}}$ | $W_{1/2}[\text{Hz}]$ |
|----|---|--------------------------|----------------------|
| Cl | BEt ₃ | 90 | 960 |
| Cl | B(C ₆ H ₁₄) ₂ [a] | 91 | 700[b] |
| Br | BEt ₂ | 88 | 1000 |
| Br | B(C ₆ H ₁₄) ₂ [a] | 88 | 600[b] |
| Cl | Et | 98 | 230[c] |

[a] 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan.

[b] Bei $T = 353\text{ K}$. [c] Trimer.



| X | R | C.N. 4 | | C.N. 5 | |
|----|-----|--------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|
| | | $\delta^{(27)\text{Al}}$ | $W_{1/2}[\text{Hz}]$ | $\delta^{(27)\text{Al}}$ | $W_{1/2}[\text{Hz}]$ |
| Cl | Me | 90 | 1200 | 43 | 375 |
| Cl | Et | 91 | 1900 | 42 | 280 |
| Cl | nBu | 97 | >5000 | 44 | 1400 |
| Cl | Ph | 92 | >5000 | 43 | >5000 |
| Br | Et | 90 | 1900 | 41 | 400 |

Abb. 12. ^{27}Al -NMR-Daten von $[\text{AlX}_2(\text{OBu}_2)_2]_2$ -[97] und $[\text{AlX}(\text{OAI}X_2)_2(\text{OBu}_2)_4$ -Komplexen [97b] sowie das 104.2MHz- ^{27}Al -NMR-Spektrum von $[\text{AlCl}(\text{OAI}Cl_2)_2(\text{OBu}_2)_4]$. Die ^{27}Al -NMR-Signale für die vier- bzw. fünffach koordinierten Al-Atome sind deutlich getrennt.

ohne daß deshalb die Verschiebungsbereiche für vier-, fünf- und sechsfach koordinierte Al-Atome überlappen. Eine Reihe von in der Literatur angegebenen Strukturvorschlägen für Organoaluminiumverbindungen^[98-101] sind in Abbildung 13 den ^{27}Al -NMR-spektroskopisch ermittelten gegenübergestellt.

Die Verschiebungen für oktaedrisch koordinierte Al-Atome wie in $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ findet man bei den niedrigsten Frequenzen; die Signale haben relativ geringe Halbwertsbreiten. Assoziate, die formal den bisher nicht näher beschriebenen Dialkoxy(alkyl)aluminium-Verbindungen $[\text{R}(\text{RO})_2\text{Al}]_n$ entsprechen, liefern Signale im Bereich für vier- und für sechsfach koordiniertes Al und wurden deshalb, auch in Übereinstimmung mit massenspektrometrischen Befunden, als Mischungen von $[\text{R}_n\text{Al}_4(\text{OR})_{12-n}]$ ($n = 1-6$) mit jeweils einem zentralen, sechsfach koordinierten Al-Atom (Abb. 14) ähnlich den tetrameren Aluminiumalkoxiden^[102] beschrieben^[92, 96a]. Wenn auch dieser

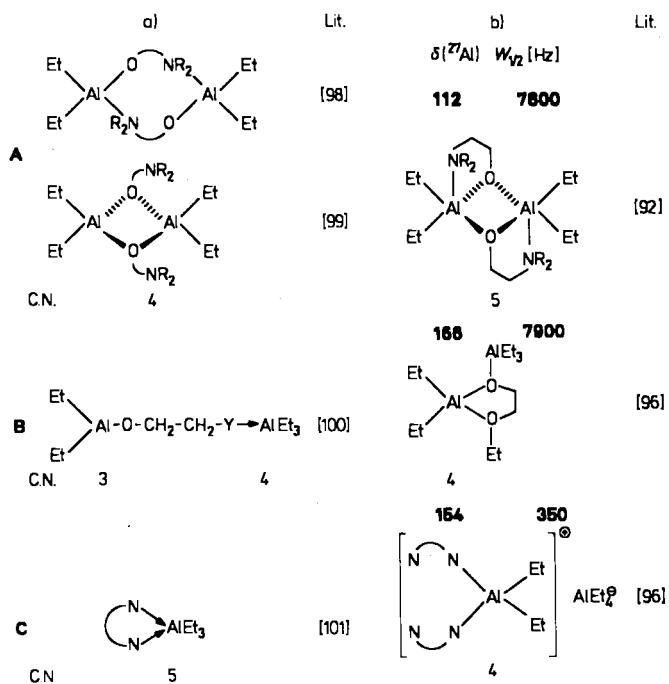


Abb. 13. Strukturvorschläge für Organoaluminiumverbindungen. a) Aus der Literatur. b) Aufgrund von ^{27}Al -NMR-Daten; A = $[\text{Et}_2\text{Al}(\text{O}-\text{NR}_2)](\text{O}-\text{NR}_2-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NR}_2)$, B = $[\text{Et}_2\text{Al}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Y})]\cdot\text{AlEt}_3$ (Y = OR, NR₂), C = Et₃Al·N=N (N=N = 2,2'-Bipyridyl).

Strukturvorschlag aus der Kombination von Massenspektrometrie und ^{27}Al -NMR-Spektroskopie resultiert, so unterstreicht doch ein Vergleich der schlecht aufgelösten ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dieser Verbindungen mit dem bei $\delta \approx 7$ gut aufgelösten ^{27}Al -NMR-Spektrum besonders deutlich den Nutzen der Metallkern-NMR-Spektroskopie.

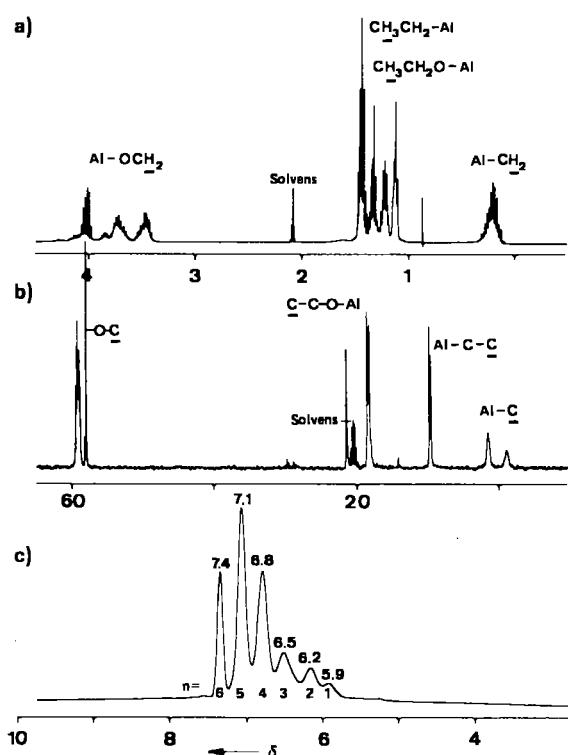


Abb. 14. NMR-Spektren der Dialkoxy(alkyl)aluminiumverbindungen $[\text{Et}_n\text{Al}_4(\text{OE})_{12-n}]$ ($n = 1-6$): a) 400MHz- ^1H -NMR-Spektrum. b) 100.6MHz- $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum. c) 104.2MHz- ^{27}Al -NMR-Spektrum im Bereich für oktaedrisch koordiniertes Al.

3.2. ^{25}Mg -NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung von Organomagnesiumverbindungen

Organomagnesiumverbindungen^[103] sind in der präparativen Chemie sehr wichtig, jedoch waren bislang ^{25}Mg -NMR-Untersuchungen auf biologische Systeme und anorganische Komplexe konzentriert^[5]. Erst kürzlich gelang es, den Verschiebungsbereich von Organomagnesiumverbindungen zu ermitteln^[104, 105]: R_2Mg , RMgX und MgX_2 ($\text{R}=\text{Alkyl, Aryl}; \text{X}=\text{Halogen}$) sind in THF über weite Konzentrationsbereiche monomer^[106] und haben $\delta(^{25}\text{Mg})$ -Werte zwischen 0 und +100 (Tabelle 9).

Tabelle 9. ^{25}Mg -NMR-Parameter von Magnesiumverbindungen bei 24.49 MHz und $T=310\text{ K}$ in THF [104, 105, 114]. Externer Standard: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in D_2O (0.18 mol/L); $\text{Cp}^*=\text{Me}_2\text{C}_5$, TMEDA = Tetramethyl-ethylenediamin.

| Verbindung | $\delta(^{25}\text{Mg})$ | $W_{1/2}$ [Hz] |
|---|--------------------------|----------------|
| R_2Mg | | |
| Et_2Mg 28 | 99.2 | 3200 |
| $(n\text{Pr})_2\text{Mg}$ - TMEDA 29 | 110.0 | 1700 [a] |
| $(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Mg}$ [b] 30 | 70.4 | 2000 |
| Ph_2Mg - Dioxan 31 | 108.0 | 2800 [a] |
| Cp_2Mg [c] 32 | -85.4 | 105 |
| $\text{Cp}_2\text{Mg} \cdot n\text{THF}$ 33 | -33.8 | 90 |
| Cp_2^*Mg [c] 34 | -78.3 | 350 |
| Cp_2^*Mg 34 | -78.4 | 350 |
| ${}^a\text{Cp}_2\text{Mg}$ [c, d] 35 | -79.6 | 750 |
| ${}^a\text{Cp}_2\text{Mg}$ [d] 35 | -82.0 | 550 |
| ${}^a\text{Cp}_2\text{Mg} \cdot n\text{THF}$ [d] 36 | -36.7 | 250 |
| RMgR' | | |
| CpMgEt 37 | -4.0 | 1500 |
| $\text{CpMg}(\text{C}_4\text{H}_7)$ [b] 38 | -14.7 | 710 |
| Cp^*MgEt 39 | -10.0 | 1300 |
| $(\text{Indenyl})\text{MgEt}$ 40 | 26.6 | 900 [e] |
| ${}^a\text{CpMgMe}$ - TMEDA [c, d] 41 | 15.0 | 1100 |
| $\text{CpMg} \cdot \text{OEt}_2$ 42 | -34.1 | 160 |
| RMgBr | | |
| MeMgBr 43 | 67.8 | 1900 |
| EtMgBr 44 | 56.2 | 1100 [f] |
| $(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{MgBr}$ [g] 45 | 29.7 | 1000 |
| CpMgBr 46 | -26.8 | 60 |
| ${}^a\text{CpMgBr}$ - TMEDA [c, d] 47 | -15.0 | 300 |
| MgX_2 | | |
| MgCl_2 48 | 16.4 | 350 |
| MgBr_2 49 | 14.1 | 36 |
| $[\text{Mg}(\text{acac})_2]$ 50 | 6.3 | 650 |

[a] $T=353\text{ K}$. [b] $\text{C}_4\text{H}_7=\text{H}_2\text{C}=\text{CMeCH}_2$. [c] In Toluol/[D₆]Toluol. [d] ${}^a\text{Cp}=\eta^5\text{-1,2,4-(SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_2$. [e] $T=343\text{ K}$. [f] $T=340\text{ K}$. [g] $\text{C}_3\text{H}_5=\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$.

Die Halbwertsbreite des ^{25}Mg -NMR-Signals von MgBr_2 in THF variiert zwischen 280 (50 Hz) und 340 K (55 Hz) und hat bei 330 K mit 35 Hz ein Minimum. Dies weist auf einen Übergang von einer quasi oktaedrischen^[107] zu einer tetraedrischen Koordination durch die Abspaltung von zwei THF-Molekülen bei höherer Temperatur hin.

Aufgrund der charakteristischen Signallagen können bei 310 K alle drei im Schlenk-Gleichgewicht vorhandenen Spezies, Et_2Mg , EtMgBr und MgBr_2 , nebeneinander nachgewiesen werden^[104]. Bei 340 K findet man ein gemitteltes Signal bei $\delta=54$, was der Gleichgewichtsverschiebung in Richtung auf EtMgBr ^[106, 108] entspricht. Da bei MeMgBr die Gleichgewichtskonstante mit $K=30$ größer ist als bei EtMgBr ($K=5.1$)^[108], erhält man für MeMgBr bereits bei $T=300\text{ K}$ nur noch ein gemitteltes Signal bei $\delta=67$.

Die ^{25}Mg -NMR-Signale von Bis(cyclopentadienyl)magnesiumverbindungen liegen außerhalb des oben angegebenen Bereichs^[104, 105]: In unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol findet man für 32, 34 und 35 $\delta(^{25}\text{Mg})$ -Werte von etwa -85 (Abb. 10)^[109]. Die Halbwertsbreiten der Signale sind außergewöhnlich klein (100–500 Hz), was als Hinweis auf weitgehend kovalente $\eta^5\text{-Cp-Mg}$ -Bindungen angesehen wurde^[104, 105]. Hier liefert die ^{25}Mg -NMR-Spektroskopie also einen direkten Beitrag zur kontroversen Diskussion des Bindungstyps (ionisch oder kovalent) in diesen Systemen^[110]. Zur Klärung der Bindungsverhältnisse von Allylmagnesium-Derivaten wurde eine Reihe teilweise aufwendiger Experimente und Berechnungen durchgeführt^[111, 112]: Die ^{25}Mg -NMR-Verschiebung von 30 mit $\delta=70.4$ zeigt, daß die Allylgruppen σ -gebunden sind.

Die geringen Linienbreiten der ^{25}Mg -NMR-Signale von Cp-Mg-Derivaten ermöglichen es außerdem, Koordinationsverbindungen von Cp_2Mg mit O-, N- und P-haltigen Lewis-Basen über ^{25}Mg -NMR-Spektroskopie zu charakterisieren^[104, 105]. Es stellen sich in Toluol Gleichgewichte ein, aus denen zum Teil definierte Komplexe (1:1-Addukte) isoliert werden konnten. Für Lösungen von Cp_2Mg in verschiedenen Lewis-Basen erhält man eine lineare Korrelation zwischen den ^{13}C - (nur Cp-Signale) und ^{25}Mg -NMR-Verschiebungen (Abb. 15). Die Lösungen von

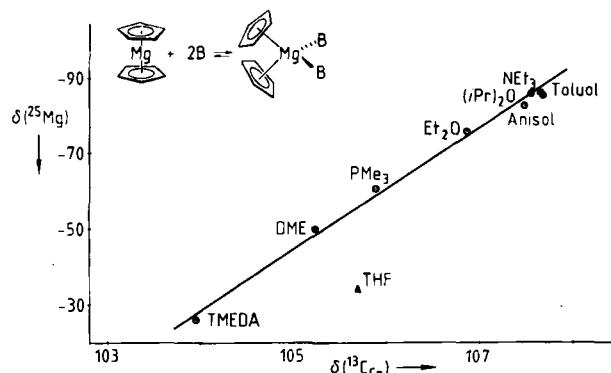


Abb. 15. Auftragung der ^{25}Mg -NMR-Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{MgB}_2]$ -Komplexen (Solventien fungieren als Lewis-Basen) gegen die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Cp-Liganden in den entsprechenden Lösungsmitteln [104, 105]. DME = 1,2-Dimethoxyethan.

Cp_2Mg in Anisol, Diisopropylether oder Triethylamin zeigen die gleichen ^{25}Mg -NMR-Verschiebungen wie die von Cp_2Mg in Toluol oder Cyclohexan (nicht abgebildet). Die Komplexierung von Cp_2Mg durch diese Lewis-Basen ist demnach vernachlässigbar gering. Dagegen ist die ^{25}Mg -NMR-Verschiebung einer Lösung von Cp_2Mg in PMe_3 ein direkter Nachweis für die Koordination von Phosphanen an Organomagnesiumverbindungen. Von Diethylether zu TMEDA steigt die Koordinationsfähigkeit der Lewis-Basen, was sich im Wandern der ^{25}Mg -NMR-Signale zu größeren δ -Werten widerspiegelt. Die tetraedrische Koordination des Metallatoms konnte im Falle des chiralen 1,3-Bis(dimethylamino)butan-Liganden durch Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektroskopie (zwei Cp-Signale) nachgewiesen werden. Die NMR-Verschiebungen von Cp_2Mg in THF passen nicht in die lineare Korrelation der ^{13}C - und ^{25}Mg -NMR-Verschiebungen (Abb. 15). Daher wird in Überein-

stimmung mit chemischen Befunden in THF die Bildung von fünffach koordiniertem Mg durch Anlagerung von drei THF-Molekülen vorgeschlagen^[104, 105, 113]. In substituierten Magnesocenen kann THF weniger leicht an das Metallatom koordinieren: **35** liegt in THF als Gemisch von THF-freier (**35**) und THF-komplexierter (**36**) Verbindung vor (vgl. Abb. 10 und Tabelle 9); bei **34** ist wegen der nahezu gleichen ²⁵Mg-NMR-Verschiebungen in THF und Toluol keine Komplexierung durch THF anzunehmen.

Die ²⁵Mg-NMR-Spektroskopie eignet sich auch zum Nachweis und zur Charakterisierung von RMgR'-Verbindungen (R=Indenyl, Cp; R'=Alkyl, Alkenyl, Alkoxy), die sich durch Komproportionierung bilden^[105]. So erhält man von einer 1:1-Mischung von **32** ($\delta = -33.8$) und **30** ($\delta = 70.4$) in THF ein ²⁵Mg-NMR-Signal bei $\delta = -14.7$ ^[114a], das (da ungleich dem arithmetischen Mittel der Signale der Komponenten) unmittelbar die Existenz der gemischten Verbindung **38** anzeigen und damit Vorteile gegenüber dem Nachweis durch ¹³C-NMR-Spektroskopie bietet^[114b].

4. Organometallverbindungen von Übergangsmetallen

4.1. Metalle der Gruppe 4A

Bisher gibt es nur wenige NMR-Untersuchungen der frühen Übergangsmetalle. Chemischen Fragestellungen sind bisher nur fünf Publikationen über Titan-^[115-119] und drei^[120-122] über Zirconium-NMR-Spektroskopie gewidmet, während von den beiden magnetisch aktiven Hf-Isoptopen keine chemisch relevanten NMR-Studien bekannt sind.

Tabelle 10. ⁴⁹Ti- und ⁹¹Zr-NMR-Verschiebungen und Halbwertsbreiten für einfache Halogenmetallverbindungen. Für **51** und **52** wurden die mittleren elektronischen Anregungsenergien ΔE zu 34840 bzw. 28680 cm⁻¹ abgeschätzt [115].

| Verbindung | δ (M) | $W_{1/2}$ [Hz] | Lit. |
|---|--------------|----------------|--------|
| TiCl ₄ 51 | 0 | 3 | [116] |
| TiBr ₄ 52 | 482.9 | 3 | [116] |
| TiI ₄ 53 | 1278.3 | 10 | [116] |
| [Cp ₂ TiF ₂] 54 | -1036.5 | 10 | [116] |
| [Cp ₂ TiCl ₂] 55 | -771.6 | 30 | [116] |
| [Cp ₂ TiBr ₂] 56 | -668.3 | 30 | [116] |
| [Cp ₂ TiI ₂] 57 | -517.2 | 30 | [116] |
| [Cp ₂ TiF ₂] 58 | -823 | | [117] |
| [Cp ₂ TiCl ₂] 59 | -443 | | [117] |
| [Cp ₂ TiBr ₂] 60 | -293 | | [117] |
| [(tBuC ₅ H ₄) ₂ ZrCl ₂] 61 | -65 | 2400 | [122b] |
| [Cp ₂ ZrCl ₂] 62 | 82 | 90 | [122b] |
| [Cp ₂ ZrCl ₂] 63 | -113 | 250 | [122a] |
| [Cp ₂ ZrBr ₂] 64 | 0 | 15-20 | [122a] |
| [Cp ₂ ZrI ₂] 65 | 126 | 134 | [120] |

Wie bei den MX₄-Verbindungen (X=Halogen) zeigen die Signallagen von Ti bzw. Zr auch bei den [Cp₂MX₂]-Komplexen eine inverse Halogenabhängigkeit^[67] (Tabelle 10). Die gegenüber TiCl₄ geringere Abschirmung von Ti in TiBr₄ wurde mit der 1/ ΔE -Abhängigkeit des paramagnetischen Verschiebungsterms erklärt^[115]. Die ⁴⁹Ti-NMR-Verschiebungen von Titanocenderivaten sind mit ihren

photoelektronenspektroskopisch bestimmten Ti(2p_{3/2})-Bindungsenergien invers korreliert^[117]. Ein ähnlicher Zusammenhang wurde beim Vergleich mit den beiden entsprechenden methylsubstituierten Titanocenen [CpCp^{*}TiX₂] und [Cp₂TiX₂] gefunden. Auch für **62** (verglichen mit **63**) beobachtet man eine beträchtliche Verschiebung zu höheren Frequenzen. Diese Befunde zeigen an, daß eine einfache Interpretation der Metallkern-NMR-Verschiebung allein über Ladungsdichteefekte nicht möglich ist, sondern daß der 1/ ΔE -Term im paramagnetischen Verschiebungsbeitrag von erheblicher Bedeutung sein kann. Für die weitere Diskussion ist ein Vergleich der δ (⁹¹Zr)-Werte in Komplexen vom Typ [Cp₂ZrX₂] mit denen in [Cp₂Zr(dien)]-Komplexen von Interesse (Tabelle 11), denn für beide Systeme können MO-Diagramme^[126-129] zur Abschätzung von ΔE herangezogen werden. In [Cp₂Zr(butadien)]-Komplexen^[124, 125] kann das Dien

Tabelle 11. ⁹¹Zr-NMR-Verschiebungen und Halbwertsbreiten für Organozirconiumkomplexe bei 37.12 MHz [122, 123]. T=310 K, externer Standard: **64**; COT=η⁸-Cyclooctatetraen.

| Verbindung | δ (⁹¹ Zr) | $W_{1/2}$ [Hz] |
|--|------------------------------|----------------|
| (tBu) ₄ Zr 66 [a] | 799 | 20 |
| (cot)Zr  67 [a] | 148 | 220 |
| (Cp)  68 [a] | 90 | 1400 |
| (Cp)  69 [a] | 132 | 1400 |
| (Cp)  70 [a] | 142 | 2500 |
| (Cp)  71 [b] | 268 | 1000 |
| Cp ₂ Zr  72 [c] | -384 | 3100 |
| Cp ₂ Zr  73 [c] | | |
| Cp ₂ Zr  74 [c] | -324 | 2200 |
| Cp ₂ Zr  75 [c] | -257 | 1900 |

[a] In [D₆]Toluol. [b] In THF + 10% [D₆]Benzol. [c] In [D₆]Benzol.

s-cis- η^4 - (**73**) oder s-trans- η^4 -koordiniert werden (**72**). In einer ca. 1:1-Gleichgewichtsmischung von **72** und **73** wird jedoch auch bei höherer Temperatur (T=350 K) nur ein breites, unaufgelöstes ⁹¹Zr-NMR-Signal bei $\delta = -384$ ($W_{1/2} = 3100$ Hz) beobachtet. Der hohen Abschirmung des ⁹¹Zr-Kerns entspricht ein relativ großer Abstand zwischen HOMO und LUMO (ca. 2.3 eV^[128]) in diesen Komplexen (Abb. 16), so daß die paramagnetischen Abschirmungsbeiträge über den 1/ ΔE -Term hier vergleichsweise gering

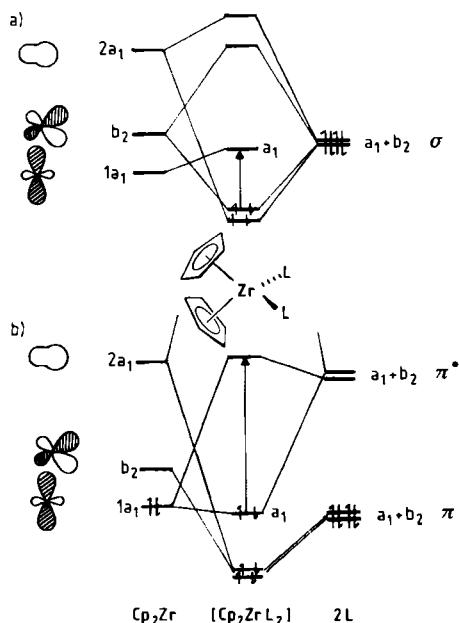


Abb. 16. Qualitative MO-Schemata für $[Cp_2ZrL_2]$ -Komplexe [126]: a) L = σ -gebundener Ligand wie Halogen oder Alkyl und b) L = Olefin. Für $[Cp_2Zr(\eta^4-C_4H_6)]$ wurde der HOMO/LUMO-Abstand zu 2.3 eV berechnet [128]; für Komplexe mit σ -Liganden ist ein geringerer Abstand anzunehmen [129].

sind. Für **63** kann qualitativ das gleiche MO-Diagramm wie für **55**^[126, 129] angenommen werden: In gewinkelten Metallocen-Fragmenten haben die Grenzorbitale $1a_1$, b_2 und $2a_1$ im wesentlichen Metall-, die Orbitale b_1 und a_2 dagegen Ligand-Charakter, so daß für die Bindung weiterer Liganden nur die drei erstgenannten berücksichtigt werden müssen. Koordinieren an das Metallocen-Fragment σ -gebundene Liganden, so ist eine bindende Wechselwirkung mit den ($n+n$)- und ($n-n$)-Orbitalen möglich. Im resultierenden 16e-Komplex ist das Orbital a_1 , das LUMO, und der HOMO/LUMO-Abstand kann kleiner als in den oben diskutierten 18e-Dienkomplexen angenommen werden^[129]. Demnach ist es plausibel, daß für die $[Cp_2ZrL_2]$ -Komplexe mit L = σ -Ligand die $1/\Delta E$ -Beiträge zum paramagnetischen Verschiebungsterm groß sind (vgl. 61–65 in Tabelle 10 mit 72–75 in Tabelle 11).

In den 16e-Komplexen **67**^[131] und **68**^[130] ist $\delta(^{91}Zr)$ etwa + 100. Substitution am η^3 -Allyl- oder η^4 -Butadien-Liganden führt ebenso wie die am η^5 -Cp-Liganden zu einer Entschirmung des ^{91}Zr -Kerns, wobei diese Effekte offensichtlich näherungsweise additiv sind: Die Entschirmung des Zr-Kerns beträgt pro Methylsubstituent etwa 40 bis 60 ppm. Ähnliche Effekte werden auch bei Methylsubstitution in den 18e-Komplexen der $[Cp_2Zr(dien)]$ -Reihe beobachtet^[122].

Da die Verschiebungen von Ti und Zr in Organometallverbindungen einen großen Bereich umfassen und die Signale nicht sehr breit sind, könnte die Hochfeld- ^{49}Ti - oder ^{91}Zr -NMR-Spektroskopie eine wertvolle Analysenmethode werden: Die Umwandlung eines 18e-Komplexes vom Typ $[Cp_2Zr(\eta^2-C_2H_4)_2]$ in einen 16e-Metallacyclus ist symmetrieerlaubt^[126, 127] und ließe sich aufgrund der unterschiedlichen NMR-Verschiebungen für Zr in beiden Komplextypen NMR-spektroskopisch verfolgen.

4.2. Metalle der Gruppe 8

4.2.1. Die Elemente der Eisengruppe

Die Beobachtung der magnetisch aktiven Isotope der Elemente der Eisengruppe (siehe Tabellen 1 und 5) ist auch mit den modernen NMR-Techniken schwierig. Die wenigen bisher veröffentlichten ^{57}Fe -NMR-Untersuchungen^{[24, 35, 51c, 132–137] haben aber gezeigt, daß dieser Spin-1/2-Kern eine wertvolle Sonde sein kann, unter anderem weil $\delta(^{57}Fe)$ für Organo-Fe^{II}-Komplexe häufig größer ist als für Fe⁰-Komplexe (Abb. 17). Dies kann mit dem Einfluß der Elektronendichte auf den paramagnetischen Verschiebungsterm erklärt werden, wenn auch die in Ferrocen verglichen mit den Fe⁰-Komplexen stärkere Entschirmung des ^{57}Fe -Kerns zusätzlich auf ein kleineres ΔE zurückgeführt werden könnte. Der HOMO/LUMO-Abstand (Maß für ΔE) beträgt in $[Fe(\eta^4-C_4H_6)(CO)_3]$ 2.9^[128] (Extended-Hückel(EH)-MO-Berechnungen), in $[Cp_2Fe]$ 2.7 eV (UV-Spektroskopie)^[138]. Wie bei den Komplexen $[Cp_2MX_2]$ (M = Ti, Zr) haben Methylsubstituenten am Cp-Ring des Ferrocens eine Entschirmung des Metallkerns zur Folge^[134]. Die Vielfalt der Organoeisenchemie und die verbesserten Aufnahmebedingungen^[137c] lassen eine breitere Anwendung der ^{57}Fe -NMR-Spektroskopie in Zukunft erwarten. Ähnliches ist aufgrund der ersten Messungen des ^{99}Ru -Quadrupolkerns^[139–142] für Ru-Komplexe zu erwarten, da auch in nicht symmetrischen Umgebungen vergleichsweise kleine Halbwertsbreiten gefunden wurden. Vom Spin-1/2-Kern ^{187}Os ist, außer der Messung des Standards OsO_4 ^[143], sicherlich nicht zuletzt wegen der geringen absoluten NMR-Empfindlichkeit dieses Kerns nur eine Arbeit mit chemisch relevanten Anwendungen bekannt geworden^[49]. Die Quadrupolkerne ^{101}Ru und ^{189}Os eignen sich wegen der großen Halbwertsbreiten ihrer Signale als NMR-Sonden nur wenig^[139].}

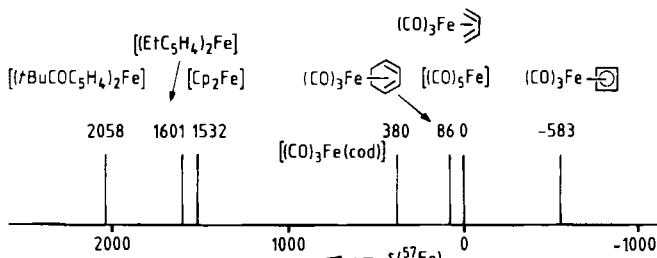


Abb. 17. ^{57}Fe -NMR-Verschiebungen von Organoeisenverbindungen, in denen Fe die formale Oxidationsstufe 2 oder 0 hat [133, 134].

4.2.2. Die Elemente der Cobaltgruppe

Von den magnetisch aktiven Isotopen der Elemente der Cobaltgruppe wurde der ^{59}Co -Quadrupolkern seit den Anfängen der NMR-Spektroskopie zur Beantwortung chemischer Fragestellungen verwendet^[5]. Obwohl Rhodium ein Reinelement ist (100% Spin-1/2-Kern ^{103}Rh), haben erst die neueren Techniken^[47b, 144] die schnelle NMR-Messung dieses unempfindlichen Kerns ermöglicht^[144–147]. Dagegen sind die beiden Ir-Isotope für aussagekräftige NMR-Untersuchungen nicht geeignet. Hochaufgelöste Metallkern-NMR-Spektren gibt es von diamagnetischen Co- und Rh-

Komplexen mit den Metallen in den Oxidationsstufen +3, +1, 0 und -1 (Co)^[133b, 148-152]. Die Verschiebungsbereiche umfassen jeweils mehr als 10 000 ppm (Abb. 18).

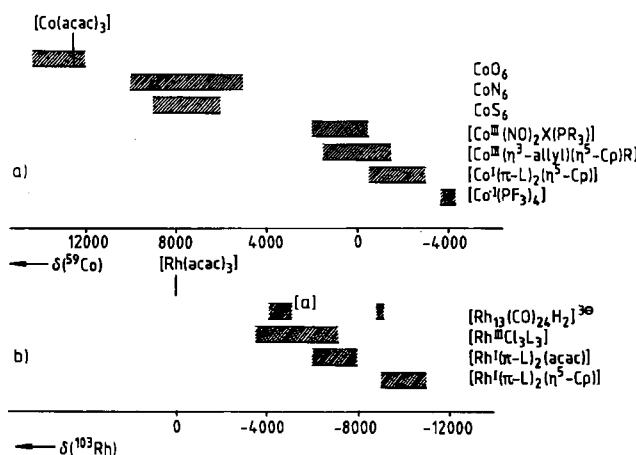


Abb. 18. M-NMR-Verschiebungen von Organometallverbindungen [5a, 18, 148, 149]: a) M = ⁵⁹Co, CoO₆, CoN₆ und CoS₆ steht für sechsfach über O, N bzw. S koordinierte Cobaltatome. b) M = ¹⁰³Rh. [a] Zentrales Rh-Atom des Clusters.

Empirisch wurde gefunden, daß die Abschirmung der Metallkerne etwa mit der Oxidationsstufe der Metallatome korreliert, wenngleich die Grenzen nicht sehr scharf sind. In oktaedrischen Co^{III}-Komplexen nimmt die Abschirmung des ⁵⁹Co-Kerns von O- über N-, S-, Se-, As- zu C-gebundenen Liganden zu^[5a]. Auch hier können die Verschiebungsbereiche zum Teil beträchtlich überlappen. δ(⁵⁹Co) von [CpCo^{III}(η³-allyl)R]-Komplexen ist mit ± 1000 ppm um den Standard [Co(CN)₆]³⁻ zentriert^[148]. Steigendes Donorvermögen von R führt zu einer verstärkten Abschirmung des ⁵⁹Co-Kerns. Von Organocobalt(I)-Komplexen mit η⁵-(Cp), η³-(Allyl) und η²-gebundenen Liganden (Alken) sowie mit CO-Liganden gibt es ausführliche ⁵⁹Co-NMR-Untersuchungen^[148-151]. Zusätzlich sind von vielen homologen Rh-Verbindungen^[18b, 28b, 147] die ¹⁰³Rh-NMR-Verschiebungen bekannt. Dies ermöglicht eine fundiertere Diskussion der Terme, die für die jeweilige Lage der Signale wesentlich sind. Zunächst sollen nur die ⁵⁹Co-NMR-Verschiebungen von Co^I-Sandwichkomplexen mit COD als einem und substituierten Cyclopentadienyl-Ringen als zweitem Liganden verglichen werden^[148]: Anellierung von aromatischen Ringen bewirkt eine Entschirmung, Methylsubstitution eine Abschirmung des Metallkerns^[148, 151] (entsprechendes findet man auch für Komplexe mit zwei (olefinischen) Liganden anstelle von COD). Beides läßt sich mit den veränderten Ladungsdichten aufgrund der -M- bzw. +I-Effekte der Substituenten erklären. Auch in [(indenyl)Rh(η²-C₂H₄)] wird der ¹⁰³Rh-Kern (um ca. 200 ppm) stärker entschirmt als in [CpRh(η²-C₂H₄)]^[153]. Cyclopentadienylbis(π-L)cobaltkomplexe mit substituierten Cyclopentadienyl-Liganden sind effektive Homogen-Katalysatoren für die Trimerisierung von Alkinen und die Cyclocotrimerisierung von Alkinen mit Nitrilen zu Pyridin-Derivaten^[154]. Für die Komplexe mit COD als π-Ligand wurde ein Zusammenhang zwischen ihrer Aktivität bzw. Regioselektivität in der Katalyse und ihrer ⁵⁹Co-NMR-Verschiebung hergestellt^[150].

Wie die ¹⁰³Rh-NMR-Verschiebungen von Rhodium(I)-Komplexen^[18b, 28b, 155] in Tabelle 12 zeigen, ist auch hier der Einfluß der Elektronendichte über den paramagnetischen Verschiebungsterm von Bedeutung. So bewirkt das steigende Donorvermögen des Liganden in der Reihe COD, PPh₃, (cyclo-C₆H₁₁)₂PCH₂CH₂P(cyclo-C₆H₁₁)₂ (DCPE) (90-92) eine verstärkte Abschirmung des ¹⁰³Rh-Kerns^[18b].

Tabelle 12. ¹⁰³Rh-NMR-Verschiebungen von 16e-Organorhodium(I)-Komplexen [18b] und [Rh(η³-allyl)₃] [28b]; Standard siehe Tabelle 7.

| Verbindung | δ(¹⁰³ Rh) | T [K] | Solvans |
|---|-----------------------|-------|---------------------------------|
| [Rh(acac)(η ² -C ₂ H ₄) ₂] 76 | -7126 | 310 | CD ₂ Cl ₂ |
| [Rh(MeCOCHCOPh)(η ² -C ₂ H ₄) ₂] 77 | -7140 | 263 | [D ₈]THF |
| [Rh(PhCH ₂ COCHCOPh)(η ² -C ₂ H ₄) ₂] 78 | -7130 | 263 | [D ₈]THF |
| [Rh(F ₃ CCOCHCOMe)(η ² -C ₂ H ₄) ₂] 79 | -7095 | 263 | [D ₈]Toluol |
| [Rh(HC(COCF ₃) ₂)(η ² -C ₂ H ₄) ₂] 80 | -7011 | 263 | [D ₈]Toluol |
| Rh(η ² -C ₂ H ₄) ₂ 81 | -7162 | 263 | CD ₂ Cl ₂ |
| [Rh(acac)(dvcb)] 82 | -6918 | 310 | CD ₂ Cl ₂ |
| [Rh(acac)(PPh ₃) ₂] 83 | -7779 | 223 | [D ₈]THF |
| [Rh(acac)(p-chinon)] 84 | -6252 | 310 | [D ₈]THF |
| [Rh(acac)(cod)] 85 | -7014 | 310 | [D ₈]Benzol |
| [RhCl(cod)] ₂ 86 | -7205 | 310 | [D ₈]Benzol |
| Rh(cod) 87 | -7445 | 310 | [D ₈]THF |
| Rh(cod) 88 | -7719 | 310 | [D ₈]THF |
| Rh(cod) 89 | -8278 | 310 | [D ₈]THF |
| [Rh(cod)(η ³ -cyclooctenyl)] 90 | -8311 | 263 | [D ₈]Toluol |
| [Rh(η ³ -allyl)(PPh ₃) ₂] 91 | -9355 | 223 | [D ₈]THF |
| [Rh(η ³ -allyl)(dcpe)] 92 | -9683 | 263 | [D ₈]THF |
| [Rh(η ³ -allyl) ₃] 93 | -8750 | 270 | [D ₈]Toluol |

In Einklang mit einem starken Einfluß der Ladungsdichte auf die ⁵⁹Co- und ¹⁰³Rh-NMR-Verschiebungen ist die normale Halogenabhängigkeit der bisher bekannten Verschiebungen für Co^{III}-, Rh^{III}- und Rh^I-Komplexe. Dies steht im Gegensatz zu der mit wachsender Ordnungszahl des Halogens erwarteten Abnahme von ΔE und dem damit verbundenen Anwachsen dieses paramagnetischen Verschiebungsterms. Die klassischen NMR-spektroskopischen Untersuchungen von oktaedrischen Co^{III}-Komplexen^[69, 156] haben jedoch gezeigt, daß auch der 1/ΔE-Term im paramagnetischen Abschirmungsterm dominieren kann. Ebenso konnte ein derartiger Zusammenhang für [CpCo(π-L)₂]-Komplexe nachgewiesen werden (Abb. 19)^[148]: Stammverbindung dieser Co^I-Komplexe ist [CpCo(η²-C₂H₄)₂]^[157], aus dem durch Verdrängung von Ethylen die übrigen CpCo^I-Derivate zugänglich sind. In [CpCo(C₂H₄)₂] ist der Co-Kern stark ent-, in [CpCo(CO)₂] stark abgeschirmt. Die Verschiebungsdifferenz von ca. 1500 ppm kann über die 1/ΔE-Abhängigkeit des paramagnetischen Verschiebungsterms verstanden werden, wobei ΔE aus quantitativen EH-MO-Berechnungen^[158] abge-

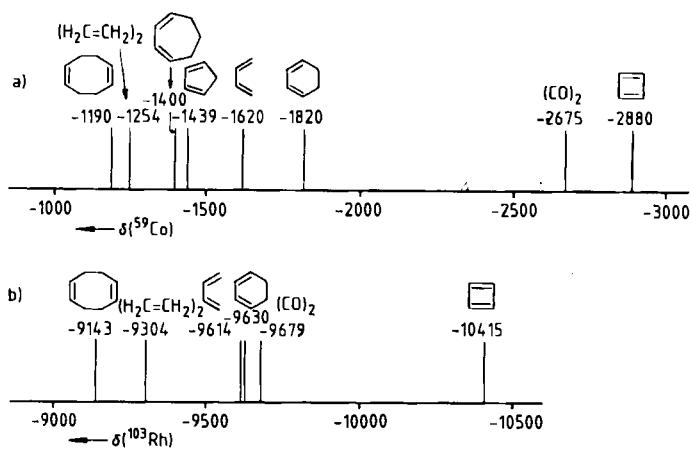


Abb. 19. Vergleich der M-NMR-Verschiebungen von $[\text{CpM}(\pi\text{-L})_2]$ -Komplexen: a) $\text{M} = {}^{59}\text{Co}$ [148, 149]. b) $\text{M} = {}^{103}\text{Rh}$ [18b, 149, 155]. Die NMR-Verschiebungen des ${}^{59}\text{Co}$ -Kerns sind auf $[\text{Co}(\text{CN})_3]^{3-}$ als externen Standard bezogen, die des ${}^{103}\text{Rh}$ -Kerns auf $[\text{Rh}(\text{acac})_3]$ unter Verwendung der Angaben in [149]. Die Halbwertsbreiten der ${}^{59}\text{Co}$ -NMR-Signale liegen zwischen 7000 und 13 000 Hz [148].

schätzte wurde^[148] (Abb. 20). In diesen Komplexen beruhen die wesentlichen Wechselwirkungen zwischen dem CpCo-Fragment und den weiteren Liganden auf der Kombination der Ligand-Orbitale ($\pi - \pi$) und ($\pi^* + \pi^*$) bzw. ($n_{CO} - n_{CO}$) und ($\pi_{CO}^* + \pi_{CO}^*$) mit den halbgefüllten 2e-Orbitalen des CpCo-Fragments. Die Kombination vom yz-Typ (2e-Orbital + ($\pi^* + \pi^*$))) ist in beiden Fällen das HOMO, die vom xz-Typ (2e-Orbital - ($\pi - \pi$)) (bzw. ($n - n$))) das

LUMO des Komplexes. Infolge der besseren Überlappung der Donor-Orbitale n_{CO} (diese sind vom σ -Typ und einpunktzentriert) mit den 2e-Orbitalen ist das LUMO im CO-Komplex energiereicher als das im Ethylen-Komplex. Da sich die HOMOs in beiden Komplexen weniger stark unterscheiden, ist der HOMO/LUMO-Abstand in $[CpCo(C_2H_4)_2]$ um 0.31 eV geringer als in $[CpCo(CO)_2]$. Dieses Ergebnis stützt die Annahme, daß die ^{59}Co -NMR-Verschiebungen von CpCo-Komplexen durch die $1/\Delta E$ -Abhängigkeit des paramagnetischen Verschiebungsterms beeinflußt, wenn nicht gar bestimmt werden. Legt man die Korrelation zwischen $\delta(^{59}Co)$ und $1/\Delta E$ zugrunde, die bei anorganischen Co^{III}-Komplexen gefunden wurde^[69, 156], so entspricht eine Abnahme von ΔE um 2 cm^{-1} einer Verschiebung zu höheren Frequenzen um ca. 1 ppm. Aus dem Unterschied in der Verschiebung für $[CpCo(C_2H_4)_2]$ und $[CpCo(CO)_2]$ von 1448 ppm ergibt sich damit eine Änderung von ΔE um 0.35 eV, was überraschend gut mit der berechneten ΔE -Differenz von 0.31 eV^[148] übereinstimmt.

Da für die ^{103}Rh -NMR-Verschiebungen der entsprechenden CpRh^1 -Komplexe qualitativ gleiche Ergebnisse erhalten werden (vgl. Abb. 19), ist anzunehmen, daß auch diese Verschiebungen durch den $1/\Delta E$ -Term und die Grenzorbitale der Komplexe bestimmt werden. Demzufolge spiegeln die Metallkern-NMR-Verschiebungen die Stärke der Wechselwirkung zwischen CpM -Fragment und Ligand wider und können daher bei vergleichbaren Komplexen als Indikator für Komplexeigenschaften dienen. Tatsächlich findet man bei strukturell verwandten Co-

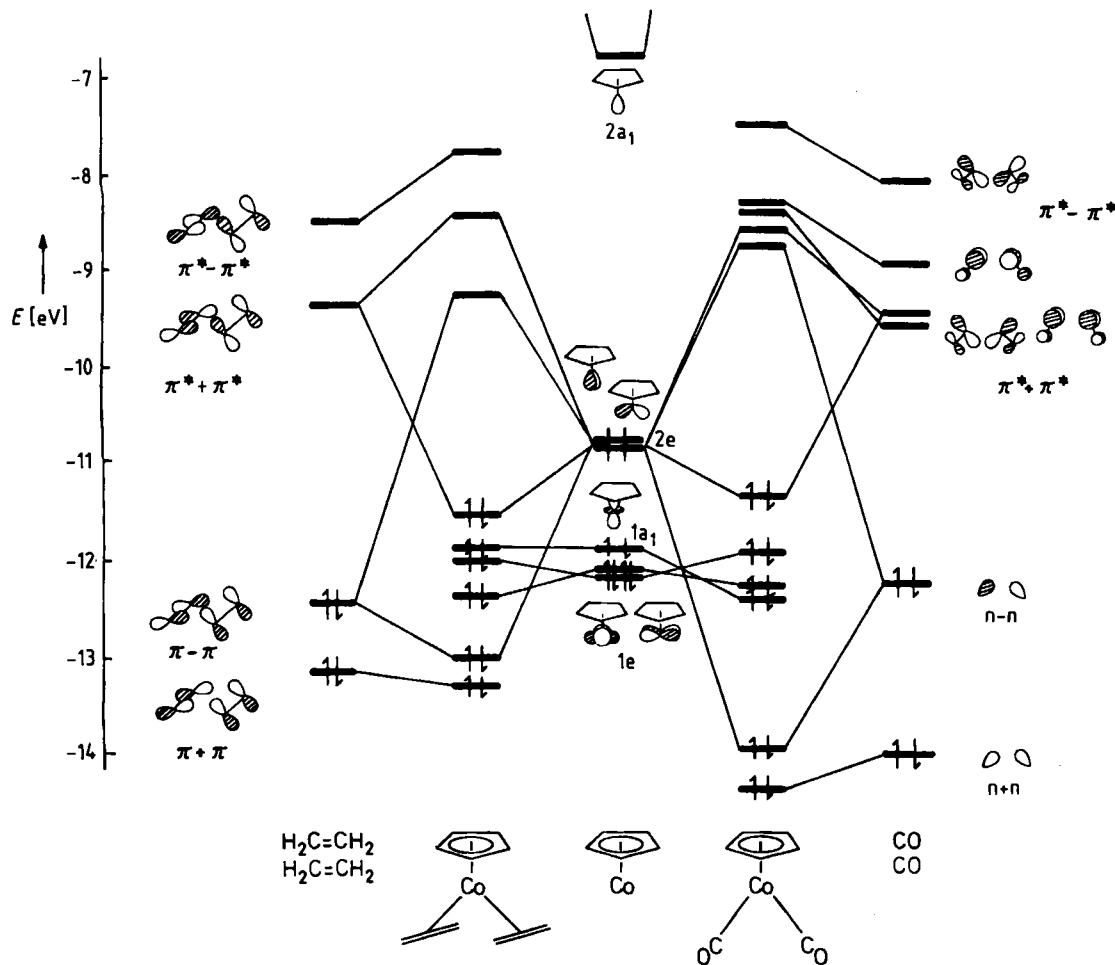


Abb. 20. Vergleichende Darstellung der Extended-Hückel-MO-Diagramme von $[\text{CpCo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ und $[\text{CpCo}(\text{CO})_3]$ [148].

Komplexen einen Zusammenhang zwischen den ^{195}Co -NMR-Verschiebungen und chemischen Eigenschaften dieser Komplexe^[148].

4.2.3. Die Elemente der Nickelgruppe

Von den Isotopen der Elemente der Nickelgruppe ist ^{195}Pt für NMR-Untersuchungen das attraktivste Isotop, und da es relativ einfach zu messen ist, sind bereits viele ^{195}Pt -NMR-Untersuchungen bekannt^[5, 159, 160]. Der Verschiebungsbereich des ^{195}Pt -Kerns umfaßt 16000 ppm^[5, 67, 159]: Allein die ^{195}Pt -NMR-Verschiebungen der $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{X}_6]^{2\ominus}$ -Salze ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) überstreichen mehr als 13000 ppm^[67, 161]. Die Halogenabhängigkeit der Verschiebungen ist normal. Die Anisotropiebeiträge zum paramagnetischen Verschiebungsterm können beträchtlich sein: Je nach Geometrie der gelösten Moleküle wurde $\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ zu 1000 bis 12000 ppm^[15, 26, 27, 162] abgeschätzt.

Über $\delta(^{195}\text{Pt})$ in Pt^0 -Verbindungen ist bislang vergleichsweise wenig bekannt^[159, 160]. Quantitative MO-Berechnungen und UV-Messungen an $[\text{PtL}_2(\text{acetylen})]$ -Komplexen zeigten, daß sich die gemessenen $\delta(^{195}\text{Pt})$ -Werte mit der $1/\Delta E$ -Abhängigkeit des paramagnetischen Verschiebungsterms erklären lassen^[163]. In Phosphanplatinkomplexen $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_n]$ ($n = 2-4$) linearer, trigonalaler und tetragonalaler Geometrie wurde die Reihenfolge der ^{195}Pt -NMR-Verschiebungen ($\delta(\text{Pt}(\text{PR}_3)_2) < \delta(\text{Pt}(\text{PR}_3)_4) < \delta(\text{Pt}(\text{PR}_3)_3)$, Tabelle I3) ebenfalls mit dem $1/\Delta E$ -Term interpretiert^[164]. Die mittlere Anregungsenergie ΔE wurde hierzu aus qualitativen MO-Diagrammen und UV-Spektren abgeschätzt.

Tabelle 13. ^{195}Pt -NMR-Verschiebungen von Pt^0 -Verbindungen und $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyl})_2]$ [15, 166]; dRPe = $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2$, Standard siehe Tabelle 7.

| Verbindung | $\delta(^{195}\text{Pt})$ | T [K] | Solvans |
|---|---------------------------|-------|-----------------------------|
| $[\text{Pt}(\text{Pr}_{\text{i}})_2] \text{94}$ | -6582 | 310 | $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ |
| $[\text{Pt}(\text{PrBu}_2)_2] \text{95}$ | -6471 | 310 | $[\text{D}_8]\text{JTHF}$ |
| $[\text{Pt}(\text{P(cyclo-C}_6\text{H}_{11})_3)_2] \text{96}$ | -6501 | 310 | $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ |
| $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3] \text{97}$ | -4517 | 310 | $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ |
| $[\text{Pt}(\text{PPPh}_3)_3] \text{98}$ | -4583 | 193 | $[\text{D}_8]\text{JTHF}$ |
| $[\text{Pt}(\text{PMes}_3)_3] \text{99}$ | -4805 | 310 | $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ |
| $[\text{Pt}(\text{cod})_2] \text{100}$ | -4625 | 263 | $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ |
| $(\text{PPPh}_3)_2\text{Pt}-\text{101}$ | -5102 | 240 | $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ |
| $(\text{dRPe})\text{Pt}-\text{R}$ R = $t\text{Bu}$ 102 | -5239 | 213 | $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ |
| $(\text{dRPe})\text{Pt}-\text{R}$ R = <i>cyclo-C</i> ₆ H ₁₁ 103 | -5230 | 213 | $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ |
| <i>trans</i> - $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyl})_2] \text{104}$ | -6192 | 278 | $[\text{D}_8]\text{JTHF}$ |
| <i>cis</i> - $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyl})_2] \text{105}$ | -5963 | 278 | $[\text{D}_8]\text{JTHF}$ |

Wie die NMR-Spektroskopie anderer Spin-1/2-Metallkerne mit einem großen Verschiebungsbereich ist auch die des ^{195}Pt -Kerns besser zum Nachweis von Isomeren in der Organometallchemie geeignet, als es ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sind (selbst ein Abstand von nur 1 ppm zwischen zwei ^{195}Pt -NMR-Signalen reicht oft für eine exakte Integration aus). Ein besonders überzeugendes Beispiel ist der Nachweis der Stereoisomere in quadratisch-planaren

Pt-Komplexen mit optisch aktiven Liganden und (pro)chiralen, π -gebundenen Olefinen^[159, 165]. Die ^{195}Pt -NMR-Spektroskopie wurde auch zur Klärung der Art der Bindung zwischen Butadien und einem L₂Pt-Fragment angewendet^[166] (siehe Abb. 21), denn Butadien kann auf mehrere Arten an ein Übergangsmetallatom koordinieren^[167]. In Abhängigkeit vom Alkylsubstituenten R im Chelatphosphan DRPE findet man bei den $[\text{Pt}(\text{dRPe})(\text{butadien})]$ -Komplexen^[168] Metallacyclopenten- und Pt(η^2 -dien)-Strukturen, deren ^{195}Pt -NMR-Verschiebungen sich um ca. 500 ppm unterscheiden^[166]. Dies entspricht dem häufig beobachteten Trend, daß bei Komplexen mit vergleichbaren Liganden die ^{195}Pt -NMR-Signale der Komplexe mit Pt in niedriger Oxidationsstufe bei kleineren Frequenzen zu finden sind. Die Verschiebungsbereiche für Komplexe mit Pt in unterschiedlichen Oxidationsstufen sind jedoch nicht überlappungsfrei.

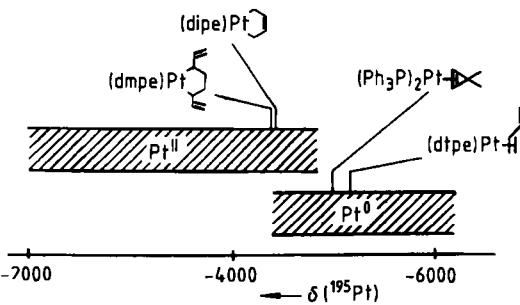


Abb. 21. ^{195}Pt -NMR-Verschiebungen von Bis(phosphan)platin(0)- und -platin(II)-komplexen [166] relativ zu $[\text{PtCl}_6]^{2\ominus}$ als externem Standard. DMPE = $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$, DIPE = $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2$, DTPE = $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$.

Bei der Strukturaufklärung von Clustern mit vielen, chemisch nicht äquivalenten Spin-1/2-Metallkernen ist die NMR-Spektroskopie von Metallkernen der von schon länger routinemäßig gemessenen Kernen (^1H , ^{13}C , ^{31}P) a priori überlegen. An $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{18}]^{2\ominus}$ konnte gezeigt werden, daß ganz unterschiedliche Verschiebungen für die inneren und äußeren Pt-Atome des Clusters erhalten werden^[169]. Dank der relativ hohen Empfindlichkeit des ^{195}Pt -Kerns und der vergleichsweise großen $J(\text{Pt}, \text{Pt})$ -Werte kann mit Hilfe von zweidimensionalen NMR-Techniken wie COSY und INADEQUATE^[4], die so erfolgreich im Falle des ^{183}W -Isotops benutzt wurden^[170, 171], das Verknüpfungsmuster in Pt-Clustern ermittelt werden. Damit zeichnet sich hier ein großer Anwendungsbereich für die Metallkern-NMR-Spektroskopie ab.

Dagegen dürfte sich der ^{105}Pd -Kern wegen seiner geringen Empfindlichkeit und seines großen Quadrupolmoments für NMR-Untersuchungen von Organopalladiumkomplexen nur wenig eignen. Auch der ^{61}Ni -Kern hat ungünstige NMR-Eigenschaften, und bislang wurden nur zwei Arbeiten mit chemisch relevanten ^{61}Ni -NMR-Daten veröffentlicht^[172, 173], obwohl Organonickelkomplexe in der präparativen und mechanistischen Chemie sowie der homogenen Katalyse von großer Bedeutung sind^[174]. Die bekannten^[172, 173] und die von uns ermittelten^[175] ^{61}Ni -NMR-Verschiebungen in Komplexen mit tetraedrisch koordiniertem Ni erstrecken sich über ca. 2000 ppm (Abb. 22). Sie lassen sich ebenfalls nicht mit einfachen Ladungsdich-

teargumenten erklären, da Liganden mit hohem Acceptorvermögen zu einer Abschirmung, solche mit guten Donoreigenschaften (COD) dagegen zu einer Entschirmung des ^{61}Ni -Kerns führen. Daher sind wohl auch hier die Grenzorbitale und insbesondere die ΔE -Abhängigkeit des paramagnetischen Abschirmungsterms entscheidend für die Resonanzlage (MO-Berechnungen für solche Komplexe siehe ^[176]).

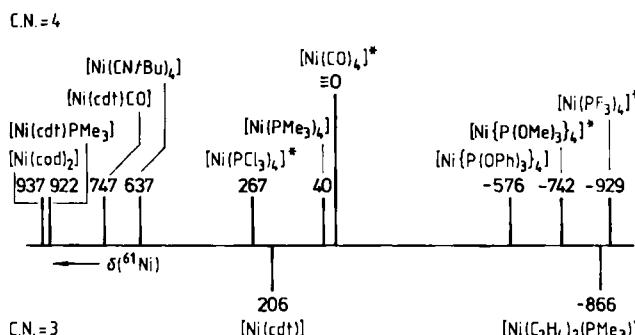


Abb. 22. ^{61}Ni -NMR-Verschiebungen von tetraedrischen (nach oben) und trigonal-planaren Ni^0 -Komplexen (nach unten) bei einer Meßfrequenz von 35.76 MHz [175]; Lit. [173] für die mit Sternchen versehenen Komplexe. CDT = all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien.

Es scheint wert festzuhalten, daß sich für eine Reihe von tetraedrischen $[\text{NiL}_4]$ -Komplexen die stärkere Ni-L-Bindung in einer erhöhten Abschirmung des ^{61}Ni -Kerns widerspiegelt: Beispielsweise können aus $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ oder $[\text{Ni}(\text{CN}/\text{Bu})_4]$ die $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_4]$ -Komplexe durch Liganden-austausch dargestellt werden, und die Ähnlichkeit der ^{61}Ni -NMR-Verschiebungen von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4]$ stimmt mit dem Befund überein, daß beim Mischen beider Komplexe bevorzugt die Komplexe $[\text{Ni}(\text{CO})_n(\text{PR}_3)_{4-n}]$ gebildet werden^[174]. Bevor jedoch eine Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung des ^{61}Ni -Kerns und der Ni-L-Bindungsstärke in $[\text{NiL}_4]$ -Komplexen aufgestellt werden kann, sind noch weitere Untersuchungen notwendig. Die ^{61}Ni -NMR-Verschiebungen der beiden bisher bekannten trigonal-planaren Organonickelkomplexe^[175] unterscheiden sich um etwa 1000 ppm.

4.3. Metallkern-NMR-Verschiebungen in Allylübergangsmetallkomplexen

Die meisten reinen Allylübergangsmetallkomplexe wurden vor mehr als 20 Jahren synthetisiert^[177] und haben seitdem weitreichende Bedeutung sowohl für präparative Zwecke als auch bei der katalytischen Umwandlung von Olefinen erlangt^[178]. Obwohl in $[\text{M}(\text{allyl})_n]$ -Komplexen das Metall formal die Oxidationsstufe n hat, verhalten sich diese Komplexe chemisch häufig wie Metall(0)-komplexe. Die Größe der Metall-Ladung z. B. in Bis(η^3 -allyl)nickel ist Gegenstand vieler Diskussionen und Berechnungen^[179], und nicht zuletzt deshalb ist eine Klassifizierung solcher Komplexe nach ihren $\delta(M)$ -Werten von Interesse. Bisher sind von folgenden Metallkernen NMR-Verschiebungen in Allylkomplexen bekannt: ^{195}Pt ^[166], ^{59}Co ^[148], ^{103}Rh ^[28b]. Die Röntgenstrukturanalyse von Bis(η^3 -allyl)platin hat gezeigt, daß im Kristall die Allylgruppen *trans* angeordnet sind^[180]. In Lösung dagegen werden zwei Isomere beobachtet, für

die eine *trans*- bzw. *cis*-Anordnung der Allylgruppen angenommen wird^[181]. Die ^{195}Pt -NMR-Daten stützen diese Annahme, da sowohl die $\delta(^{195}\text{Pt})$ - als auch die T_1 -Werte bei der Isomere sehr unterschiedlich sind^[166]. Die ^{195}Pt -NMR-Verschiebung von Bis(η^3 -allyl)platin ist in dem Bereich zu finden, der nach den bisherigen Befunden eher für Pt⁰-Komplexe charakteristisch ist (siehe Abb. 23). Überträgt man das MO-Schema für Bis(η^3 -allyl)nickel^[176] auf die homologe Pt-Verbindung, so ergibt sich fast eine d¹⁰-Elektronenkonfiguration für das Metall, so daß die Lage der ^{195}Pt -NMR-Verschiebung von Bis(η^3 -allyl)platin wenig überrascht.

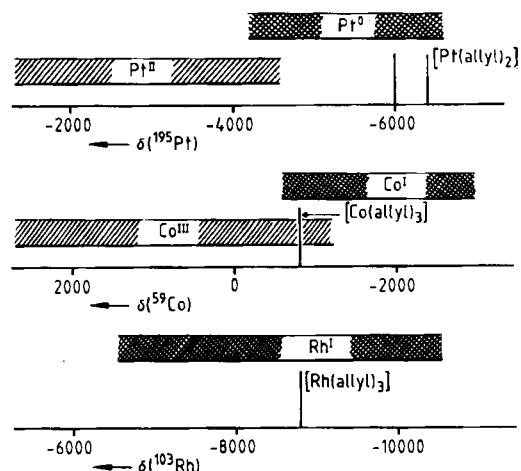


Abb. 23. M-NMR-Verschiebungen in den Allylmetallkomplexen *trans*-[Pt(η^3 -allyl)₂], *cis*-[Pt(η^3 -allyl)₂] [166], [Co(η^3 -allyl)₃] [148] und [Rh(η^3 -allyl)₃] [28b] (Standards siehe Tabelle 7). Die Verschiebungsbereiche, die für die verschiedenen Oxidationsstufen der Metalle in Organometallverbindungen charakteristisch sind, wurden schraffiert.

Ähnliche Ergebnisse erhält man für Tris(η^3 -allyl)cobalt und -rhodium, in denen die Allylgruppen trigonal-prisma-tisch (je eine η^3 -Allylgruppe in jeder der drei Rechtecksflächen des Prismas) angeordnet sind. Überraschenderweise sind die Halbwertsbreiten der ^{59}Co -NMR-Signale von [Co(η^3 -allyl)₃] und [Co(η^3 -(H₂C-C(Me)=CH₂)₃]₃ so klein, daß sich die Signale selbst bei tiefer Temperatur beobachten lassen^[148]. (Relativ zu den Kernen in den jeweiligen [CpM(η^4 -cod)]-Komplexen (M = Rh, Co) sind die in den Tris(allyl)metallkomplexen stärker abgeschirmt, wobei jedoch die Unterschiede in den Verschiebungen ähnlich sind.) Die Verschiebungen sind in den Bereichen zu finden, die eher für die Organometall(1)komplexe charakteristisch sind. Qualitative MO-Betrachtungen^[176] zeigen, daß das HOMO von [M(η^3 -allyl)₃] ein reines Ligand-Orbital ist, während die nächsten, energieärmeren, besetzten Orbitale im wesentlichen Metall-d-Orbitalcharakter haben (Abb. 24). Somit liegt die Elektronenkonfiguration von Cobalt bzw. Rhodium in den Allylkomplexen zwischen d⁶ und d¹⁰, und die Partialladungen der Metallatome sind geringer als in normalen M^{III}-Komplexen. Die stärkere Abschirmung ($\Delta\delta \approx 400$ ppm) des ^{59}Co -Kerns in [Co(η^3 -(CH₂-C(Me)=CH₂)₃]₃, das analog [Co(η^3 -allyl)₃] aufgebaut (C_{3h}-Symmetrie)^[148], aber thermisch stabiler als das letztergenannte ist, kann mit diesem qualitativen Bild dagegen nicht erklärt werden.

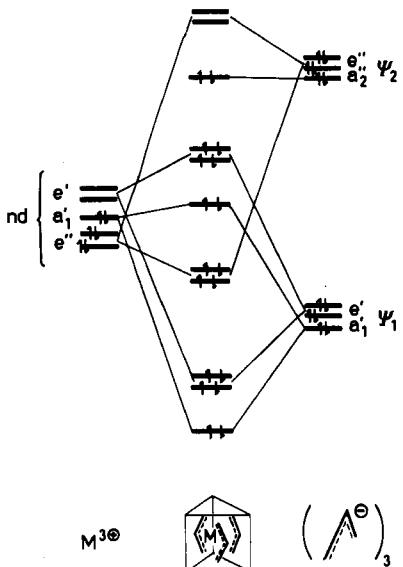


Abb. 24. Schematisches MO-Diagramm für $[M(\eta^3\text{-allyl})_3]$ -Komplexe ($M = \text{Co, Rh}$) [176].

5. Schlußbemerkungen

Die in diesem Beitrag vorgestellten Beispiele belegen, daß bei entsprechenden meßtechnischen Voraussetzungen NMR-Spektren von fast allen magnetisch aktiven Metallkernen mit vertretbarem Zeitaufwand erhalten werden können. Insbesondere bei Übergangsmetallen erstrecken sich die chemischen Verschiebungen sehr schnell über mehrere tausend ppm. Daher eignet sich die NMR-Spektroskopie vor allem von Spin-1/2-Metallkernen und mit gewissen Einschränkungen auch von Quadrupol-Metallkernen sehr gut zur Beantwortung von Fragen aus der Komplexchemie. Da sich die Metallatome oft im oder nahe am Molekülzentrum befinden, sind aus der hochauflösenden Metallkern-NMR-Spektroskopie vielfach Aussagen möglich, die komplementär sind zu denen, die aus der Ligandensphäre (z. B. über ^1H - oder ^{13}C -NMR-Spektroskopie) erhalten werden. Beispiele hierfür sind Fragen nach Koordinationszahl, Oxidationsstufe, Bindungsverhältnissen und Elektronenkonfiguration eines Metallatoms in einem Komplex.

Neben der Ermittlung von Nachbarschaftsverhältnissen zwischen chemisch nicht äquivalenten Metallatomen in mehrkernigen Verbindungen und Clustern verdient der Zusammenhang zwischen dem $\delta(M)$ -Wert und den Grenzorbitalen eines Komplexes Aufmerksamkeit, weil sich daraus eine Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung und den chemischen Eigenschaften der Komplexe ableiten läßt.

Wenn gleich die vorgestellten Beispiele nur schlaglichtartig den heutigen Stand der NMR-Spektroskopie von Metallkernen beleuchten konnten, so dürfte doch deutlich geworden sein, daß die Periode des bloßen Auffindens von Metallkern-NMR-Signalen vorbei ist und nunmehr mit der Metallkern-NMR-Spektroskopie eine neue, praktische und nützliche Methode für viele Gebiete der Anorganischen und Metallorganischen Chemie bereitsteht.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor G. Wilke, gilt unser besonderer Dank für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen. Den Kollegen, die teils in gemeinsamen Projekten (Professor H. Lehmkuhl) oder auch durch Überlassung von Proben zu unserer Arbeit beigetragen haben, danken wir herzlich. R. B. dankt Herrn Dr. R.-D. Reinhardt für eine Reihe von ^{195}Pt - und ^{103}Rh -NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft ist R. B. für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 4. September 1985,
veränderte Fassung am 28. Januar 1986 [A 588]

- [1] a) R. E. Wasylishen, C. A. Fyfe, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 12 (1982) 1; b) C. S. Yannoni, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 201; c) J. R. Lyerla, C. S. Yannoni, C. A. Fyfe, *ibid.* 15 (1982) 208; d) C. A. Fyfe, J. M. Thomas, J. Klinowski, G. C. Gobbi, *Angew. Chem.* 95 (1983) 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 259; e) J. Klinowski, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 16 (1984) 193; f) W. S. Veeman, *ibid.* 16 (1984) 237; g) G. Maciel, *Science (Washington DC)* 226 (1984) 282; h) E. Oldfield, R. J. Kirkpatrick, *ibid.* 227 (1985) 1537.
- [2] a) E. Gordon, P. E. Hanly, D. Shaw, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 15 (1982) 1; b) R. A. Iles, A. N. Stevens, J. R. Griffiths, *ibid.* 15 (1982) 49; c) P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.): *NMR: Basic Principles and Progress, Vol. 19*, Springer, Berlin 1981; d) A. M. Gronenborn, K. Roth, *Chem. Unserer Zeit* 16 (1982) 35; e) K. Roth: *NMR-Tomographie und -Spektroskopie in der Medizin*, Springer, Berlin 1984; f) P. Mansfield, P. G. Morris, *Adv. Magn. Reson. Suppl.* 2 (1982) 1; g) S. L. Smith, *Anal. Chem.* 57 (1985) 595; h) P. G. Morris: *NMR Imaging in Medicine and Biology*, University Press, Oxford 1984.
- [3] Die Idee der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie stammt von J. Jeener (Vortrag auf der Ampère Int. Summer School, Basko Polje, Jugoslawien 1971) und wurde in ihrer allgemeinen Bedeutung zuerst von R. R. Ernst erkannt (R. R. Ernst, *Chimia* 29 (1975) 179; W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2229). Eine interessante Darstellung der historischen Entwicklung gibt Freeman (R. Freeman, G. A. Morris, *Bull. Magn. Reson.* 1 (1979) 5).
- [4] Zusammenfassende Arbeiten zu ein- und zweidimensionalen Pulsmethoden in der hochauflösenden NMR-Spektroskopie: a) R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 350; b) C. J. Turner, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 16 (1984) 311; c) H. Günther, P. Schmitt, *Naturwissenschaften* 71 (1984) 342; Übersichtsarbeiten zur 2D-NMR-Spektroskopie: d) G. A. Morris in A. G. Marshall (Hrsg.): *Fourier, Hadamard and Hilbert Transformations in Chemistry*, Plenum, New York 1982; e) R. Freeman, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 373 (1980) 149; f) A. Bax: *Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids*, Reidel, Dordrecht 1982; g) Top. *Carbon-13 NMR Spectrosc.* 4 (1984) 197; h) K. Nagayama, *Adv. Biophys.* 14 (1981) 139; i) W. McFarlane, D. S. Rycroft, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 16 (1985) 293; j) G. A. Morris, *Magn. Reson. Chem.* 24 (1986) 371.
- [5] Neuere Übersichten über multinukleare NMR-Spektroskopie: a) R. K. Harris, B. E. Mann (Hrsg.): *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London 1978; b) C. Brevard, P. Granger: *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, Wiley, New York 1981; c) J. B. Lambert, F. G. Riddell (Hrsg.): *The Multinuclear Approach to NMR Spectroscopy*, Reidel, Dordrecht 1983; d) P. Laszlo (Hrsg.): *NMR of Newly Accessible Nuclei, Vol. 1, 2*, Academic Press, New York 1983; e) B. E. Mann, *Spectrosc. Prop. Inorg. Organomet. Compd.* 18 (1985) 1.
- [6] a) P. S. Pregosin, R. W. Kunz (Hrsg.): *NMR: Basic Principles and Progress, Vol. 16*, Springer, Berlin 1979; b) D. G. Gorenstein, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 16 (1985) 1; c) A. Pidcock, *Adv. Chem. Ser.* 196 (1982) 1.
- [7] a) G. Levy, R. L. Lichter: *Nitrogen-15 NMR Spectroscopy*, Wiley, New York 1979; b) M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 11B (1981) 2; c) G. J. Martin, M. L. Martin, J.-P. Gouesnard, *NMR: Basic Princ. Prog.* 18 (1981) 1; d) W. von Philipsborn, R. Müller, *Angew. Chem.* 98 (1986) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 383.
- [8] a) T. A. Blanka, B. J. Helmer, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* 23 (1984) 193; b) E. A. Williams, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 15 (1983) 235.
- [9] a) C. Brevard, J. P. Kintzinger in [5a] S. 107; b) I. C. P. Smith, H. H. Mantsch, *ACS Symp. Ser.* 191 (1982) 97; c) I. C. P. Smith in [5d] Vol. 2, S. 1.
- [10] a) L. J. Todd, A. R. Siedle, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 13 (1979) 87; b) A. R. Siedle, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 12 (1982) 177; c) B. Wrackmeyer, R. Köster in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Band XIII/3c*, Thieme, Stuttgart 1984.
- [11] a) J. P. Kintzinger, *NMR: Basic Princ. Prog.* 17 (1981) 1; b) in [5d] Vol. S. 79.

- [12] D. S. Gill, O. A. Gansow, F. J. Bennis, K. C. Ott, *J. Magn. Reson.* **35** (1979) 459.
- [13] a) T. C. Farrar, E. D. Becker: *Pulse and Fourier Transform NMR*, Academic Press, New York 1971; b) D. Shaw: *Fourier Transform NMR Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam 1984; c) F. W. Wehrli, T. Wirthlin: *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*, Heyden, London 1976; d) H. Günther: *NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1983; e) A. Abragam: *The Principles of Nuclear Magnetism*, University Press, Oxford 1961, S. 309–312.
- [14] J. Kronenbitter, U. Schweizer, A. Schwenk, *Z. Naturforsch. A* **35** (1980) 319.
- [15] R. Benn, H.-M. Büch, R.-D. Reinhardt, *Magn. Reson. Chem.* **23** (1985) 559.
- [16] R. L. Vold, R. R. Vold, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **12** (1978) 79.
- [17] a) M. H. Levitt, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **43** (1981) 65; b) M. H. Levitt, *ibid.* **48** (1982) 234; c) R. Freeman, S. P. Kampbell, M. H. Levitt, *ibid.* **38** (1980) 453.
- [18] a) R. Benn, J. Klein, R.-D. Reinhardt, unveröffentlicht; b) R.-D. Reinhardt, *Dissertation*, Universität Bochum 1985.
- [19] P. S. Pregosin, *Chimia* **35** (1981) 43.
- [20] J. H. Noggle, R. E. Schirmer: *The Nuclear Overhauser Effect*, Academic Press, New York 1971.
- [21] T. C. Wong, T. T. Ang, F. S. Guziec Jr., Ch. A. Moustakis, *J. Magn. Reson.* **57** (1984) 463.
- [22] F. Brady, R. W. Mattheus, M. J. Forster, D. G. Gillies, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **17** (1981) 155.
- [23] a) G. R. Hays, D. G. Gillies, L. P. Blaauw, A. D. H. Clague, *J. Magn. Reson.* **45** (1981) 102; b) R. M. Hawk, R. R. Sharp, *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 1009.
- [24] a) L. Baltzer, E. D. Becker, B. A. Averill, J. M. Hutchinson, A. O. Gansow, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2444; b) T. Nozawa, M. Hatano, M. Sato, Y. Toida, E. Bartholdi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56** (1983) 3837.
- [25] a) D. G. Gillies, L. P. Blaauw, G. R. Hays, R. Huis, A. D. H. Clague, *J. Magn. Reson.* **42** (1981) 420; b) R. Benn, H. Günther, A. Maerker, V. Menger, P. Schmitt, *Angew. Chem.* **94** (1982) 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 295.
- [26] J. Y. Lallemand, J. Soulie, J. C. Chottard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 436.
- [27] J. J. Dechter, J. Kowalewski, *J. Magn. Res.* **59** (1984) 146.
- [28] a) M. Cicivera, G. Ferguson, R. E. Lenkinski, P. Szczecinski, *J. Magn. Reson.* **46** (1982) 168; b) R. Benn, H. Brenneke, R.-D. Reinhardt, *Z. Naturforsch. B* **40** (1985) 1763; c) R. Benn, R.-D. Reinhardt, *6. Magn. Reson. Diskussionstagung* (Berlin 1984) Abstr. Pl.; d) S. M. Socol, D. W. Meek, *Inorg. Chim. Acta* **101** (1985) L45.
- [29] a) J. D. Kennedy, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **72** (1976) 1653; b) R. E. Wasylissen, R. E. Lenkinski, C. Rodger, *Can. J. Chem.* **60** (1982) 2113.
- [30] K. G. R. Pachler, P. L. Wessels, *J. Magn. Reson.* **12** (1973) 337.
- [31] Modifizierte SPT-Sequenz zur Unterdrückung unerwünschter Signale: H. J. Jakobsen, P. J. Kanya, W. S. Brey, *J. Magn. Reson.* **54** (1983) 134.
- [32] a) E. D. Baker, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 911; b) T. H. Brown, P. J. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2359; c) H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, D. S. Rycroft, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1616.
- [33] G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 760.
- [34] D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **48** (1982) 323.
- [35] a) C. Brevard, R. Schimpf, *J. Magn. Reson.* **47** (1982) 528; b) S. J. Berners Price, C. Brevard, A. Pagelot, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4278.
- [36] a) G. C. van Stein, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **226** (1982) C 27; b) G. van Koten, A. F. M. J. van der Poeg, C. Brevard, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 2878; c) G. C. van Stein, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, E. A. Klop, C. Brevard, *ibid.* **24** (1985) 1367.
- [37] C. Brevard, G. C. van Stein, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5746.
- [38] a) R. Cramer, J. B. Kline, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2519; b) J. M. Brown, B. T. Golding, J. J. Stosko, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1978**, 436; c) J. Powell, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 583.
- [39] Über eine Optimierung der INEPT- und DEPT-Sequenz für solche Problemfälle berichten K. V. Schenker, W. von Philipsborn, *J. Magn. Reson.* **61** (1985) 294.
- [40] A. Bax, Ch.-H. Niu, D. Live, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1150.
- [41] J. Schraml, *J. Magn. Reson.* **59** (1984) 515.
- [42] A. Bax, *J. Magn. Reson.* **57** (1984) 314.
- [43] D. M. Doddrell, W. Brooks, J. Field, R. M. Lynden-Bell, *J. Magn. Reson.* **59** (1984) 384.
- [44] D. A. Vidusek, M. F. Roberts, G. Bodenhausen, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5452.
- [45] Indirekte Beobachtung von ^{183}W : G. T. Andrews, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, S. O. Grim, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2353; $^1\text{H}[\text{X}]$ -Spin-Echo-Differenzspektroskopie: J. S. Cohen, C.-W. Chen, A. Bax, *J. Magn. Reson.* **59** (1984) 181; indirekte $^{31}\text{P}-^{107}\text{Ag}, [^1\text{H}]$ -NMR-Spektren: I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 145.
- [46] Auch mit der inversen INEPT-Sequenz (R. Freeman, T. H. Mareci, G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **42** (1981) 341; M. R. Bendall, D. T. Pegg, D. M. Doddrell, J. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 934) und der inversen DEPT-Sequenz (M. R. Bendall, D. T. Pegg, D. M. Doddrell, J. Field, *J. Magn. Reson.* **51** (1983) 520), die bislang vor allem zur überlappungsfreien Darstellung von Protonenmultipletten vorgeschlagen wurden, lassen sich die Verschiebungen unempfindlicher X-Kerne ermitteln.
- [47] a) Die ersten zweidimensionalen $^1\text{H}, \text{X}$ -Verschiebungskorrelationsdiagramme wurden durch Beobachtung der Protonen erhalten: A. A. Maudsley, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **50** (1977) 368; A. A. Maudsley, L. Müller, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **28** (1977) 463; b) Anwendung dieser Methode zur indirekten Messung der ^{103}Rh -Resonanz über zweidimensionale, korrelierte $^1\text{H}, [^{103}\text{Rh}]$ -Spektroskopie: R. Benn, unveröffentlicht; siehe auch [137c].
- [48] Hat der unempfindliche X-Kern eine geringe natürliche Isotopenhäufigkeit (z. B. $^{13}\text{C}, [^{57}\text{Fe}]$), so müssen für dessen indirekte Beobachtung über den FID der Protonen die intensiven ^1H -NMR-Signale derjenigen Protonen, die magnetisch inaktive X-Kerne benachbart haben, unterdrückt werden. Dies ist durch Phasencyclen (G. Bodenhausen, D. J. Ruben, *Chem. Phys. Lett.* **69** (1980) 185; A. Bax, R. H. Griffey, B. L. Hawkins, *J. Magn. Reson.* **55** (1983) 301) oder durch vorherige Protonenrauschentkopplung möglich (D. Neuhaus, J. Keeler, R. Freeman, *ibid.* **61** (1985) 553).
- [49] J. A. Cabeza, B. E. Mann, C. Brevard, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 65.
- [50] a) E. D. Becker, J. A. Foretti, T. C. Farrow, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 7784; b) J. S. Waugh, *J. Mol. Spectrosc.* **35** (1970) 298.
- [51] a) A. Schwenk, *Z. Phys.* **213** (1968) 482; b) *Phys. Lett.* **A 31** (1970) 513; c) *J. Magn. Reson.* **5** (1971) 376; d) *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **17** (1985) 69.
- [52] a) R. K. Harris: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pitman, London 1983; b) siehe auch [13e], S. 313–315.
- [53] J. M. Robert, R. E. Evilia, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3733.
- [54] E. Fukushima, S. B. W. Roeder, *J. Magn. Reson.* **33** (1979) 199.
- [55] C. H. A. Seiter, G. W. Feigenson, S. I. Chan, M.-C. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2535.
- [56] a) C. Brevard in [5c] S. 22; b) G. A. Morris, M. J. Toohey, *J. Magn. Reson.* **63** (1985) 629.
- [57] D. Canet, J. Brondeau, J. P. Marchal, B. Robien-Lherbier, *Org. Magn. Reson.* **20** (1982) 51.
- [58] S. Patt, *J. Magn. Reson.* **49** (1982) 161.
- [59] D. T. Pegg, M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **55** (1983) 51.
- [60] D. T. Pegg, M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **58** (1984) 14.
- [61] D. P. Burum, *J. Magn. Reson.* **59** (1984) 430.
- [62] M. R. Bendall, D. T. Pegg, G. M. Tyburn, C. Brevard, *J. Magn. Reson.* **55** (1983) 322.
- [63] K. M. Mackay, P. J. Watkinson, A. L. Wilkins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 133.
- [64] Für andere Polarisationstransferexperimente von Quadrupolkernen zu Spin-1/2-Kernen siehe P. L. Rinaldi, N. J. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7523; *J. Magn. Reson.* **61** (1985) 165; N. Chandrakumar, *ibid.* **60** (1984) 28.
- [65] a) T. L. Venables, W. C. Hutton, R. N. Grimmes, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4716; b) *ibid.* **106** (1984) 29; c) R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **96** (1984) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 512; d) H. Günther, D. Moskau, R. Dujardin, A. Maerker, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2251.
- [66] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **78** (1950) 689.
- [67] Übersichtsartikel zur NMR-Spektroskopie von Übergangsmetallen: R. G. Kidd, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **10A** (1980) 1; siehe auch [5]; J. J. Dechter, *Prog. Inorg. Chem.* **33** (1985) 393.
- [68] Übersichtsartikel zur NMR-Spektroskopie von Hauptgruppenmetallen: J. J. Dechter, *Prog. Inorg. Chem.* **29** (1982) 285; siehe auch [5].
- [69] J. S. Griffith, L. E. Orgel, *Trans. Faraday Soc.* **53** (1957) 601.
- [70] Zu den hierbei auftretenden Problemen siehe [5b], S. 41 f.
- [71] Siehe hierzu [5a], S. 4–8; [5b] S. 43; W. McFarlane, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **306** (1968) 185; R. K. Harris, B. J. Kimber, *J. Magn. Reson.* **17** (1975) 174; S. Brownstein, J. Bornais, *ibid.* **38** (1980) 131.
- [72] a) P. Laszlo in [5c] S. 261; b) C. Detellier in [5d] Vol. 2, S. 105; c) siehe auch [68]; d) für ^6Li und ^7Li : G. Fraenkel, H. Hsu, B. M. Su in R. O. Bach (Hrsg.): *Lithium*, Wiley, New York 1985, S. 273; e) J. F. McGarity, C. A. Ogle, Z. Brich, H.-R. Loosli, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1810.
- [73] a) O. Lutz in [5c] S. 297; siehe auch [68]; b) M. Jaber, G. Thomas-David, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, 644; c) D. F. Gaines, K. M. Coleson, D. F. Hillenbrand, *J. Magn. Reson.* **44** (1981) 84.
- [74] a) T. Drakenberg, S. Forsén in [5c] S. 309; b) K. J. Neurohr, T. Drakenberg, S. Forsén in [5d] Vol. 2, S. 231.
- [75] S. Forsén, B. Lindman, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **11A** (1981) 183.

- [76] P. Bougeard, M. Mancini, B. G. Sayer, M. J. McGlinchey, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 93.
- [77] W. J. Evans, J. H. Meadows, A. G. Kostka, G. L. Closs, *Organometallics* 4 (1985) 324.
- [78] D. Rehder, *Bull. Magn. Reson.* 4 (1982) 33.
- [79] a) B. P. Shehan, M. Kony, R. T. C. Brownlee, M. J. O'Connor, A. G. Wedd, *J. Magn. Reson.* 63 (1985) 343; R. T. C. Brownlee, M. J. O'Connor, B. P. Shehan, A. G. Wedd, *ibid.* 61 (1985) 516, zit. Lit.; b) P. Granger in [5d] Vol. 2, S. 396.
- [80] a) R. L. Keiter, D. G. Vande Velde, *J. Organomet. Chem.* 258 (1983) C34, zit. Lit.; b) P. Granger in [5d] Vol. 2, S. 402; für ^{53}Cr , ^{95}Mo , ^{97}Mo und ^{183}W : M. Minelli, J. H. Enmark, R. T. C. Brownlee, M. J. O'Connor, A. G. Wedd, *Coord. Chem. Rev.* 68 (1985) 169.
- [81] a) D. Rehder, *Magn. Reson. Rev.* 9 (1984) 125; b) G. Doyle, B. T. Heaton, E. Occhiello, *Organometallics* 4 (1985) 1224.
- [82] a) P. M. Henrichs in [5d] Vol. 2, S. 319; b) S. S. D. Brown, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, M. Murray, I. D. Salter, V. Sik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 53.
- [83] a) G. K. Kaarson, P. A. W. Dean, *Inorg. Chim. Acta* 66 (1982) 157; b) D. Köhnlein, O. Lutz, P. Ruppert, *J. Magn. Reson.* 57 (1984) 486.
- [84] a) P. D. Ellis in [5c] S. 457; b) I. M. Armitage, Y. von Boulanger in [5d] Vol. 2, S. 337; c) D. H. Live, C. L. Koijiro, D. Cowburn, J. L. Markley, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3034; d) M. H. Frey, G. Wagner, M. Vašák, O. W. Sørensen, D. Neuhaus, E. Wörgötter, J. H. R. Köggi, R. R. Ernst, K. Wüthrich, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1986) 6847.
- [85] R. G. Kidd in [5c] S. 329; siehe auch [68].
- [86] a) J. F. Hinton, *TrAC Trends Anal. Chem. Pers. Ed.* 1 (1981/1982) 288; b) J. F. Hinton, K. R. Metz, R. W. Briggs, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 13 (1982) 211; c) J. F. Hinton, K. R. Metz in [5d] Vol. 2, S. 367.
- [87] a) R. K. Harris in [5c] S. 343; b) siehe auch [68]; c) B. Coleman in [5d] Vol. 2, S. 197.
- [88] a) R. Hani, R. A. Geanangel, *Coord. Chem. Rev.* 44 (1982) 229; b) M. Pereyre, J. P. Quintard, A. Rahm, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 29; c) B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 16 (1985) 73.
- [89] R. G. Kidd in [5c] S. 379; siehe auch [68].
- [90] K. Morgan, B. G. Sayer, G. J. Schrobilgen, *J. Magn. Reson.* 52 (1983) 139.
- [91] Siehe K. Ziegler, H. Lehmkuhl in: *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Band XIII/4*, Thieme, Stuttgart 1970.
- [92] R. Benn, A. Rufińska, H. Lehmkuhl, E. Jansen, C. Krüger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 779.
- [93] a) S. J. Rettig, A. Storr, B. S. Thomas, J. Trotter, *Acta Crystallogr. B30* (1974) 666; b) R. A. Forster, K. Prout, *ibid.* B30 (1974) 2312; c) Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, M. Kakudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 3397.
- [94] M. R. P. van Vliet, B. Buysingh, G. van Koten, K. Vrieze, B. Kojie-Prodic, A. L. Spek, *Organometallics* 4 (1985) 1701; zur Interpretation der NMR-spektroskopischen Daten siehe auch [95].
- [95] R. Benn, A. Rufińska, E. Janssen, H. Lehmkuhl, *Organometallics* 5 (1986) 825.
- [96] a) R. Benn, A. Rufińska, E. Janssen, H. Lehmkuhl, unveröffentlicht; b) zu neueren ^{27}Al -NMR-Daten von Organoaluminiumverbindungen siehe auch: H. H. Karsch, A. Appelt, F. H. Köhler, G. Müller, *Organometallics* 4 (1985) 231; V. V. Gavrilenko, M. I. Vinnikova, V. A. Antonovich, L. I. Zakharkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1982, 2367; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* 1982, 2084.
- [97] a) R. Köster in: *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Band XIII/3A*, Thieme, Stuttgart 1982, S. 602; b) R. Köster, J. Serwatowski, XIV Pol. GDR Colloq. Organomet. Chem. (Stara Wieś, Polen 1984) Abstracts S. 13.
- [98] H. Sato, R. Taro, H. Higashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42 (1969) 1588.
- [99] a) E. G. Hoffmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 629 (1960) 104; b) O. T. Beachley, K. C. Racette, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2110.
- [100] T. Mole, E. A. Jeffery: *Organoaluminium Compounds*, Elsevier, Amsterdam 1972, S. 218.
- [101] K. H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 349 (1967) 33.
- [102] a) D. C. Bradley, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 15 (1972) 266; b) O. Kříž, B. Čášenský, A. Lyčka, J. Fusek, S. Hefmánek, *J. Magn. Reson.* 60 (1984) 375.
- [103] K. Nützel in: *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Band XIII/2a*, Thieme, Stuttgart 1973.
- [104] R. Benn, H. Lehmkuhl, K. Mehler, A. Rufińska, *Angew. Chem.* 96 (1984) 521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 534.
- [105] H. Lehmkuhl, K. Mehler, R. Benn, A. Rufińska, C. Krüger, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1054.
- [106] E. C. Ashby, *Q. Rev. Chem. Soc.* 21 (1967) 59.
- [107] F. Schröder, L.-H. Spandau, *Naturwissenschaften* 53 (1966) 360.
- [108] D. F. Evans, G. V. Fazakerley, *J. Chem. Soc. A* 1971, 184.
- [109] Darstellung von 35, 41, 47: C.-P. Morley, P. Jutzi, unveröffentlicht.
- [110] Siehe hierzu zit. Lit. in [104] und [105].
- [111] M. Schlosser, M. Stähle, *Angew. Chem.* 92 (1980) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 487.
- [112] T. Clark, C. Rhode, P. von R. Schleyer, *Organometallics* 2 (1983) 1344.
- [113] Pentakoordinierte Organomagnesiumverbindungen: a) M. Vallino, *J. Organomet. Chem.* 20 (1969) 1; b) Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, K. Mashima, H. Yasuda, A. Nakamura, *Chem. Lett.* 1982, 1277; c) H. Lehmkuhl, K. Mehler, R. Benn, A. Rufińska, G. Schroth, C. Krüger, *Chem. Ber.* 117 (1984) 389.
- [114] a) R. Benn, H. Lehmkuhl, K. Mehler, A. Rufińska, *J. Organomet. Chem.* 293 (1985) 1; b) z.B. $\text{Et}_2\text{Mg} : \delta(\text{C}_\alpha) = -2.12$, $\delta(\text{C}_\beta) = 14.26$ und $\text{Cp}_2\text{Mg} : \delta(\text{Cp}) = 105.80$ mit $\text{EtMgCp} : \delta(\text{C}_\alpha) = -1.36$, $\delta(\text{C}_\beta) = 14.26$, $\delta(\text{Cp}) = 104.30$ (100.6 MHz, $T = 310$ K, $[\text{D}_6]\text{THF}$ ($\delta_{\text{C}_\alpha} = 67.40$)).
- [115] R. G. Kidd, R. W. Matthews, H. G. Spinney, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6686.
- [116] N. Hao, B. G. Sayer, G. Dénès, D. G. Bickley, C. Detellier, M. J. McGlinchey, *J. Magn. Reson.* 50 (1982) 50.
- [117] P. G. Gassman, W. H. Campbell, D. W. Macomber, *Organometallics* 3 (1984) 385.
- [118] A. Dormond, M. Fauconet, J. C. Leblanc, C. Moise, *Polyhedron* 3 (1984) 897.
- [119] M. J. McGlinchey, D. G. Bickley, *Polyhedron* 4 (1985) 1147.
- [120] B. G. Sayer, N. Hao, G. Dénès, D. G. Bickley, M. J. McGlinchey, *Inorg. Chim. Acta* 48 (1981) 53.
- [121] B. G. Sayer, J. I. A. Thompson, N. Hao, T. Birchall, D. R. Eaton, M. J. McGlinchey, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3748.
- [122] a) R. Benn, A. Rufińska, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) C51; b) unveröffentlicht.
- [123] P. Bougeard, J. J. McCullough, B. G. Sayer, M. J. McGlinchey, *Inorg. Chim. Acta* 89 (1984) 133.
- [124] Vgl. a) C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf, K. Engel, *Organometallics* 4 (1985) 215; b) G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 1.
- [125] a) G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6344; b) R. Benn, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) 71; c) H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics* 1 (1982) 388.
- [126] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1729.
- [127] T. A. Albright, *Tetrahedron* 38 (1982) 1339.
- [128] K. Tatsumi, H. Yasuda, A. Nakamura, *Isr. J. Chem.* 23 (1983) 145.
- [129] M. R. M. Bruce, A. Kenter, D. R. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 639.
- [130] G. Erker, K. Berg, R. Benn, G. Schroth, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1383.
- [131] G. Wilke, *Fundam. Res. Homogeneous Catal.* 3 (1979) 1.
- [132] A. A. Koridze, P. V. Petrovskii, S. P. Gubin, E. I. Fedin, *J. Organomet. Chem.* 93 (1975) C26.
- [133] a) T. Jenny, W. von Philipsborn, J. Kronenbitter, A. Schwenk, *J. Organomet. Chem.* 205 (1981) 211; b) W. von Philipsborn, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 513.
- [134] a) E. Haslinger, W. Robien, K. Schlögl, W. Weissensteiner, *J. Organomet. Chem.* 218 (1981) C11; b) E. Haslinger, K. Koci, W. Robien, K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* 114 (1983) 495.
- [135] A. A. Koridze, N. M. Astakhava, P. V. Petrovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1982, 956, 957.
- [136] T. Nozawa, M. Sato, M. Hatano, N. Kobayashi, T. Osa, *Chem. Lett.* 1983, 1289.
- [137] a) H. C. Lee, J. K. Gard, T. L. Brown, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4087; b) L. Baltzer, E. D. Becker, R. G. Tschudin, O. A. Gansow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1040; c) R. Benn, C. Brevard, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5622.
- [138] Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3603.
- [139] C. Brevard, P. Granger, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 4175.
- [140] R. W. Dykstra, A. M. Harrison, *J. Magn. Reson.* 46 (1982) 338.
- [141] C. Brevard, P. Granger, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 532.
- [142] a) P. Bernhard, L. Helm, A. Ludi, A. E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 312; b) P. J. Steel, F. Lahousse, D. Lerner, C. Marzin, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1488.
- [143] W. Sahm, A. Schwenk, *Z. Naturforsch. A* 29 (1974) 1763.
- [144] Zur Methodik siehe a) [12, 28a, 28b, 35, 37, 47b]; b) K.-D. Grüninger, A. Schwenk, B. E. Mann, *J. Magn. Reson.* 41 (1980) 354; c) B. E. Mann in [5d] Vol. 2, S. 301.
- [145] Direkte ^{103}Rh -NMR-Messungen in anorganischen Verbindungen: a) E. B. Boyar, S. D. Robinson, *Inorg. Chim. Acta* 64 (1982) L193; b) B. E. Mann, C. M. Spencer, *ibid.* 65 (1982) L57; c) *ibid.* 76 (1983) L65.
- [146] ^{103}Rh -NMR-Messungen in Clustern: a) O. A. Gansow, D. S. Gill, F. J. Bennis, J. R. Hutchison, J. L. Vidal, R. C. Schoening, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2449; b) L. Garlaschelli, A. Fumagalli, S. Martinengo, B. T. Heaton, D. O. Smith, L. Strona, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2265; c) B. T. Heaton, R. D. Pergola, L. Strona, L. Garlaschelli, U. Satorelli, J. H. Sadler, *ibid.* 1983, 173; d) S. Aime, *Inorg. Chim. Acta* 62 (1982) 51.
- [147] ^{103}Rh -NMR-Messungen in Organorhodiumverbindungen: a) M. Cocivera, G. Ferguson, F. J. Lalor, P. Szczecinski, *Organometallics* 1 (1982)

- 1139; b) A. Salzer, T. Egolf, W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 1145; c) M. Cocivera, A. J. McAlees, R. McCrindle, P. Szczeciński, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) 97; d) R. Bonnaire, D. Davoust, N. Platzer, *Org. Magn. Reson.* 22 (1984) 80; e) siehe auch [18b, 28b, 149, 155].
- [148] R. Benn, K. Cibura, P. Hofmann, K. Jonas, A. Rufińska, *Organometallics* 4 (1985) 2214.
- [149] T. Egolf, *Dissertation*, Universität Zürich 1983.
- [150] a) H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meures, R. Mynott, W. von Philipsborn, T. Egolf, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 231; b) H. Bönnemann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 248.
- [151] ^{99}Co -NMR-Daten vieler Organocobaltkomplexe: R. Benn, R. Mynott, A. Rufińska, unveröffentlicht, siehe auch [148, 150].
- [152] P. Galow, A. Sebald, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 259 (1983) 253.
- [153] Dieser Effekt kann auch mit der Beteiligung von 16e-Strukturen (η^3 -allylartig gebundener Indenyl-Ligand) erklärt werden, vgl. hierzu die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Co}(\eta^4\text{-cod})(\eta^3\text{-indenyl})]$: H. Bönnemann, W. Brijoux, *Aspects Homogeneous Catal.* 5 (1984) 94.
- [154] a) H. Yamazaki, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* 21 (1970) 431; b) *ibid.* 7 (1967) P22; c) K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 1; d) *Angew. Chem.* 96 (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 539; e) zit. Lit. in [151, 153].
- [155] E. Maurer, S. Rieker, M. Schollbach, A. Schwenk, T. Egolf, W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 26.
- [156] a) R. Freeman, G. R. Murray, R. E. Richards, *Proc. R. Soc. A* 242 (1957) 455; b) R. L. Martin, A. H. White, *Nature (London)* 223 (1969) 394; c) S. Fujiwara, F. Yajima, A. Yamasaki, *J. Magn. Reson.* 1 (1969) 203; d) R. Bramley, M. Brosron, A. M. Sargeson, C. E. Schäffer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2780.
- [157] K. Jonas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 295.
- [158] a) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1397; b) P. Hofman, M. Padmanabhan, *Organometallics* 2 (1983) 1273.
- [159] P. S. Pregosin, *Coord. Chem. Rev.* 44 (1982) 247.
- [160] Übersichten zur ^{195}Pt -NMR-Spektroskopie siehe: [5a] S. 249; [5c] S. 445f; [67]; P. S. Pregosin, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 17 (1986) 285.
- [161] J. J. Peseck, W. R. Mason, *J. Magn. Reson.* 25 (1977) 519.
- [162] D. M. Doddrell, P. F. Barron, D. E. Clegg, C. Bowie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 575.
- [163] Y. Koie, S. Shinode, Y. Saito, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 1082.
- [164] I. Georgii, B. E. Mann, B. F. Taylor, A. Musco, *Inorg. Chim. Acta* 86 (1984) L81.
- [165] P. S. Pregosin, S. N. Sze, P. Salvadori, R. Lazzaroni, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 2514.
- [166] R. Benn, R.-D. Reinhardt, A. Rufińska, *J. Organomet. Chem.* 282 (1985) 291.
- [167] Vgl. W. Mayer, G. Wilke, R. Benn, R. Goddard, C. Krüger, *Monatsh. Chem.* 116 (1985) 879.
- [168] Entsprechende Pd-Komplexe siehe: P. W. Jolly, *Angew. Chem.* 97 (1985) 279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 283.
- [169] C. Brown, B. T. Heaton, A. D. C. Towl, P. Chini, A. Fumagalli, G. Longoni, *J. Organomet. Chem.* 181 (1979) 233.
- [170] C. Brevard, R. Schimpf, G. Tourne, C. M. Tourne, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7059.
- [171] P. Domaille, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7677.
- [172] H. Schumann, H.-J. Kroth, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 768.
- [173] N. Hao, M. J. McGlinchey, B. G. Sayer, G. J. Schrobilgen, *J. Magn. Reson.* 46 (1982) 158.
- [174] P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 1, 2, Academic Press, New York 1974.
- [175] R. Benn, A. Rufińska, *Organometallics*, im Druck.
- [176] a) N. Rösch, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2656; b) T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo: *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York 1985.
- [177] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* 78 (1966) 157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 151.
- [178] G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 157.
- [179] a) Siehe hierzu [174] S. 329f; b) R. Goddard, C. Krüger, F. Mark, R. Stansfield, X.-S. Zhang, *Organometallics* 4 (1985) 285; c) G. C. Hancock, N. M. Kostić, R. F. Fenske, *ibid.* 2 (1983) 1089.
- [180] C. Krüger, M. Rubach, unveröffentlicht.
- [181] B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, R. Benn, E. G. Hoffmann, R. Mynott, G. Schroth, K. Seevogel, J. C. Sekutowski, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 425.