

# Über Kernresonanzspektren von Koordinationsverbindungen des Aluminium-Wasserstoffs

Autor(en): **Dautel, Rolf / Zeil, Werner**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **11 (1958)**

Heft 7: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738889>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Über Kernresonanzspektren von Koordinationsverbindungen des Aluminium-Wasserstoffs

VON ROLF DAUTEL und WERNER ZEIL  
(Vorgetragen von Werner ZEIL)

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
des Technischen Hochschule Karlsruhe

---

*Résumé.* — Les spectres de R.M.N. de quelques composés de coordination de l'hydrure d'aluminium ont été étudiés. On constate une nette élévation de la fréquence de résonance lorsque la force du donateur, d'une part, ou le nombre de coordination, d'autre part, augmente, ce qui indique une diminution du caractère ionique de la liaison Al-H.

Im Rahmen unserer molekülphysikalischen Untersuchungen über die Koordinationsverbindungen des Aluminium-Wasserstoffs haben wir die Kernresonanzspektren dieser Verbindungen untersucht. Bei den Koordinationsverbindungen des Aluminium-Wasserstoffs beobachtet man im allgemeinen zwei Typen: es sind dies z.B.

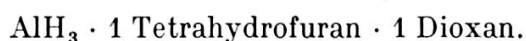
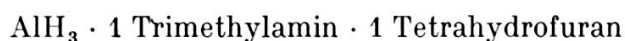
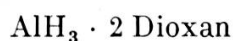
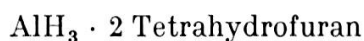
$\text{AlH}_3 \cdot 1\text{Trimethylamin}$  und

$\text{AlH}_3 \cdot 2\text{Trimethylamin}$ .

Aus valenztheoretischen Überlegungen folgt, daß der 1. Typ am Aluminiumatom eine  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung besitzt und der zweite Typ eine  $\text{sp}^2$ - $\text{pd}$ -Hybridisierung. Die uns interessierenden Protonen am Aluminium sind also einmal mit einem tetraedrisch und einmal mit einem trigonal hybridisierten Orbital gebunden. Dieser Effekt muß sich auf die Kernresonanz auswirken und muß die Möglichkeit geben, auch — im festen Zustand nicht beständige — Diaddukte nachweisen zu können. Desgleichen ist ein Einfluß auf die Elektronegativität des Aluminiumatoms mit zunehmender Ligandenzahl bzw. bei gleicher Ligandenzahl mit zunehmender Donatorstärke des Koordinationspartners in dem Sinne zu erwarten, daß die Bindung in der angeführten Richtung unpolarer wird. Wir interessierten

uns weiterhin für die Änderung der Chemical Shift der Protonen der Koordinationspartner. Die Meßergebnisse, die wir mit einem Gerät der Fa. Varian (40 MHz, 9400 G) erhalten haben, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Bei den Verbindungen mit einem Koordinationspartner liegen die Kernresonanzsignale zwischen 54 und 66 Hz. Bei den Trimethylaminverbindungen liegen dabei die Resonanzsignale um etwa 10 Hz höher als bei den Tetrahydrofuranverbindungen. Bei den Verbindungen mit zwei Koordinationspartnern liegen sie bei 75 Hz. Auf diese Art konnten wir einwandfrei im überschüssigen Koordinationspartner als Lösungsmittel die Existenz folgender Koordinationsverbindungen des Aluminium-Wasserstoffs mit der Koordinationszahl 5 festlegen:



Eine wesentliche Feststellung war, daß bei den Monoaddukten innerhalb der Fehlergrenze kein Unterschied festzustellen war in der Lage der Kernresonanzsignale der am Aluminium gebundenen Protonen im geschmolzenen Zustand und in benzolischer Lösung. Zur Feststellung, ob die Signale der Protonen am Koordinationspartner durch die Ausbildung der Koordinationsbindung verschoben werden, war es erforderlich, zuerst den Konzentrationsgang der Kernresonanzsignale von Trimethylamin, Dioxan und Tetrahydrofuran in Benzol als Lösungsmittel zu bestimmen. Unter der Annahme, daß der Konzentrationsgang im freien Molekül derselbe ist wie in der Koordinationsverbindung, konnten wir dann die durch Ausbildung der Koordinationsbindung bedingte Verschiebung der Kernresonanzsignale festlegen. Eine meßbare Verschiebung trat nur ein bei den  $\alpha$ -ständigen Protonen des Tetrahydrofurans. Und zwar beobachteten wir eine Erniedrigung der Frequenzen um etwa 10 Hz. Bei den  $\beta$ -ständigen Protonen sowie beim Trimethylamin konnten wir keine Verschiebung beobachten.

Die Unabhängigkeit der Lage der Resonanzsignale der am Aluminium gebundenen Protonen vom Lösungsmittel deuten wir so, daß lediglich der organische Teil der Koordinationsverbindung solvatisiert wird. Ob dies seine Ursache in sterischen Effekten oder im lyophoben Charakter des weitgehend polar gebundenen Wasserstoffs hat, kann im Augenblick nicht

entschieden werden. Doch neigen wir dazu, das letztere als wahrscheinlich anzusehen.

Einen Hinweis auf die von Wiberg angenommene Doppelmolekülstruktur bei den Monoaddukten konnten wir nicht erhalten, jedoch muß dabei berücksichtigt werden, daß auch Ogg beim  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  die am Aluminium gebundenen Brückenatome nicht beobachten konnte.

Die Ergebnisse lassen sich so interpretieren:

Mit zunehmender Donatorstärke bzw. mit zunehmender Zahl der Koordinationspartner steigt die Frequenz der Kernresonanzsignale der am Aluminium gebundenen Atome. Dies bedeutet, im Sinne der bisherigen Erkenntnisse, eine Abnahme der Polarität der AlH-Bindung, wie dies auch auf Grund der zunehmenden formalen negativen Ladung am Aluminiumatom zu erwarten ist. Einen vollkommen analogen Gang zeigt auch die Frequenzlage der ultraroten AlH-Valenzschwingungen, die wir ebenfalls vermessen haben.

Der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen sind wir zu Dank verpflichtet für die Genehmigung, die Messungen in ihrem Hauptlabor durchführen zu dürfen. Dem Direktor des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe, Herrn Professor Dr. phil. P. Günther, danken wir für wohlwollende Förderung und anregende Diskussionen.

---