

# Untersuchung von Bortrifluoridkomplexen mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz

Autor(en): **Diehl, P. / Gränacher, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **31 (1958)**

Heft I

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112900>

## **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.

## Untersuchung von Bortrifluoridkomplexen mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz

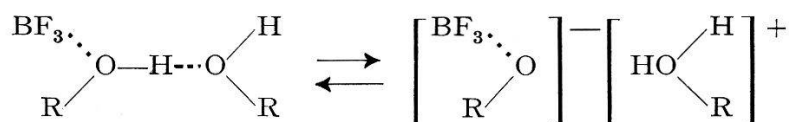
von **P. Diehl** und **J. Gränacher**

Phys. Institut der Universität Basel

(17. I. 1958)

Hochauflösende kernmagnetische Resonanz stellt ein ausgezeichnetes Hilfsmittel für die Untersuchung der Struktur und Reaktionskinetik von  $\text{BF}_3$ -Koordinationskomplexen dar<sup>1)</sup>.

Während die Existenz solcher Komplexe schon lange bekannt ist, wurden für deren Struktur verschiedene Hypothesen aufgestellt. HEIN<sup>2)</sup> schlägt das folgende Gleichgewicht vor:



GREENWOOD und MARTIN<sup>3)</sup> bestätigen diese Theorie und messen den Ionisationsgrad zu  $\sim 10\%$ .

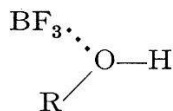
Unsere Messungen im System  $\text{BF}_3$ -Alkohol zeigen eine von der  $\text{BF}_3$ -Konzentration abhängige Verschiebung der OH-Protonenresonanzlinie. Die Verschiebung hat ein ausgeprägtes Maximum für das Konzentrationsverhältnis:



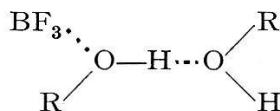
Mit den folgenden Annahmen lässt sich die erwähnte Verschiebung erklären:

1. Es existieren im behandelten System zwei verschiedene Alkohol- $\text{BF}_3$ -Komplexe:

a) das Monoalkoholat

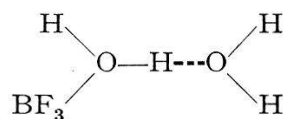


b) das Dialkoholat



2. Der Dikomplex enthält eine Wasserstoffbrücke.

Analog deutet eine Verschiebung der OH-Protonenresonanzlinie im System  $\text{H}_2\text{O}-\text{BF}_3$  auf die Existenz des Dikomplexes



hin. Durch die Untersuchung der Fluorresonanz eines flüssigen Systems  $\text{BF}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{CH}_3\text{OH}$  stellten wir fest, dass zwischen den Komplexen ein Austausch von  $\text{BF}_3$  stattfindet.

Die mittlere Verweilzeit  $\tau$  eines  $\text{BF}_3$ -Moleküls im Dialkoholatkomplex beträgt bei Zimmertemperatur

$$\tau = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ sec.}$$

Für den Monokomplex wurde bei Zimmertemperatur

$$\tau = 9 \cdot 10^{-5} \text{ sec.}$$

gemessen. Dieser markante Unterschied zeigt quantitativ die qualitativ schon bekannte Tatsache, dass die  $\text{BF}_3$ -Monokomplexe allgemein weniger stabil sind als die Dikomplexe.  $\tau$  hängt stark von der  $\text{BF}_3$ -Konzentration ab.

Die Aktivierungsenergie des die Austauschgeschwindigkeit bestimmenden Schritts beträgt:

$$E_A \sim 7 \text{ kcal./Mol}$$

Im  $F$ -Spektrum des Systems  $\text{BF}_3-\text{H}_2\text{O}$  fanden wir 4 Resonanzlinien. Diese entsprechen den kürzlich von WAMSER<sup>4)</sup> zur Aufklärung der Reaktionskinetik vorgeschlagenen Verbindungen



Das bisher chemisch nicht isolierte Molekül  $\text{HBF}(\text{OH})_3$  tritt im betrachteten System in relativ sehr geringer Konzentration auf.

Aus dem Kernresonanzspektrum folgt, dass bei hoher  $\text{BF}_3$ -Konzentration ein rascher Austausch von F zwischen den erwähnten Molekülen stattfindet.

Bei Zimmertemperatur und  $(\text{BF}_3) = 11,4 \text{ Mol/l}$  beträgt

$$\tau = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ sec.}$$

Eine ausführliche Arbeit wird später veröffentlicht. Für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sind wir Herrn Prof. Dr. P. HUBER zu grossem Dank verpflichtet. Die vorliegende Arbeit wurde durch finanziellen Beitrag des schweiz. Nationalfonds ermöglicht.

<sup>1)</sup> P. DIEHL and R. A. OGG, Jr., *Nature* 180, 1114 (1957).

<sup>2)</sup> F. HEIN, *Chemische Koordinationslehre*, Hirzelverlag Zürich, 1950, S. 310.

<sup>3)</sup> GREENWOOD and MARTIN, *Journal of Chemical Society* 75, 1427 (1953).

<sup>4)</sup> C. A. WAMSER, *Journal of American Chemical Society* 73, 409 (1951).