

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^{II}(nta)(H₂O)₂]⁺, 34523-69-8; [Co^{III}(nta)(H₂O)(CH₃)]⁺, 116053-28-2; ⁺CH₃, 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 $K_5/k_7 \subseteq (O_2)$ aus der Steigung der Auftragung von k_5/k_7 gegen $c(Co^{II})$, so daß sich die Druckabhängigkeit der Steigung aus der Druckabhängigkeit von K_5 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_5 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 N₂O-gesättigte Lösungen, die 2×10^{-4} M CoSO₄, 4×10^{-4} M nta, 0.1 M DMSO und 1.2×10^{-4} M O₂ 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 H₃B · NH₃ mit ab-initio/IGLO-Rechnungen **

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

Die erneute Röntgenstrukturbestimmung des Adduktes H₃B · NH₃ 1^[1] bestätigte die B-N-Bindungslänge von 1.564 Å^[2], die für eine solche dative Bindung überraschend kurz ist^[3]. Im Gegensatz dazu ist der durch Mikrowellenspektroskopie bestimmte B-N-Abstand in der Gasphase ($r_0 = 1.672$ Å)^[4] mehr als 0.1 Å länger, und dieser Wert wird auch durch ab-initio-Rechnungen auf verschiedenen Niveaus recht gut reproduziert^[5] (vgl. unsere MP2(Full)/6-31G*-Daten^[6], Abb. 1). Während in den Strukturen im Kristall (und ab-initio-Geometrien) substituierter Boran-Amin-Addukte^[7] 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^[8]. 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⁻¹ höher (Abb. 1).

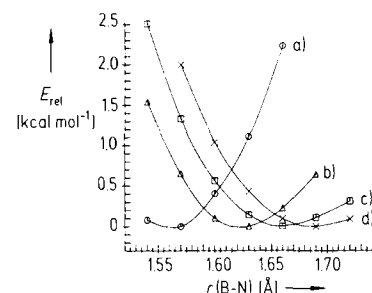


Abb. 1. Relative Energie E_{rel} von H₃B · NH₃ als Funktion des B-N-Abstands r , mit dem 6-31G*-Basissatz und verschiedenen Prozeduren berechnet: für das isolierte Molekül auf SCF- (d) und MP2-Niveaus (c), alle anderen Parameter optimiert; mit der SCRF-Kontinuum-Methode in den Lösungsmitteln Hexan (b) 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^[9], stark von dem für das isolierte Molekül berechneten (IGLO^[10]) 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.

tion zwischen gemessenen und IGLO- $\delta(^{11}\text{B})$ -Werten für eine ganze Reihe von Boran-Addukten recht zufriedenstellend (Korrelationskoeffizient 0.991, Standardabweichung $\delta = 2.0$). Für **1** weicht die mit IGLO berechnete Verschiebung (mit der MP2/6-31G*-B-N-Bindungslänge von 1.66 Å) um $\Delta\delta = 8.1$ vom gemessenen Wert in Wasser ab. Wird jedoch der im Festkörper gefundene Abstand von 1.57 Å verwendet, beträgt der IGLO-Fehler nur noch 3.3. Der gemessene $\delta(^{11}\text{B})$ -Wert kann erreicht werden, wenn man einen B-N-Abstand von ca. 1.50 Å annimmt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Abhängigkeit der berechneten (IGLO) chemischen Verschiebung $\delta(^{11}\text{B})$ in $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$ 1 von dem B-N-Abstand; kursiv: experimentell bestimmte Werte.

$r(\text{B-N}) [\text{\AA}]$	$\mu [\text{D}] [\text{a}]$	$\delta(^{11}\text{B}) [\text{b}]$
1.66 [c]	5.67	-15.7
1.63	5.73	-17.5
1.60	5.79	-19.1
1.57	5.84	-20.5
1.54	5.90	-21.8
1.51	5.93	-23.0
	5.22 [d]	-23.8 [e]

[a] Dipolmoment, berechnet auf dem HF/6-31G*/MP2/6-31G*-Niveau; man beachte, daß sich das Dipolmoment nicht sehr mit dem B-N-Abstand ändert; [b] IGLO Basis II': B, N 9s5p1d {51111, 2111, 1}, H 3s {21} (vgl. [10c]); die restlichen geometrischen Parameter wurden auf dem MP2/6-31G*-Niveau optimiert. [c] Voll optimiert. [d] Gasphase [3]. [e] [6].

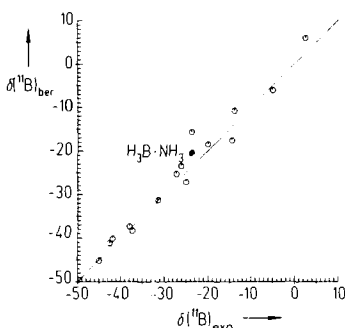


Abb. 2. Auftragung der berechneten (IGLO) gegen die experimentell bestimmten chemischen Verschiebungen $\delta(^{11}\text{B})$ von Boran-Addukten $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{L}$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PH}_3, \text{CN}^\ominus, \text{PMe}_3, \text{PH}_3^\ominus, \text{CH}_3^\ominus, \text{NC}^\ominus, \text{NCS}^\ominus, \text{NH}_3, \text{SH}^\ominus, \text{SMe}_2, \text{N}_3^\ominus, \text{OH}^\ominus, \text{NMe}_3, \text{OMe}_2^{(11)}$). Die theoretischen Werte wurden mit einer TZP-Basis (als II' bezeichnet) und völlig optimierten MP2/6-31G*-Geometrien berechnet. Ohne **1** beträgt die Standardabweichung $\delta = 2.0$ (Korrelationskoeffizient 0.991). Die ideale Steigung 1 ist gezeigt. Schwarzer Punkt: $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$ 1 unter Verwendung eines B-N-Abstandes von 1.57 Å gemäß den SCRF-Rechnungen (siehe Abb. 1).

Diese Daten lassen vermuten, daß die Geometrie von **1** (und in geringerem Maße auch die anderer Boran-Amin-Addukte) von der Umgebung abhängen kann. Wir haben diese Möglichkeit mit Self-Consistent-Reaction-Field(SCRF)-Rechnungen untersucht^[12, 13], einer modernen ab-initio-Adaption des Onsager-Kirkwood-Westheimer-Ellipsen-Hohlraummodells für Mediumeffekte^[14]. Eingeführt von Tomasi und seiner Gruppe ermöglicht die SCRF-Methode die Modellierung von Kontinuumeffekten. Simulationen können mit Parametern verschiedener Lösungsmittel ausgeführt werden; diejenigen von Hexan und Wasser wurden hier verwendet^[13], wobei aber diese Rechnungen den Effekt von Wasserstoffbrückenbindungen beim Lösungsmittel Wasser nicht berücksichtigen^[15]. Die in Abbildung 1 zusammengefaßten Ergebnisse sind recht bedeutsam. Die Optimierung des B-N-Abstandes von **1** im simulierten SCRF-Feld für Hexan führt zu einer Verkürzung der Bindungslänge auf 1.62 Å; für Wasser ist diese Verkürzung noch drastischer

(1.57 Å, Abb. 1). Da der B-N-Abstand mit steigender Polarität des Solvens abnimmt, schlagen wir vor, daß die B-N-Bindungsverkürzung durch das dipolare Feld im Kristall (analog dem dielektrischen Reaktionsfeld von Wasser) bedingt ist. Dieser Schluß wird durch weitere Befunde unterstützt. In schwächeren dipolaren Kristallfeldern voluminöserer Komplexe ist der B-N-Abstand wesentlich größer, beispielsweise 1.60 Å im $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3 \cdot [18]\text{Krone-6-Addukt}^{[16]}$. Größere B-N-Bindungslängen im Festkörper findet man auch für Addukte substituierter Borane und/oder Amine, z. B. 1.656, 1.648 und 1.616 Å für $\text{Me}_3\text{B} \cdot \text{NHMe}_2$, $\text{Me}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$ bzw. $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NMe}_3$ ^[7]. Für letzteren ist die B-N-Bindungsverkürzung im Vergleich zur Gasphase ($r_0 = 1.637 \text{ Å}^{[17]}$, MP2/6-31G*-Wert 1.645 Å) weniger ausgeprägt als für **1**.

Der gelegentlich beobachtete Einfluß des Lösungsmittels auf die chemische Verschiebung kann indirekt sein, denn Solvensmoleküle sind zu weit entfernt, um die Abschirmung des Kernes direkt zu beeinflussen^[15, 18]. Statt dessen kann das Lösungsmittel (und die elektronische Struktur) verändern, und dies beeinflußt dann die chemischen Verschiebungen. Besonders für Systeme mit flachen Energiehyperflächen können selbst extrem genaue Röntgenstrukturen irreführende Informationen über geometrische Parameter liefern, wenn diese als charakteristisch für die Gleichgewichtswerte in isolierten, ungestörten Systemen betrachtet werden.

Eingegangen am 19. März 1991 [Z 4515]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$, 13774-81-7; B, 7440-42-8; N_2 , 7727-37-9.

- [1] Kristallstrukturanalyse von **1** bei 200 K (weitere Kühlung beeinträchtigte die Kristallqualität drastisch): Zelldimensionen: $a = 5.421(5)$, $b = 4.945(4)$, $c = 5.023(6)$ Å, orthorhombisch, Raumgruppe $Pmn2_1$, $Z = 2$, 705 gemittelte Intensitäten, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, 198 unabhängige Reflexe, davon 191 beobachtet ($F_0 \geq 4\sigma(F)$), 24 Parameter, Winkelbeschränkungen bei der Verfeinerung der Wasserstoffpositionen mit gleichen isotropen und anisotropen Vernetzungsfaktoren für Bor und Stickstoff, $R = 0.0926$, $R_w = 0.0939$, maximale Restelektronendichte 0.63 e Å^{-3} . Verfeinerungen mit stärkerer Gewichtung von Reflexen größerer 2θ -Winkel führte zu keinen signifikanten Änderungen. B-N-Abstand: $1.564(6)$ Å.
- [2] Frühere Bestimmungen: a) S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 6084; b) E. W. Hudges, *ibid.* 78 (1956) 502; c) E. L. Lippert, W. N. Lipscomb, *ibid.* 80 (1958) 503.
- [3] A. Haaland, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 992.
- [4] L. R. Thorne, R. D. Suenron, F. J. Lovas, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 167.
- [5] Beispielsweise a) J. D. Dill, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3402; b) J. S. Binkley, L. R. Thorne, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 2932; c) P. Brint, B. Sangchakr, P. W. Fowler, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II* 85 (1989) 29, zit. Lit.
- [6] Standardprozeduren und -basissätze wurden verwendet, siehe beispielsweise W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986.
- [7] R. Boese, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 31 (1987) 123.
- [9] D. F. Gaines, R. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 1505.
- [10] a) W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* 19 (1980) 193; M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 1919; Übersicht siehe c) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler: *NMR, Basic Principles and Progress*, Vol. 23, Springer, Berlin 1990, S. 165; IGLO-Anwendungen auf Borverbindungen siehe d) P. von R. Schleyer, M. Bühl, U. Fleischer, W. Koch, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 886; e) M. Bühl, R. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 102 (1990) 962; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 886; f) M. Bühl, P. von R. Schleyer in G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams (Hrsg.): *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*, Wiley, New York 1991, S. 113; g) M. Bühl, P. von R. Schleyer, M. L. McKee, *Heteroatom Chem.*, im Druck.
- [11] Reihenfolge der Liganden gemäß den experimentell ermittelten chemischen Verschiebungen. Die experimentellen Daten stammen aus H. Nöth, B. Wrackmeyer: *NMR, Basic Principles and Progress*, Vol. 14, Springer, Berlin 1978; B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 20 (1988) 61; außer $\text{L} = \text{CO}$: B. F. Spielvogel, A. T. McPhail, J. A. Knight, C. G. Moreland, C. L. Gatchell, K. W. Morse, *Polyhedron* 2 (1983) 1345 und $\text{L} = \text{N}_2^\ominus$ und NCS^\ominus ; M. Thomann, H. Nöth, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] Siehe z. B. a) S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* 55 (1981) 117; b) J. L. Pascal-Ahuir, J. Tomasi, R. Bonaccorsi, *J. Comput. Chem.* 8 (1987) 778; c) J. L. Rivail, B. Terryn, D. Rinaldi, M. F. Ruiz-Lopez, *THEO-*

CHEM 120 (1985) 387; für eine kürzliche Anwendung siehe d) T. Steinke, E. Hänsele, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9107.

- [13] Tomasis SCRF-Prozedur mit sphärischen Hohlräumen um die Atome wurde in der Convex-Version von Gaussian 82 installiert (J. S. Binkley, R. A. Whiteside, K. Raghavachari, R. Seeger, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, J. A. Pople, L. Kahn, Gaussian 82, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, USA 1982). In dieser Version werden die Rechnungen auf SCF-Niveau durchgeführt. Die Kugelradien um die Atome waren 20% größer als die van-der-Waals-Radien. In den Solvensrechnungen wurden die Temperatur (298.15 K) und die folgenden physikalischen Konstanten verwendet: die Solvensdurchmesser, Dichten, thermische Ausdehnungskoeffizienten und die Dielektrizitätskonstanten aus: J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sahano: *Organic Solvents*, Vol. 2, Wiley, New York 1986.
- [14] a) L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 1486; b) J. G. Kirkwood, F. H. Westheimer, *J. Chem. Phys.* 6 (1938) 506.
- [15] Wir haben versucht, den direkten Einfluß von Solvensmolekülen durch Optimierung von $H_2B \cdot NH_3 \cdot 3 H_2O$ in C_3 -Symmetrie anzunähern (2, ein Minimum auf 6-31G*-Niveau). MP2/6-31G*-Abstände: B-N 1.614, NH...O 2.042, BH...HO 2.101 Å; IGLO $\delta(^{11}B) = -18.9$. Der IGLO-Wert für 1 unter Verwendung der Strukturparameter von 2 (d. h. 2 ohne H_2O Moleküle) ist $\delta = -18.3$. Man beachte die beträchtliche Bindungsverkürzung, die durch die Liganden hervorgerufen wird, sowie deren geringer direkter Einfluß auf $\delta(^{11}B)$: $\Delta\delta \approx 0.6$.
- [16] H. M. Colquhoun, G. Jones, J. M. Maud, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 63.
- [17] P. Cassoux, R. L. Kuczkowski, P. S. Bryan, R. C. Taylor, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 126.
- [18] Es wurde z. B. gezeigt, daß elektrische Felder nur sehr geringen Einfluß auf $\delta(^{13}C)$ gesättigter Kohlenwasserstoffe haben: K. Seidman, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3254.

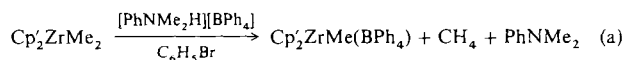
BPh₄[−] als Ligand in kationischen Zirkonium-komplexen: neuartiger Bindungsmodus und Fluktuationsprozesse

Von Andrew D. Horton* und John H. G. Frijns

Daß ein kationischer Komplex vom Typ $[Cp_2MR]^+$, $M = Ti, Zr$, die aktive Verbindung in Metallocen/Alkylaluminumoxan-Katalysatoren bei der Alkenpolymerisation ist^[1], darf als gut abgesichert gelten. Überschüssiges Alkylaluminumoxan dient vermutlich zum Teil als Lewis-acide Vorstufe für ein schwach koordinierendes Anion, d. h. auch andere Anionen sind für Einkomponentenkatalysatoren von Interesse^[2, 3]. Lewis-Base-Addukte wie $[Cp_2MR(L)][BPh_4]$ sind zwar ausführlich untersucht worden^[2], doch Versuche zur Synthese reaktiver basenfreier Komplexe führten unter Phenylmetallierung zu $[(C_5Me_5)_2Zr(C_6H_4BPh_3)]^{[3]}$. Bochmann et al. erzeugten kürzlich die Komplexe $[Cp_2MMe][BPh_4]$ bei niedriger Temperatur in Dichlormethan und konnten die Koordination von Lösungsmittelmolekülen nachweisen^[4]. Im Gegensatz dazu koordiniert das Tetraphenylborat-Anion bei den hier vorgestellten Komplexen. Wie die Alkylaluminumoxansysteme sind die Komplexe in aromatischen Lösungsmitteln löslich und katalysieren die isotaktische Polymerisation von Propen.

Versuche, $[Cp'_2ZrMe][BPh_4]$ aus aromatischen Lösungsmitteln zu isolieren, führten bisher in sterisch nicht überladenen Systemen ($Cp' = C_5H_5$)^[5] entweder zur Phenylübertragung oder bei sterischer Überladung ($Cp' = C_5Me_5$)^[3] zur Metallierung des Anions. Cyclopentadienylliganden mit mittlerem sterischem Anspruch sollten die Komplexe durch Anionenkoordination als Alternative zur sterisch anspruchsloseren C-H-Aktivierung^[6] stabilisieren, gleichzeitig aber die sterisch anspruchsvollere Phenylübertragung verhindern. Komplexe mit chiralen Liganden waren im Zusammenhang mit stereospezifischen Katalysen von Polymerisationen von

Bedeutung^[1a, 2b]. Die neuen Komplexe 1–4 wurden durch Protolyse von $[Cp'_2ZrMe_2]$ zwischen −30 und 25 °C synthetisiert [Gl. (a)] und als orange (1) oder gelbe (2–4, THInd = Tetrahydroindenyl) Niederschläge erhalten, die bei −40 °C im festen Zustand unbegrenzt stabil sind^[7]. Die Sta-



- 1: $Cp'_2 = rac-C_2H_4(Ind)_2$
 2: $Cp'_2 = rac-C_2H_4(THInd)_2$
 3: $Cp' = (Me_3C)C_5H_4$
 4: $Cp' = (Me_3Si)C_5H_4$

bilität in Brombenzol nimmt in der Reihenfolge 2 (40 h) > 1 (20 h) > 3 (90 min) > 4 (50 min) ab ($t_{1/2}$, 25 °C).

Tieftemperatur-¹H-NMR-Untersuchungen in aromatischen Lösungsmitteln zeigten, daß das Tetraphenylborat-Anion an das zentrale Zirkonium koordiniert ist. Die chemischen Verschiebungen der Protonen des koordinierten Phenylrings und der drei äquivalenten nichtkoordinierten Phenylringe von $[BPh_4]^-$ sind in Tabelle 1 denen des freien

Tabelle 1. ¹H-NMR-Verschiebungen (300 MHz) von $[BPh_4]^-$ in C_7D_8 bei −30 °C.

Cp-Ligand	$\delta(o-H)$		$\delta(m-H)$		$\delta(p-H)$	
	Ph [a]	BPh ₃	Ph [a]	BPh ₃	Ph [a]	BPh ₃
$C_2H_4(Ind)_2$ [b]	8.24 o1	7.86	6.69 m1	7.34	5.50	7.36
1	6.53 o2		4.77 m2			
$C_2H_4(THInd)_2$	8.40 o1	8.01	6.81 m1	7.43	6.07	7.23
2	7.64 o2		6.22 m2			
$(Me_3C)C_5H_4$	8.09	7.96	6.80	7.52	6.31	7.35
3						
$(Me_3Si)C_5H_4$	8.09	7.96	6.71	7.49	6.25	7.32
4						
$[HNBu_3][BPh_4]$	7.89		7.21		7.00	

[a] Koordinierter Phenylring. [b] 1 wurde in C_7D_8/C_6D_5Cl vermessen.

Anions gegenübergestellt. Die Komplexe 3 und 4 haben eine äquatoriale Symmetrieebene, was die im NMR-Spektrum äquivalenten Cyclopentadienylliganden und die drei Resonanzsignale im Verhältnis 2:2:1 für die koordinierte Phenylgruppe belegen. Die ortho-Protonen des koordinierten Phenylrings werden um $\Delta\delta \approx 0.15$ zu tieferem Feld verschoben als die der drei nichtkoordinierten Ph-Gruppen, während die Signale der meta- und para-Protonen um $\Delta\delta \approx 0.75$ bzw. 1.05 bei höherem Feld detektiert werden. Die Komplexe 1 und 2 haben ein chirales Zirkoniumzentrum und zeigen fünf Signale für den koordinierten Phenylring. Die durchschnittlichen chemischen Verschiebungen der ortho-, meta- und para-Wasserstoffatome im Tetrahydroindenylkomplex 2 ähneln denen der C_5 -symmetrischen Komplexe 3 und 4. Dies deutet auf ähnliche Wechselwirkungen zwischen den meta- und para-Kohlenstoffatomen und dem Zirkoniumatom. Die extreme Hochfeldverschiebung der Signale für H_{o2} , H_{m2} und H_p in 1 können auf den Ringstromeffekt eines Indenylsechsrings auf diesen Teil des koordinierten Phenylrings zurückgeführt werden (Abb. 1).

Die Hochfeldverschiebung der meta- und para- sowie die Tieffeldverschiebung der ortho-Wasserstoffatome sprechen entweder für eine ungewöhnliche $\eta^3(m,p)$ -Koordination des Phenylrings (Abb. 1)^[8] oder für die schnelle Äquilibration zweier Enantiomere (3, 4) oder Diastereomere (1, 2) mit $\eta^2(m,p)$ -koordinierten Phenylringen. Die Strukturen, bei de-

[*] Dr. A. D. Horton, J. H. G. Frijns
 Koninklijke/Shell-Laboratorium Amsterdam
 P.O. Box 3003, NL-1003 AA Amsterdam (Niederlande)