



Doctoral Thesis

## **A nuclear magnetic resonance study of tunnelling phenomena in transition metal hydride complexes**

**Author(s):**

Wiedenbruch, Rico

**Publication Date:**

1998

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001915337> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH ex. B

Diss. ETH No. 12588

A NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE  
STUDY OF TUNNELLING PHENOMENA IN  
TRANSITION METAL HYDRIDE  
COMPLEXES

DISSERTATION

for the degree of

DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

submitted to the

EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE  
ZÜRICH

presented by

RICO WIEDENBRUCH

Dipl. Chem. ETH

born March 14, 1970

citizen of Chur GR (Switzerland)

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Richard R. Ernst, examiner  
Prof. Dr. Luigi M. Venanzi, co-examiner



Zürich, 1998

# Abstract

The present work consists of three parts. In the first part, the pressure dependence of the hydrogen-pair tunnelling frequency in  $\text{NbH}_3\text{cp}_2$  ( $\text{cp}'' = \text{C}_5\text{H}_3(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ) was measured by  $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy in solution. Increasing the pressure to 5 kbar leads to a decrease of the scalar proton-proton coupling constant by 5–8 Hz, depending on the temperature.

In the second part, the incoherent contribution to the tunnelling exchange of hydrogen pairs in  $\text{NbH}_3\text{cp}_2$  was investigated by  $^1\text{H}$ -NMR line-shape analysis and 2D  $^1\text{H}$ -NMR exchange spectroscopy. The experimental data were analysed by fitting them with simulated 1D and 2D spectra, taking into account the coherent and incoherent tunnelling contributions and nuclear cross relaxation. The dissipative exchange process shows an Arrhenius-like temperature dependence with an activation energy  $E_a = 69(2)$  kJ/mol over the temperature range 246–341 K.

Finally, the third part reports a study of the tunnelling behaviour of  $[\text{IrH}_3(\text{cp-d}_5)\text{P}(\text{Ph-d}_5)_3][\text{BF}_4]$  in solid state in the temperature range 166–233 K. The application of averaging techniques like magic angle sample spinning, multiple pulse decoupling and CRAMPS yielded high resolution  $^1\text{H}$ -NMR spectra. The coherent tunnelling contribution is not significantly temperature-dependent whereas the incoherent contribution displays a typical Arrhenius-like temperature dependence. This result may be interpreted by structural and electronical changes inside the hydride system or its neighbourhood.

# Zusammenfassung

In der letzten Dekade gewann eine neuartige Substanzklasse schnell an Bedeutung: "nicht-klassische" und "semiklassische" Übergangsmetallhydride. 1986 erkannte Kubas erstmals im Infrarotspektrum eines vermeintlichen Wolfram-Dihydrid-Komplexes seltsame Banden, welche sich nicht mit bisherigen Modellvorstellungen deckten. Diese Klasse von Metallhydriden wurde später als  $\eta^2$ -Bindungstyp bekannt. Mit Methoden der quasielastischen Neutronenstreuung konnte direkt die Tunnelfrequenz für den  $H_2$ -Rotator gemessen werden. Neben nicht-klassischen Übergangsmetallhydriden mit sehr hoher Tunnelfrequenz ( $>1$  GHz) und den bisher bekannten klassischen Hydriden konnte eine ganze Reihe von semiklassischen Verbindungen hergestellt werden, welche strukturell eine Zwischenstellung einnehmen. Diese Verbindungsklasse zeigt ganz aussergewöhnliche Eigenschaften: es treten kohärente Tunnelprozesse mit Frequenzen im Bereich von 0-2 kHz auf, welche eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen. Die Kohärenz dieser Prozesse bleibt teilweise auch bei Raumtemperatur erhalten. Neben dem kohärenten Verhalten lassen sich auch dissipative, inkohärente Prozesse erkennen, welche einer Arrhenius-Charakteristik folgen. Während der kohärente Anteil in der Sprache der Kernresonanzspektroskopie identische Effekte zeigt wie die magnetische  $J$ -Kopplung, kann der dissipative Anteil als chemischer Austauschprozess verstanden werden. Dieses "Korrespondenzprinzip" zwischen dem im Raumanteil der Wellenfunktionen auftretenden Tunnelphänomen und den im Spinanteil beschriebenen Parametern der Kernresonanz ist durch die Sym-

metrieeigenschaften für Fermionen gegeben: gemäss Pauli-Prinzip muss die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch sein, weshalb ein symmetrischer Raumanteil mit einem antisymmetrischen Spinanteil zu kombinieren ist, und umgekehrt. Für Bosonen wie  $^2\text{D}$  lassen sich keine durch Tunneling beeinflusste  $J$ -Kopplungen beobachten. Entscheidend für die Beobachtbarkeit des kohärenten Tunnelprozesses ist auch die Symmetrie der Energiehyperfläche entlang des dem Tunnelprozess zugrundeliegenden Reaktionspfades. Das symmetrische Doppelminimumpotential bleibt im Fall der Metallhydride unter allen Umständen bestehen.

Nach wie vor sind die Kenntnisse über die Natur des Tunnelverhaltens beschränkt, da sich die Hydridkomplexe vielen Messmethoden entziehen: mit Methoden der Neutronenstreuung kann die Tunnelfrequenz nur für nicht klassische Hydride bestimmt werden. Die Strukturanalyse mittels Neutronenstrahlung ist aufwendig und liefert aufgrund der hohen Fluktionalität der Hydride nur relativ ungenaue Daten. Die hochauflösende Kernresonanz in gelöster Phase ist nur für die semiklassischen Übergangsmetallhydride in einem engen Temperaturbereich geeignet. Im Bereich der Kernresonanz im Festkörper wird die spektrale Auflösung durch die extrem starken Dipol-Dipol Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Protonen im Hydridsystem stark eingeschränkt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, den bisher üblichen Analysemethoden einige Erweiterungen aus dem Bereich der Kernresonanz hinzuzufügen.

Einerseits kann der Tunnelprozess im Bereich der Kernresonanz in flüssiger Phase, wo bereits eingehende Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit durchgeführt wurden, in einer weiteren Dimension – der Druckdimension – abgetastet werden. Durch die Variation des äusseren Druckes verändert sich die Form des Reaktionspotentials, in welchem der Tunnelprozess stattfindet, und nicht, wie bei einer Temperaturvariation, lediglich die Besetzung der einzelnen Energieniveaus. Zusammenfassend zeigte sich, dass ein äusserer

statischer Druck von 5 kbar die beobachteten  $J$ -Kopplungskonstanten in  $\text{NbH}_3\text{cp}''_2$  ( $\text{cp}'' = \text{C}_5\text{H}_3(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ) um etwa 5-8 Hz reduziert.

Im weiteren wird gezeigt, wie klassische Austauschexperimente zur Lösung theorieseitig drängender Fragen beitragen können: 2D-Austauschexperimente wurden zur Analyse des dissipativen Anteils des Tunnelprozesses durchgeführt, da dessen Tieftemperaturverlauf mit den bisher verwendeten 1D-Linienformanalysen nicht ermittelt werden konnte. Als Resultat ergab sich, dass dieser Prozess im Rahmen der experimentellen Streuung ein Arrheniusverhalten zeigt, wie es für klassische Ratenprozesse üblich ist.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde im Bereich der Festkörper- $^1\text{H}$ -NMR die Auflösung durch diverse dipolare Ausmittlungsmethoden derart verbessert, dass die vom Tunnelsystem abhängige skalare  $J$ -Kopplungskonstante quantitativ ausgewertet werden konnte. Die Experimente sind äusserst anspruchsvoll, sie sind jedoch in der Lage, weitere Erkenntnisse zur Lösung des Gesamtproblems zu liefern. Trotz nach wie vor bestehender experimenteller Unsicherheiten konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Tunnelfrequenz in mikrokristallinem Pulver von  $[\text{IrH}_3(\text{cp-d}_5)\text{P}(\text{Ph-d}_5)_3][\text{BF}_4]$  keine signifikante Temperaturabhängigkeit aufweist. Der inkohärente Anteil des Tunnelprozesses zeigt ein Arrheniusartiges Temperaturverhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten verschiedene Anstösse zur weiteren Erforschung der semiklassischen Übergangsmetallhydride gegeben werden. Neben der experimentellen Seite sind insbesondere auch die theoretischen Anstrengungen zu erwähnen, welche von PD Dr. Rolf Meyer und Christoph Scheurer parallel zu der vorliegenden Arbeit unternommen werden.