NOTIZEN

¹H-KMR-Untersuchungen an paramagnetischen Pyridin-KomplexenH. P. FRITZ, B. M. GOLLA, H. J. KELLER
und K. E. SCHWARZHANSAnorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen
Hochschule München(Z. Naturforsch. **22 b**, 216 [1967]; eingegangen am 24. Dezember 1966)

Nachdem in den ¹H-KMR-Spektren einer Reihe von paramagnetischen Bis(N-alkyl-salicylaldiminato)-kupfer(II)-Komplexen nur zwei intensitätsgleiche Linien für die Phenylprotonen des Salicylaldehyds beobachtet werden konnten, wurden weitere Messungen an ähnlichen Salicylaldehyd-Komplexen zur Klärung dieses Problems vorgenommen. Da die reinen Salicylaldehydmetall(II)-Komplexe nur sehr schwer in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind, wurden die gut löslichen 1:2-Addukte dieser Übergangsmetallkomplexe mit Pyridin sowie einigen Picolinen in Deuteriochloroform vermessen. Aus den beobachtbaren Kontaktverschiebungen sind Aussagen über die Stabilität und die Reaktionsfähigkeit der entstandenen Komplexe sowie über die freie Spindichte an den Kohlenstoffatomen der heterocyclischen Base sowie des Salicylaldehyd-Systems möglich.

Durch die Umsetzung von Bis(salicylaldehydato)-nickel(II) und -kobalt(II) mit überschüssigem Pyridin, α-Picolin, β-Picolin bzw. γ-Picolin können die entspre-

chenden olivgrünen bis gelben 2:1-Addukte der heterocyclischen Basen mit dem Nickel(II)-Komplex sowie die gelb-braunen Kobalt(II)-Verbindungen dargestellt werden. Die Kontaktverschiebungen in den ¹H-KMR-Spektren von CDCl₃-Lösungen der analysereinen Verbindungen, relativ zu dem internen Standard Tetramethylsilan, sind für das Nickel(II)-Derivat in Tab. 1 aufgeführt. Die Zuordnung der einzelnen Protonensignale erfolgte zunächst an Hand der beobachteten Intensitäten, aus einem Vergleich der Spektren von Komplexen mit unsubstituierten bzw. substituierten heterocyclischen Liganden und überdies aus den Veränderungen der gegenseitigen Verschiebungen im Spektrum bei der Zugabe geringer Mengen des überschüssigen Liganden. Durch den raschen Austausch zwischen komplexgebundener und überschüssiger freier Base werden nur die Verschiebungen der Pyridinprotonen verringert, wobei die Linienbreite zunächst anwächst und erst bei erheblichem Ligandenüberschuß wieder abnimmt. Allgemein ist in diesen Komplexen die Linienbreite sehr stark vom Abstand zwischen dem Metallion und dem entsprechenden Proton abhängig, so daß eine zusätzliche Sicherung der getroffenen Zuordnungen möglich ist.

Die Spektren der Kobalt(II)-Verbindungen sind vor allem durch einen erheblichen pseudo-Kontaktanteil zur gesamten Verschiebung gekennzeichnet. Eine zusammenfassende Darstellung dieser Meßergebnisse erscheint demnächst an anderer Stelle.

	Ni(salald.) ₂ · 2 Pyridin		Ni(salald.) ₂ · 2 β-Picolin		Ni(salald.) ₂ · 2 γ-Picolin	
Pyridinprotonen:	Verschiebung	Linienbreite	Verschiebung	Linienbreite	Verschiebung	Linienbreite
α	— 8650	703	— 9350	740	— 10700	648
β	— 3370	177	— 3355	182	— 3640	238
β-CH ₃			— 682	44		
γ	— 1440	51	— 1250	51		
γ-CH ₃					+ 703	81
Ringprotonen an*:						
C ₃	— 97	218	— 84	206	— 81	216
C ₄	— 2630	48	— 2460	48	— 2700	65
C ₅	— 805	43	— 746	39	— 810	43
C ₆	— 647	121	— 632	121	— 674	108

Tab. 1. Chemische Verschiebungen und Linienbreiten [in Hz]. Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu internem TMS positiv nach höheren bzw. negativ nach tieferen Feldern angegeben. Es wurden kalt gesättigte CDCl₃-Lösungen vermessen.

* C₁ trägt die Aldehydgruppe, C₂ das Sauerstoffatom.