

Anzahl von 0.31 eingelagerten Molekülen pro  $\text{SnS}_2$  überein.

Auch die Ergebnisse von Flugzeit-Neutronenbeugungsexperimenten (am Rutherford Appleton Laboratory) an einer ausgerichteten Probe mit  $[\text{SnS}_2\{\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\}_{0.31}]$ -Einkristallen bestätigten die parallele Ausrichtung der  $[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ -Gastmoleküle. Mit den Daten aus den Neutronenbeugungsexperimenten ergab sich für die parallele Ausrichtung ein  $R$ -Wert von  $R_{\text{I(parallel)}} = 0.106$ . Werden wiederum beide Grenzausrichtungen erlaubt, so liefert die Verfeinerung pro Halbzelle 0.302(5) parallel ausgerichtete Moleküle und 0.008(5) senkrecht ausgerichtete. Verfeinerungen für eine ausschließliche senkrechte Ausrichtung lieferten keine gute Übereinstimmung mit den beobachteten Daten.

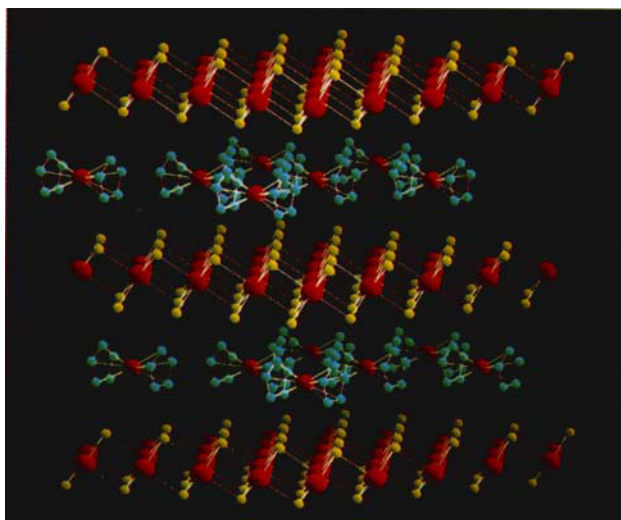


Abb. 2. Die dreidimensionale Struktur von  $[\text{SnS}_2\{\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\}_{0.31}]$ .

Abbildung 2 zeigt die Struktur, die sich aus den Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten ergibt. Beide Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, weshalb die Kohlenstoffatome der Cyclopentadienyl-Ringe große Temperaturfaktoren aufweisen. Diese tragen zu der relativ großen Fehlordnung der Cyclopentadienyl-Ringe in der  $ab$ -Ebene bei. Unsere Daten lassen jedoch eindeutig auf eine parallele Ausrichtung der Metallocen-Gastmoleküle schließen. Weiterhin haben wir Hinweise darauf, daß die Gastmoleküle in der  $ab$ -Ebene geordnet vorliegen, was durch den Abstand zwischen den  $\text{SnS}_2$ -Schichten bestätigt wird.

Eingegangen am 13. März 1991 [Z 4495]

CAS-Registry-Nummern:

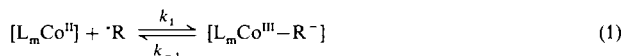
$[\text{SnS}_2\{\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\}_{0.31}]$ , 116204-11-6;  $[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ , 1277-43-6;  $\text{SnS}_2$ , 1315-01-1.

- [1] M. B. Dines, *Science* **188** (1975) 1210.
- [2] R. P. Clement, W. B. Davies, K. A. Ford, M. L. H. Green, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2754.
- [3] F. R. Gamble, A. H. Thompson, *Solid State Commun.* **27** (1978) 379.
- [4] C. A. Formstone, E. F. Fitzgerald, D. O'Hare, P. A. Cox, M. Kurmoo, J. W. Hodby, D. Lillicrap, M. Goss-Custard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 501.
- [5] S. J. Heyes, N. J. Clayden, C. M. Dobson, M. L. H. Green, P. J. Wiseman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1560.
- [6] F. A. S. Al-Alamy, A. A. Balchin, *J. Cryst. Growth* **38** (1977) 221–232.
- [7] N. F. M. Henry, H. Lipson, W. A. Wooster: *The Interpretation of X-ray Diffraction Photographs*, 2. Aufl., Macmillan, London 1960.
- [8] E. K. Davies, *CHEM-X Users Manual*, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford 1975.

## Druckunterstützte Knüpfung einer Co-C- $\sigma$ -Bindung; eine Pulsradiolyse-Untersuchung unter hohem Druck \*\*

Von Rudi van Eldik\*, Haim Cohen und Dan Meyerstein\*

Untersuchungen der Bildungskinetik kurzlebiger Komplexe mit Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen über die Reaktion aliphatischer Radikale mit Übergangsmetallkomplexen und der Homolyse der Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung sind aufgrund der Rolle dieser Prozesse in einer Vielzahl von katalytischen und biologischen Vorgängen von Interesse<sup>[1, 2]</sup>. Von besonderer Bedeutung ist die Untersuchung der Reaktionsmechanismen der Bildung und Zersetzung von Komplexen mit Cobalt-Kohlenstoff-Bindungen im Zusammenhang mit der biologischen Rolle der von Vitamin B<sub>12</sub> katalysierten Reaktionen<sup>[1a–c, e, 3]</sup>. Es überrascht daher nicht, daß die Kinetik der Reaktion einer Vielzahl von freien Radikalen mit einigen Cobaltkomplexen [ $k_1$  in Gl. (1)] untersucht wurde<sup>[4–6]</sup>. Es ist aber nicht geklärt, ob bei diesen Reaktionen ein Austauschmechanismus oder ein dissoziativer Mechanismus vorliegt<sup>[7]</sup>. Die Kinetik der Homolyse von Cobalt-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen [ $k_{-1}$  in Gl. (1)] wurde ebenfalls studiert<sup>[1e, 2, 3a, 6, 8, 9]</sup> um unter anderem die Dissoziationsenergie der Cobalt-Kohlenstoff-Bindung zu bestimmen. Es



wurde vorgeschlagen, daß diese Energie  $\Delta H^*$  ( $k_{-1}$ ) entspricht, da die Bindungsbildung der Reaktion (1) nahezu diffusionskontrolliert verläuft, d.h. nur eine geringe Aktivierungsbarriere aufweist<sup>[1e, 2, 3a, 9]</sup>. Allerdings hängt eine derartige Zuordnung von der genauen Art und Weise der Bindungsspaltung ab.

Die Anwendung hochdruckkinetischer Methoden zur Untersuchung anorganischer, metallorganischer und bioanorganischer Reaktionen hat in den letzten Jahren wesentlich dazu beigetragen, die zugrundeliegenden Mechanismen aufzuklären<sup>[10]</sup>. Mit Hilfe von Pulsradiolyseverfahren ist weiterhin möglich, die Bildung der Metall-Kohlenstoff-Bindung direkt zu untersuchen<sup>[4–6]</sup>. Wir haben beide Methoden kombiniert und Pulsradiolysemessungen unter hohem Druck (bis zu 150 MPa) durchgeführt<sup>[11]</sup>, um die Wechselwirkung von Methylradikalen mit  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{nta})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  (nta = Nitrioltriacetat) zu untersuchen, wobei  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{nta})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3)]^-$  entsteht. Dabei erhielten wir Einblicke in den

[\*] Prof. Dr. R. van Eldik  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Witten/Herdecke  
Stockumer Straße 10, W-5810 Witten

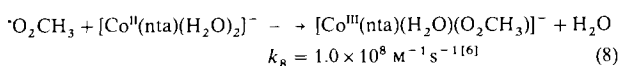
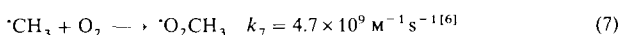
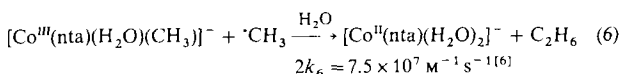
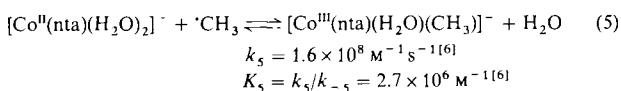
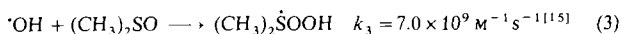
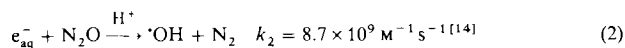
Prof. Dr. D. Meyerstein  
R. Bloch Coal Research Center and Chemistry Department  
Ben Gurion University of the Negev  
Beer-Sheva (Israel)

Prof. Dr. H. Cohen  
Nuclear Research Center Negev  
und  
R. Bloch Coal Research Center and Chemistry Department  
Ben Gurion University of the Negev  
Beer-Sheva (Israel)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutsch-Israelischen Stiftung für wissenschaftliche Forschung und Entwicklung, der Israeli Academy of Sciences, dem Planning and Granting Committee of the Council for Higher Education, der Israel Atomic Energy Commission, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Volkswagen-Stiftung gefördert. Wir danken D. Carmi, Y. Nahon und Y. Nehemia für technische Unterstützung.

Mechanismus der Bildung und der Homolyse der Cobalt-Kohlenstoff-Bindung, und wir konnten nachweisen, daß Druck die Bindungsbildung fördert.

Die Bestrahlung  $\text{N}_2\text{O}$ -gesättigter (0.011 M) Lösungen, die  $1 \times 10^{-3}$ – $5 \times 10^{-3}$  M  $\text{CoSO}_4$ ,  $6 \times 10^{-3}$  M nta, 0.1 M DMSO und  $1.2 \times 10^{-4}$  M  $\text{O}_2$  bei pH 6.5 enthalten, führt zu folgender Reaktionssequenz<sup>[6, 13]</sup>:



Unter den experimentellen Bedingungen folgt die Kinetik der Bildung von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{nta})(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{CH}_3)]^-$  dem Zeitgesetz (9)<sup>[6, 13]</sup>.  $K_5$  und  $k_{-5}$  können hiernach aus der Auftragung von  $k_{\text{obs}}^{-1}$  gegen die Konzentration von  $\text{Co}^{\text{II}}$  bei konstanter Sauerstoffkonzentration nach Gleichung (10) berechnet werden. Werden die Messungen als Funktion des Druckes

$$\frac{d[\text{Co}^{\text{III}}(\text{nta})(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{CH}_3)]^-}{dt} = \frac{k_7 k_{-5} c(\text{O}_2) c([\text{Co}^{\text{III}}(\text{nta})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3)]^-)}{k_5 c([\text{Co}^{\text{II}}(\text{nta})(\text{H}_2\text{O})_2]^-) + k_7 c(\text{O}_2)} \quad (9)$$

$$k_{\text{obs}}^{-1} = \frac{K_5 c([\text{Co}^{\text{II}}(\text{nta})(\text{H}_2\text{O})_2]^-)}{k_7 c(\text{O}_2)} + k_{-5}^{-1} \quad (10)$$

durchgeführt, ist es demnach grundsätzlich möglich, die Druckabhängigkeit von  $K_5$  und  $k_{-5}$  zu ermitteln<sup>[16]</sup>, woraus sich das Reaktionsvolumen von Reaktion (5), sowie das Aktivierungsvolumen der Bildung und der Homolyse der  $[\text{Co}^{\text{III}}-\text{CH}_3]$ -Bindung berechnen läßt.

Die experimentellen Daten sind in Abbildung 1 entsprechend Gleichung (10) dargestellt. Die Druckabhängigkeit von  $K_5$  und  $k_{-5}$  wird in Abbildung 2 gezeigt, woraus folgt, daß  $\Delta \bar{V}(K_5) = -16.4 \pm 1.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und  $\Delta \bar{V}^*(k_{-5}) = +18.6 \pm 2.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  ist. Die Kombination beider Werte

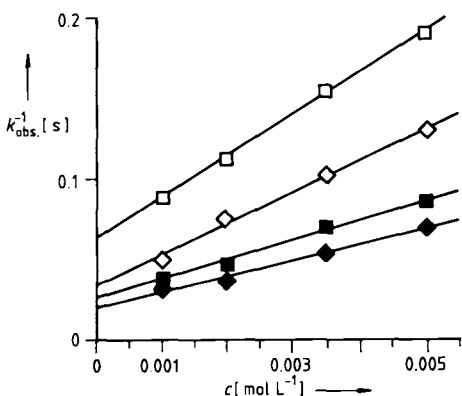


Abb. 1. Auftragung von  $k_{\text{obs}}^{-1}$  gegen die Konzentration  $c$  von  $[\text{Co}(\text{nta})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  bei verschiedenen Drücken:  $\square$   $p = 150$  MPa,  $\circ$   $p = 100$  MPa,  $\blacksquare$   $p = 50$  MPa,  $\bullet$   $p = 0.1$  MPa.

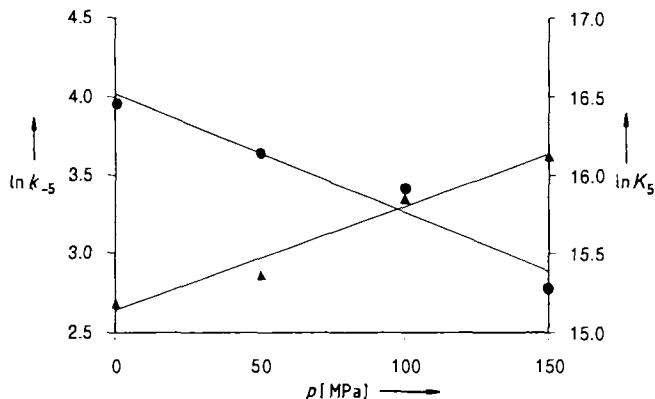


Abb. 2. Druckabhängigkeit von  $\ln k_{-5}$  ( $\bullet$ ) und  $\ln K_5$  ( $\blacksquare$ ).

führt zu  $\Delta \bar{V}^*(k_5) = +2 \pm 4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Um diesen Wert zu überprüfen, wurde die Druckabhängigkeit von  $k_5$  durch direkte Beobachtung der Bildungsgeschwindigkeit von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{nta})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3)]^-$  bei 264 nm gemessen<sup>[17]</sup>. Die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten betragen  $(1.9 \pm 0.1) \times 10^8$  und  $(1.3 \pm 0.1) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei 0.1 bzw. 150 MPa. Daraus ergibt sich  $\Delta \bar{V}^*(k_5)$  zu  $+6.0 \pm 2.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt mit dem indirekt ermittelten Wert (siehe oben) gut überein.

Die Druckabhängigkeit von Reaktion (8) wurde auf ähnliche Weise ermittelt<sup>[18]</sup>:  $k_8 = (1.00 \pm 0.12) \times 10^8$ ,  $(0.96 \pm 0.06) \times 10^8$ ,  $(0.80 \pm 0.10) \times 10^8$  und  $(0.68 \pm 0.06) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei 0.5, 50, 100 bzw. 150 MPa. Aus diesen Daten folgt  $\Delta \bar{V}^*(k_8) = +6.0 \pm 1.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , ein Wert der dem für  $k_5$  sehr nahe kommt.

Die Druckeffekte zeigen deutlich, daß Reaktion (5) durch Druck stark begünstigt wird, was der stark negative Wert für  $\Delta \bar{V}(K_5)$  belegt. Somit unterstützt Druck die Bildung der Cobalt-Kohlenstoff-Bindung. Dieser Wert weist darauf hin, daß das Produkt in einem wesentlich kompakteren Zustand vorliegt als die Reaktanten. Daraus läßt sich ableiten, daß das hydrophobe Methylradikal eine beträchtlich größere Solvatationshülle hat als das bei der Bindungsknüpfung freigesetzte Wassermolekül. Weiterhin läßt sich die Knüpfung der Cobalt-Kohlenstoff-Bindung als oxidative Addition auffassen, bei der  $\text{Co}^{\text{II}}$  zu  $\text{Co}^{\text{III}}$  oxidiert wird, was ebenfalls zu einer deutlichen Volumenabnahme führt. Die gemessenen Aktivierungsvolumina für  $k_5$ ,  $k_{-5}$  und  $k_8$  stehen allesamt in Einklang mit einem dissoziativen Reaktionsweg. Der größte Effekt wurde bei  $k_{-5}$  beobachtet. Das gemessene Aktivierungsvolumen von  $+18.6 \pm 2.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  stimmt gut mit Literaturwerten für Homolysen der Metall-Kohlenstoff-Bindung überein<sup>[12a, 19, 20]</sup>. Dieser Effekt kann teilweise der Desolvatation der aliphatischen freien Radikale zugeschrieben werden, die bei diesem Prozeß gebildet werden<sup>[19, 20]</sup>. Die ermittelten Aktivierungsvolumina für  $k_5$  und  $k_8$  ähneln sehr den bekannten Werten für Lösungsmittelaustausch- und Komplexbildungsreaktionen aquatisierter  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ionen<sup>[9, 21]</sup> und sind charakteristisch für einen dissoziativ verlaufenden Austauschmechanismus ( $\text{I}_\text{d}$ -Mechanismus). Diese Folgerung wird durch die Unempfindlichkeit des Aktivierungsvolumens gegenüber der Art des bindenden Radikals unterstrichen. Aus diesen Ergebnissen folgern wir, daß die Knüpfung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung bezüglich der Volumenänderungen einer Ligandenaustauschreaktion sehr ähnlich ist und im Falle von  $\text{Co}^{\text{II}}$  nach einem  $\text{I}_\text{d}$ -Mechanismus verläuft. Das Aufbrechen des Lösungsmittelkäfigs liefert wahrscheinlich einen weiteren Beitrag zum Aktivierungsvolumen für die Homolyse der Cobalt-Kohlenstoff-Bindung. Es ist fraglich, ob diese Reaktion als begrenzender,

dissoziativer Mechanismus betrachtet werden kann und deren Aktivierungsenthalpie der Bindungsdissoziationsenergie entspricht, wie an anderer Stelle vorgeschlagen wurde [1e, 2, 3a, 9].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die erstmalige Kombination von Pulsradiolyse- und Hochdruckmethoden es ermöglichte, einen Einblick in den Mechanismus der Knüpfung und der Homolyse der Metall-Kohlenstoff-Bindung zu gewinnen. Außerdem ist es offensichtlich, daß die Knüpfung der Cobalt-Kohlenstoff-Bindung durch Druck gefördert wird, da die Homolysereaktion ein viel größeres Aktivierungsvolumen aufweist als die Bindungsknüpfung, was dazu führt, daß das Reaktionsvolumen der Gesamtreaktion deutlich negativ ist.

Eingegangen am 29. Januar,  
in veränderter Fassung am 3. Juni 1991 [Z 4411]

CAS-Registry-Nummern:

[Co<sup>II</sup>(nta)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 34523-69-8; [Co<sup>III</sup>(nta)(H<sub>2</sub>O)(CH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, 116053-28-2; <sup>+</sup>CH<sub>3</sub>, 2229-07-4.

- [1] a) J. K. Kochi in J. K. Kochi (Hrsg.): *Free Radicals*, Vol. 1, Wiley, New York 1973, Kap. II; b) J. K. Kochi: *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic, New York 1978; c) R. A. Sheldon, J. K. Kochi: *Metal Catalysed Oxidations of Organic Compounds*, Academic, New York 1981; d) J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 238; e) *Pure Appl. Chem.* 51 (1979) 2171; f) M. D. Johnson, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 343; g) R. Schefold, *Chimia* 39 (1985) 203.
- [2] J. Halpern, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 1059.
- [3] a) R. G. Finke, D. A. Schiraldi, B. Mayer, *Coord. Chem. Rev.* 54 (1984) 1; b) N. Bresciani-Pahor, M. Foriolin, L. G. Marzilli, L. Randaccio, M. F. Summers, P. Toscano, *ibid.* 63 (1985) 1.
- [4] a) G. M. Schrauzer, M. Hashimoto, A. Maihub, *Z. Naturforsch.* B35 (1980) 588; b) J. Halpern, H. U. Blaser, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1684; c) V. E. Stel'mashok, A. L. Poznyak, *Russ. J. Inorg. Chem.* 26 (1981) 1324; d) G. Ferraudi, L. K. Patterson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 476.
- [5] a) W. A. Mulac, D. Meyerstein, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4124; b) Y. Sorek, H. Cohen, W. A. Mulac, K. H. Schmidt, D. Meyerstein, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3040; c) Y. Sorek, H. Cohen, D. Meyerstein, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 85 (1989) 1169.
- [6] a) D. Meyerstein, H. A. Schwarz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 84 (1988) 2933; b) A. Sauer, H. Cohen, D. Meyerstein, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2155.
- [7] A. Bakac, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 4319.
- [8] a) F. T. T. Ng, G. L. Rempel, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 621; b) J. Halpern, S. H. Kim, T. W. Leung, *ibid.* 106 (1984) 8317; c) M. K. Geno, J. Halpern, *ibid.* 109 (1987) 1238; d) H. B. Gjerde, J. H. Espenson, *Organometallics* 1 (1982) 435.
- [9] a) R. G. Finke, B. L. Smith, B. J. Mayer, A. A. Molinero, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3679; b) R. G. Finke, B. P. Hay, *ibid.* 23 (1984) 3043; c) B. P. Hay, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4820; d) B. P. Hay, R. G. Finke, *ibid.* 109 (1987) 8012.
- [10] a) R. van Eldik (Hrsg.): *Inorganic High Pressure Chemistry: Kinetics and Mechanisms*, Elsevier, Amsterdam 1986; b) R. van Eldik, T. Asano, W. J. le Noble, *Chem. Rev.* 89 (1989) 549; c) R. van Eldik, A. E. Merbach, *Acc. Chem. Res.*, eingereicht.
- [11] Einzelheiten des experimentellen Aufbaus sind beschrieben [10, 12]. Die Hochdruckanlage wurde modifiziert: Das Saphirfenster, durch das die Strahlung in die Zelle eindringt, wurde durch ein 10 mm dickes Stahlfenster ersetzt, in das ein 9 mm tiefes Loch mit 8 mm Durchmesser gebohrt wurde. Auf diese Weise konnte eine ausreichende Strahlungsmenge für genaue Messungen in die Zelle gelangen. Es wurde eine Xe-Hg-Bogenlampe zur Verfolgung der Reaktion bei 313 nm verwendet. Die hohe Lichtintensität dieser Lampe erhöhte das Signal/Rausch-Verhältnis der kinetischen Messungen. Alle Messungen wurden bei 17°C durchgeführt.
- [12] a) R. van Eldik, H. Cohen, A. Meshulam, D. Meyerstein, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4156; b) H. Cohen, R. van Eldik, M. Masarwa, D. Meyerstein, *Inorg. Chim. Acta* 177 (1990) 31.
- [13] A. Sauer, H. Cohen, D. Meyerstein, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4578.
- [14] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513.
- [15] D. Veitwisch, E. Janata, K. D. Asmus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1980, 146.
- [16] Entsprechend Gleichung (10) ergibt sich  $K_3/k_7 \subseteq (O_2)$  aus der Steigung der Auftragung von  $k_3/k_7$  gegen  $c(Co^{II})$ , so daß sich die Druckabhängigkeit der Steigung aus der Druckabhängigkeit von  $K_3$  und  $k_7$  ermitteln läßt. Da Reaktion (7) diffusionskontrolliert verläuft, ändert sich  $k_7$  mit dem Druck in gleicher Weise wie die Viskosität des Lösungsmittels, die für Wasser im untersuchten Bereich zu vernachlässigen ist. Demzufolge muß die Druckabhängigkeit der Steigung die Druckabhängigkeit von  $K_3$  wiedergeben.
- [17] Diese Wellenlänge liegt nahe dem Absorptionsmaximum des Produktes [6a] und ist eine Linie der verwendeten Xe-Hg-Bogenlampe. Die Lichtin-

tensität bei dieser Wellenlänge ist beträchtlich geringer als die bei 313 nm und die Fehlergrenze des Ergebnisses deshalb größer.

- [18] Zu diesem Zweck wurden N<sub>2</sub>O-gesättigte Lösungen, die  $2 \times 10^{-4}$  M CoSO<sub>4</sub>,  $4 \times 10^{-4}$  M nta, 0.1 M DMSO und  $1.2 \times 10^{-4}$  M O<sub>2</sub> bei pH 6.5 enthielten, bestrahlt. Unter diesen Bedingungen kann  $k_8$  direkt bestimmt werden.
- [19] M. J. Sisley, W. Rindermann, R. van Eldik, T. W. Swaddle, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7432.
- [20] K. Ishihara, T. W. Swaddle, *Can. J. Chem.* 64 (1986) 2168.
- [21] R. Mohr, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* 64 (1986) 2168.

## Einfluß des Lösungsmittels auf Geometrie und chemische Verschiebung; Auflösung scheinbarer experimenteller Widersprüche für H<sub>3</sub>B · NH<sub>3</sub> mit ab-initio/IGLO-Rechnungen \*\*

Von Michael Bühl, Thomas Steinke,  
Paul von Ragué Schleyer\* und Roland Boese

Die erneute Röntgenstrukturbestimmung des Adduktes H<sub>3</sub>B · NH<sub>3</sub> 1<sup>[1]</sup> bestätigte die B-N-Bindungslänge von 1.564 Å<sup>[2]</sup>, die für eine solche dative Bindung überraschend kurz ist<sup>[3]</sup>. Im Gegensatz dazu ist der durch Mikrowellenspektroskopie bestimmte B-N-Abstand in der Gasphase ( $r_0 = 1.672$  Å)<sup>[4]</sup> mehr als 0.1 Å länger, und dieser Wert wird auch durch ab-initio-Rechnungen auf verschiedenen Niveaus recht gut reproduziert<sup>[5]</sup> (vgl. unsere MP2(Full)/6-31G\*-Daten<sup>[6]</sup>, Abb. 1). Während in den Strukturen im Kristall (und ab-initio-Geometrien) substituierter Boran-Amin-Addukte<sup>[7]</sup> einige größere B-N-Abstände im Bereich zwischen 1.64 und 1.67 Å gefunden werden, empfiehlt eine 1987 erschienene Übersicht 1.58 Å als Referenzwert<sup>[8]</sup>. Die Energiehyperfläche von 1 ist jedoch recht flach. Für den B-N-Abstand im Festkörper (unter Optimierung aller übrigen Parameter) ist die Energie nur ca. 1.5 kcal mol<sup>-1</sup> höher (Abb. 1).

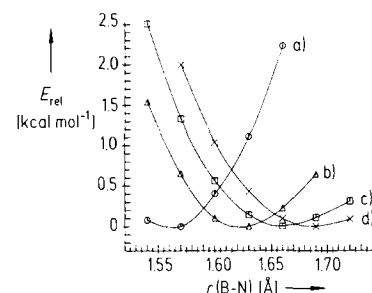


Abb. 1. Relative Energie  $E_{rel}$  von H<sub>3</sub>B · NH<sub>3</sub> als Funktion des B-N-Abstands  $r$ , mit dem 6-31G\*-Basissatz und verschiedenen Prozeduren berechnet: für das isolierte Molekül auf SCF- (d) und MP2-Niveaus (c), alle anderen Parameter optimiert; mit der SCRF-Kontinuum-Methode in den Lösungsmitteln Hexan (b) und Wasser (a), Einzelpunkt-Rechnungen für die MP2-Geometrien. Man beachte die deutliche Bindungsverkürzung in dem polaren Solvens Wasser.

Auch weicht die experimentell bestimmte chemische Verschiebung  $\delta(^{11}\text{B})$  von 1, gemessen in wäßriger Lösung<sup>[9]</sup>, stark von dem für das isolierte Molekül berechneten (IGLO<sup>[10]</sup>) Wert ab. Wie Abbildung 2 zeigt, ist die Korrela-

[\*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. M. Bühl, Dr. T. Steinke  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

Prof. Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie  
der Universität-Gesamthochschule Essen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der chemischen Industrie, der Volkswagen-Stiftung und der Convex Computer Corporation gefördert. M. B. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.