

Untersuchungen der kernmagnetischen Resonanz von Phosphor-Verbindungen XXII<sup>1</sup>**<sup>31</sup>P-Kernresonanzmessungen an Lösungen des weißen Phosphors in Phosphortribromid**

GERNOT HECKMANN und EKKEHARD FLUCK

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **25 b**, 1226—1231 [1970]; eingegangen am 20. Juli 1970)

Die Konzentrations-Abhängigkeit der <sup>31</sup>P-Kernresonanzlinien des Phosphortribromids und des weißen Phosphors im System P<sub>4</sub>—PBr<sub>3</sub> ist beschrieben. Die Verschiebung der Resonanz von PBr<sub>3</sub> mit zunehmender P<sub>4</sub>-Konzentration nach höherem Magnetfeld wird durch die Existenz eines P<sub>4</sub>·PBr<sub>3</sub>-Komplexes erklärt. Aus diesen chemischen Verschiebungen, bei denen die Dispersionswechselwirkung zwischen P<sub>4</sub> und PBr<sub>3</sub> berücksichtigt wurde, ergab sich bei einer Temperatur von (30,0 ± 0,5) °C eine Assoziationskonstante von  $K_g = (0,031 \pm 0,002) \text{ kg/Mol}$  bzw. in Molenbruch-einheiten von  $K_m = 0,25 \pm 0,02$ . Für die chemische Verschiebung der Resonanz des PBr<sub>3</sub> im Komplex relativ zu reinem Phosphortribromid findet man (42 ± 2) ppm.

Zur Untersuchung von Lösungsmittelleffekten in der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie wurde bisher hauptsächlich der Wasserstoffkern benützt. Über nichtspezifische Lösungsmittelleffekte berichteten 1960 BUCKINGHAM, SCHAEFER und SCHNEIDER<sup>2</sup> am Beispiel der <sup>1</sup>H-Resonanz des Methans. Ein spezifischer Lösungsmittelleffekt, nämlich der Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Kernresonanz, wurde 1955 von HUGGINS, PIMENTEL und SHOOLERY<sup>3</sup> beschrieben. Die Bildung organischer Elektronendonator-Acceptor-Komplexe in einem Lösungsmittel verfolgten 1964 HANNA und ASHBAUGH<sup>4</sup> mit einer Kernresonanzmethode, die 1965 von FOSTER und FYFE<sup>5</sup> verbessert wurde. Eine Zusammenfassung über Lösungsmittelleffekte in der <sup>1</sup>H-Spektroskopie wurde 1967 von LASZLO<sup>6</sup> sowie 1969 von RONAYNE und WILLIAMS<sup>7</sup> gegeben; speziell die Untersuchungen an organischen Elektronendonator-Acceptor-Komplexen sind 1969 von FOSTER und FYFE<sup>8</sup> zusammengefaßt worden.

Über die Beeinflussung der <sup>31</sup>P-Kernresonanz von Phosphorverbindungen der Koordinationszahl 4

durch verschiedene Lösungsmittel berichteten 1956 MULLER, LAUTERBUR und GOLDENSEN<sup>9</sup> sowie 1962 JONES und KATRITZKY<sup>10</sup>; eine weitere Arbeit wurde 1964 von MACIEL und JAMES<sup>11</sup> publiziert.

Im folgenden werden in Weiterführung einer früheren Arbeit<sup>12</sup> Untersuchungen von Lösungsmittelleffekten der <sup>31</sup>P-Kernresonanz am System PBr<sub>3</sub>—P<sub>4</sub> und am PBr<sub>3</sub> selbst beschrieben.

**Theoretisches**

Der mit der kernmagnetischen Resonanz meßbare Einfluß von Lösungsmitteln auf die Abschirmkonstante und damit auf die chemische Verschiebung eines Atomkerns in einem Molekül kann in fünf Teile aufgegliedert werden:

$$\delta_g - \delta_0 = \delta_B + \delta_n + \delta_A + \delta_u + \delta_s. \quad (1)$$

Dabei beschreibt  $\delta_g$  die gemessene chemische Verschiebung,  $\delta_0$  die chemische Verschiebung des Kernes ohne Lösungsmiteleinflüsse,  $\delta_B$  den Einfluß der statischen Suszeptibilität der Lösung, wenn ein exter-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. FLUCK, Institut f. Anorgan. Chemie d. Univ. Stuttgart, D-7000 Stuttgart 1, Schellingstr. 26.

<sup>1</sup> XXI. Mitt.: E. FLUCK u. G. HECKMANN, Z. Naturforsch. **24b**, 953 [1969].

<sup>2</sup> A. D. BUCKINGHAM, T. SCHAEFER, and W. G. SCHNEIDER, J. chem. Physics **32**, 1227 [1960].

<sup>3</sup> C. M. HUGGINS, G. C. PIMENTEL, and J. N. SHOOLERY, J. chem. Physics **23**, 1244 [1955].

<sup>4</sup> M. W. HANNA and A. L. ASHBAUGH, J. phys. Chem. **68**, 811 [1964].

<sup>5</sup> R. FOSTER and C. A. FYFE, Trans. Faraday Soc. **61**, 1626 [1965].

<sup>6</sup> P. LASZLO, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon Press, Vol. III, Oxford 1967.

<sup>7</sup> J. RONAYNE and D. H. WILLIAMS, Annual Review of NMR Spectroscopy, Academic Press, Vol. II, London 1969.

<sup>8</sup> R. FOSTER and C. A. FYFE, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon Press, Vol. IV, Oxford 1969.

<sup>9</sup> N. MULLER, P. C. LAUTERBUR u. J. GOLDENSEN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3557 [1956].

<sup>10</sup> R. A. Y. JONES and A. R. KATRITZKY, Angew. Chem. **74**, 60 [1962].

<sup>11</sup> G. E. MACIEL and R. V. JAMES, Inorg. Chem. **3**, 1650 [1964].

<sup>12</sup> G. HECKMANN u. E. FLUCK, Z. Naturforsch. **24b**, 1092 [1969].

ner Standard verwendet wird,  $\delta_n$  den Beitrag der Dispersionswechselwirkung (VAN DER WAALSSche Kräfte) zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff,  $\delta_A$  die Verschiebung auf Grund der magnetischen Anisotropie des Lösungsmittels,  $\delta_\mu$  die Verschiebung einer Resonanzlinie durch elektrostatische Wechselwirkung des den Resonanzkern enthaltenden Moleküls mit seiner Umgebung („reaction field effect“) und  $\delta_s$  die Beeinflussung durch spezifische Lösungsmittelleffekte, die etwa durch Wasserstoffbrückenbindungen oder durch Elektronendonator-Acceptor-Komplexe mit raschem Austausch zwischen Donator und Acceptor hervorgerufen werden.

Der Term  $\delta_B$  wurde von DICKINSON<sup>13</sup> für zylinderförmige Probengläser berechnet. Wenn mit  $\delta_c$  die suszeptibilitätskorrigierte Verschiebung bezeichnet wird, dann gilt mit  $\nu_0$  als Resonanzfrequenz des betrachteten Kernes und mit  $\chi_{v \text{ ref}}$  bzw.  $\chi_v$  als Volumenssuszeptibilitäten von Referenzsubstanz bzw. Lösung

$$\delta_c = \delta_g + \frac{2\pi}{3} \nu_0 (\chi_{v \text{ ref}} - \chi_v). \quad (2)$$

BAYLISS<sup>14</sup> und MCRAE<sup>15</sup> fanden bei der Aufnahme von UV-Absorptionsspektren gelöster Substanzen Frequenzverschiebungen, die sie auf Dispersionswechselwirkungen zurückführen konnten. Ihre Berechnungen dieser Frequenzverschiebungen sowie die Untersuchungen von HOWARD, LINDER und EMERSON<sup>16</sup> über den Einfluß der Dispersionswechselwirkung auf die Lage von <sup>1</sup>H-Kernresonanzlinien ergaben für  $\delta_n$  folgende Abhängigkeit

$$\delta_n \sim \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}, \quad (3)$$

wobei  $n$  der Brechungsindex der Lösung ist.

LASZLO, SPEERT und RAYNES<sup>17</sup> stellen einen linearen Zusammenhang zwischen  $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$  und der <sup>1</sup>H-Verschiebung von Methan in halogenierten Kohlenwasserstoffen relativ zu gasförmigem Methan fest. Verschiebungen, welche auf Dispersions-effekte zurückzuführen sind, gehen stets mit steigendem Brechungsindex der Lösung nach tieferem äußerem Magnetfeld (bei konstanter Einstrahlungsfrequenz);

dies konnte EVANS<sup>18</sup> auch bei <sup>19</sup>F-Messungen feststellen, wobei die Verschiebungen wegen der größeren Elektronenzahl des Fluoratoms wesentlich größer als bei den <sup>1</sup>H-Messungen waren<sup>2</sup>.

Die magnetische Anisotropie des Lösungsmittels kann eine Kernresonanzlinie sowohl nach höherem als auch nach tieferem Magnetfeld verschieben<sup>2</sup>. Der Betrag von  $\delta_A$  dürfte für alle Atomkerne von derselben Größenordnung sein<sup>19</sup>. Da die diamagnetische Anisotropie des Phosphortribromids sowie der *n*-Paraffine und der Cycloparaffine wesentlich kleiner<sup>20</sup> als jene des Benzols oder Schwefelkohlenstoffs sein mußte, ist nach einer Abschätzung von BUCKINGHAM, SCHAEFER und SCHNEIDER<sup>2</sup>  $|\delta_A| < 0,5$  ppm anzusetzen.

Der Beitrag  $\delta_\mu$  zur chemischen Verschiebung entsteht dadurch, daß ein gelöstes Molekül mit nicht verschwindendem elektrischem Dipolmoment seine Umgebung polarisiert; diese Polarisation führt am Ort des gelösten Moleküls zu einem elektrischen Feld, dem sogenannten Reaktionsfeld. Mit steigendem Reaktionsfeld ist eine Verschiebung der Resonanzlinie nach tieferem Feld zu erwarten<sup>21</sup>. Wie den <sup>13</sup>C-Messungen von BECCONSALL und HAMPSON<sup>19</sup> zu entnehmen ist, scheint der Einfluß dieses Lösungsmittelleffekts mit steigender Ordnungszahl der Atomkerne größer zu werden. Da jedoch das Phosphortribromidmolekül ein kleines elektrisches Dipolmoment besitzt (s. Tab. 1) und da außerdem für die als Lösungsmittel verwendeten *n*-Paraffine und Cycloparaffine Dielektrizitätskonstanten zwischen 1,8 und 2,1 bei einer Temperatur von 30 °C gemessen wurden<sup>22</sup>, sollte die Beeinflussung der Lage der <sup>31</sup>P-Resonanz als klein gegen die gemessenen (suszeptibilitätskorrigierten) chemischen Verschiebungen (vgl. Abb. 3) angenommen werden können. Im Falle der Resonanz des Phosphortribromids im System PBr<sub>3</sub>–P<sub>4</sub> ist überdies  $\delta_\mu$  als konstant anzusehen, da sich die Dielektrizitätskonstante über den gesamten Konzentrationsbereich kaum ändert (s. Tab. 1). Da das P<sub>4</sub>-Molekül kein elektrisches Dipolmoment besitzt<sup>23</sup>, wird für die Resonanz des weißen Phosphors  $\delta_\mu = 0$  zu setzen sein.

<sup>13</sup> W. C. DICKINSON, Phys. Rev. **81**, 717 [1951].

<sup>14</sup> N. S. BAYLISS, J. chem. Physics **18**, 292 [1950].

<sup>15</sup> E. G. MCRAE, J. phys. Chem. **61**, 562 [1957].

<sup>16</sup> B. B. HOWARD, B. LINDER, and M. T. EMERSON, J. chem. Physics **36**, 485 [1962].

<sup>17</sup> P. LASZLO, A. SPEERT, and W. T. RAYNES, J. chem. Physics **51**, 1677 [1969].

<sup>18</sup> D. F. EVANS, J. chem. Soc. [London] **1960**, 877.

<sup>19</sup> J. K. BECCONSALL and P. HAMPSON, Molecular Physics **10**, 21 [1965].

<sup>20</sup> Eine Zusammenfassung von Meßwerten der diamagnetischen Anisotropie ist bei A. A. BOTHNER-BY and J. A. POPE, Annu. Rev. phys. Chem. **16**, 43 [1965] zu finden.

<sup>21</sup> A. D. BUCKINGHAM, Can. J. Chem. **38**, 300 [1960].

<sup>22</sup> R. W. DORNTE and C. P. SMYTH, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3546 [1930].

<sup>23</sup> S. DOBINSKI, Z. Physik **83**, 129 [1933].

Aus dem letzten Term  $\delta_s$  der Gl. (1) kann die Assoziationskonstante und die chemische Verschiebung von Elektronendonator-Acceptorkomplexen AD ermittelt werden. Dabei sei ein rascher Austausch zwischen dem Acceptor A im freien und gebundenen Zustand nach der Gleichgewichtsbeziehung  $A + D \rightleftharpoons AD$  vorausgesetzt, wobei D der Elektronendonator ist. Nach GUTOWSKY und SAIKA<sup>24</sup> findet man in diesem Fall nur eine Resonanzlinie, deren chemische Verschiebung einen gewichteten Mittelwert aus den Verschiebungen des Acceptors und des Komplexes ergibt.

Wenn  $x_{AD}$  die Zahl der Mole des 1 : 1-Komplexes in der untersuchten Lösung ist und  $x_A$  bzw.  $x_D$  diejenigen Molzahlen des Acceptors bzw. des Donators bedeuten, die bei der Herstellung der Lösung eingewogen wurden, dann gilt über den gesamten Konzentrationsbereich für die Assoziationskonstante in Molenbrucheinheiten  $K_m$  (ideales Zweikomponentensystem vorausgesetzt):

$$K_m = \frac{x_{AD}(x_A + x_D - x_{AD})}{(x_A - x_{AD})(x_D - x_{AD})} \quad (4)$$

Wenn die Konzentration des Elektronenacceptors gegen Null geht, dann wird die Assoziationskonstante zum Verhältnis der Molzahlen von komplex gebundenem und freiem Elektronenacceptor in der Lösung<sup>3</sup>:

$$K_m = \frac{x_{AD}}{x_A - x_{AD}} \quad (5)$$

Für die chemische Verschiebung  $\delta_{AD}$  des Komplexes ergibt sich weiter<sup>3</sup>:

$$\delta_{AD} = \delta_{x_{A \rightarrow 0}} + \frac{1}{K_m} (\delta_{x_{A \rightarrow 0}} - \delta_A), \quad (6)$$

wobei  $\delta_{x_{A \rightarrow 0}}$  die auf die Acceptorkonzentration Null extrapolierte chemische Verschiebung und  $\delta_A$  die Verschiebung des Acceptors allein bedeutet. Gl. (6) gestattet nur, durch Einsetzen verschiedener Werte von  $K_m$  dasjenige  $\delta_{AD}$  zu bestimmen, das den Kurvenverlauf der gemessenen Verschiebungen am besten anzugleichen vermag.

Mit der Kernresonanz-Methode von FOSTER und FYFE<sup>5</sup> kann die Assoziationskonstante graphisch direkt bestimmt werden. Sei  $c_{AD}$  die Konzentration des Komplexes in Molen/kg Lösung und seien entsprechend  $c_A$  und  $c_D$  die Einwaagekonzentrationen des Acceptors und des Donators in denselben Ein-

heiten, dann gilt unter der Voraussetzung  $c_D \gg c_A$  für die Assoziationskonstante  $K_g$  (Einheit kg/Mol):

$$K_g = \frac{c_{AD}}{c_D(c_A - c_{AD})} \quad (7)$$

Mit  $\Delta = \delta_c - \delta_A$ ,  $\delta_c$  ist die korrigierte chemische Verschiebung des Acceptors in den einzelnen Lösungen, und mit  $\Delta_0 = \delta_{AD} - \delta_A$  finden die Autoren den folgenden Ausdruck:

$$\frac{\Delta}{c_D} = -K_g \Delta + K_g \Delta_0 \quad (8)$$

Diese Gerade hat die Steigung  $-K_g$ ;  $\Delta_0$  wird durch Extrapolation des Verhältnisses  $\Delta/c_D$  gegen Null ermittelt.

Die Umrechnung von  $K_g$  in  $K_m$  erfolgt unter der Voraussetzung verschwindender Acceptorkonzentration im Zweikomponentensystem nach Gl. (9):

$$K_m = K_g \cdot c_D^0, \quad (9)$$

wobei  $c_D^0$  die Zahl der Mole Elektronendonator pro kg Elektronendonator bedeutet. Wird  $K_m$  aus Gl. (9) in Gl. (6) eingesetzt, so muß Übereinstimmung zwischen der so ermittelten chemischen Verschiebung und der nach Gl. (8) erhaltenen Verschiebung des Komplexes herrschen.

## Experimentelles

Zur Messung wurde ein HFX-Kernresonanzspektrometer der Firma Bruker Physik AG verwendet. Der Nachweis der einzelnen Linien erfolgte durch Variation der Einstrahlungsfrequenz bei konstantem äußerem Magnetfeld (21,14 kG). Die Linie der als externer Standard verwendeten 85-proz. wäßrigen Orthophosphorsäure wurde stets bei einer Einstrahlungsfrequenz von 36,4473 MHz registriert; dieser Frequenzwert diente zur Umrechnung der chemischen Verschiebungen von Frequenzeinheiten in die ppm-Skala. Die Proben wurden in rotierenden 10 mm  $\phi$  NMR-Röhrchen jeweils zusammen mit einer 3 mm  $\phi$  Referenzkapillare bei einer Temperatur von  $(30,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  gemessen. Da die Feld-drift während der Aufnahme des Spektrums einer Lösung auf  $< 0,1$  ppm kompensiert werden konnte, wurde ohne Langzeitstabilisierung des Magnetfeldes mit Hilfe einer Kernresonanzlinie gearbeitet. Sämtliche angegebenen chemischen Verschiebungen sind Mittelwerte aus mindestens 8 Messungen. Die Verschiebungen der Resonanz des Phosphortribromids im  $P_4-PBr_3$ -System haben einen Fehler von  $\pm 0,5$  Hz; die Lage der Resonanz des weißen Phosphors konnte auf  $\pm 0,06$  ppm genau ermittelt werden<sup>25</sup>.

<sup>25</sup> Die Halbwertsbreite  $\Delta\nu$  der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz des reinen  $PBr_3$  lag bei 2,5 Hz; mit steigendem Zusatz von weißem Phosphor wurde die Linienbreite kleiner (70 Gew.-%  $P_4$ :  $\Delta\nu = 1,8$  Hz). Analoge Verhältnisse waren bei der Resonanzlinie des weißen Phosphors zu finden (70 Gew.-%  $P_4$ :  $\Delta\nu \leq 0,6$  Hz).

<sup>24</sup> H. S. GUTOWSKY and A. SAIKA J. chem. Physics **21**, 1688 [1953].

Für die Lösungen wurde Phosphortribromid von der Firma Riedel-de Haen und weißer Phosphor (Stangen von ca. 3 mm  $\phi$ ) von der Firma Merck AG verwendet; die *n*-Paraffine sowie die Cycloparaffine sind handelsübliche „pro analysi“-Substanzen.

### Ergebnisse

Für die Resonanz des Phosphortribromids wurde eine chemische Verschiebung von  $-8302$  Hz bezogen auf 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure gemessen. Abb. 1 zeigt die Konzentrations-Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des Kernsignals

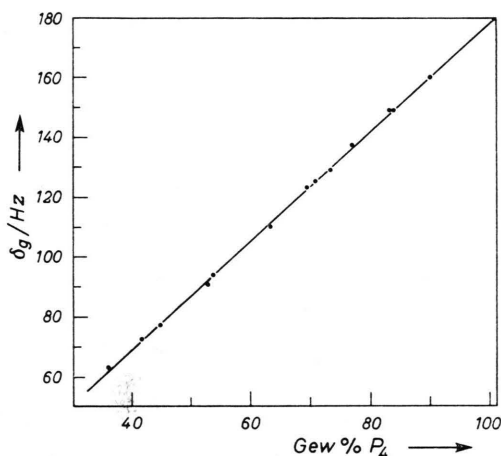


Abb. 1. Gemessene chemische Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzlinie von  $\text{PBr}_3$  als Funktion der Konzentration von weißem Phosphor bezogen auf die Resonanz des reinen  $\text{PBr}_3$ .

von Phosphortribromid im System  $\text{PBr}_3 - \text{P}_4$ , bezogen auf reines Phosphortribromid. Die Linie des  $\text{PBr}_3$  verschiebt sich mit steigender  $\text{P}_4$ -Konzentration nach höherem Magnetfeld; Extrapolation auf die  $\text{PBr}_3$ -Konzentration Null ergibt eine maximale Verschiebung von  $178$  Hz ( $4,88$  ppm). Eine Suszeptibilitäts-Korrektur mit den Suszeptibilitätswerten der Tab. 1, in der alle im folgenden verwendeten physikalischen Größen von  $\text{P}_4$  und  $\text{PBr}_3$  zusammengestellt sind, erhöht die extrapolierte Verschiebung auf  $223$  Hz ( $6,12$  ppm). Nach den Überlegungen im theoretischen Teil dürfte eine Verschiebung nach höherem

Magnetfeld von dieser Größenordnung nur durch eine Komplexbildung in der Lösung zu erklären sein. Als Elektronenakceptor wird dann wegen der Verschiebungen nach höherem Feld das Phosphortribromid

	$\text{PBr}_3$	$\text{P}_4$
$\rho / \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	2,849 (30) <sup>26</sup>	1,82 (20) <sup>27</sup>
$\chi_v \cdot 10^6$	$-0,940$ <sup>28</sup>	$-1,53$ <sup>26</sup>
$n_D$	1,687 (25) <sup>26</sup>	2,1442 (25) <sup>26</sup>
$\epsilon$	3,9 (20) <sup>26</sup>	4,055 (47) <sup>23</sup>
$\mu/\text{Debye}$	$\approx 0,6$ <sup>29</sup>	0 <sup>23</sup>
$\delta_g/\text{ppm}$	$-227,79 \pm 0,03$	460,0 <sup>12</sup>

Tab. 1. Physikalische Konstanten von  $\text{PBr}_3$  und  $\text{P}_4$ , die bei der Berechnung der Assoziationskonstanten und der chemischen Verschiebung des Komplexes verwendet werden. Die Meßtemperaturen der einzelnen Konstanten sind in Klammern angegeben.

aufzufassen sein, während der weiße Phosphor als Elektronendonator anzusehen ist<sup>30</sup>. Für die Assoziationskonstante eines  $\text{PBr}_3 \cdot \text{P}_4$ -Komplexes muß ein relativ kleiner Wert erwartet werden, da sich die freien Elektronenpaare des weißen Phosphors im wesentlichen in  $3s$ -Zuständen befinden. In Abb. 2 sind die gemessenen chemischen Verschiebungen des weißen Phosphors bezogen auf 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure als Funktion der Konzentration angegeben.

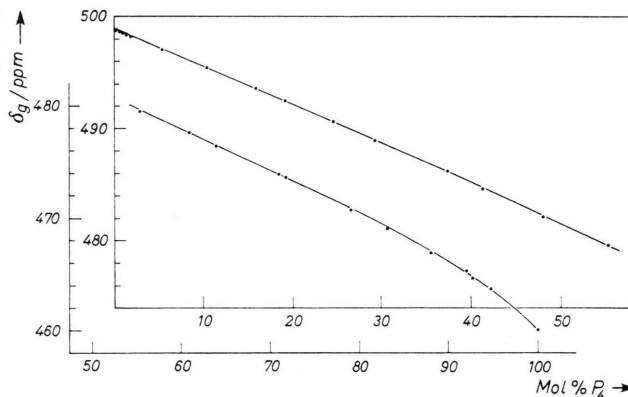


Abb. 2. Konzentrations-Abhängigkeit der Kernresonanz des weißen Phosphors in Phosphortribromid (ohne Suszeptibilitäts-Korrektur).

<sup>26</sup> Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, System Nr. 16, Verlag Chemie, Weinheim 1964/1965.

<sup>27</sup> Sofern nicht anders angegeben, stammen sämtliche verwendeten Größen aus dem Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio 1967.

<sup>28</sup> M. W. LISTER and R. MARSON, Can. J. Chem. **42**, 1817 [1964].

<sup>29</sup> A. L. McCLELLAN, Tables of Experimental Dipole Moments, W. H. Freeman and Company, San Francisco 1963.

<sup>30</sup> Nach H. S. GUTOWSKY, D. W. MCCALL, and C. P. SLICHTER, J. chem. Physics **21**, 279 [1953], kann wegen des raschen Austausches keine Multipliktstruktur bei der Resonanz des  $\text{PBr}_3$  oder des  $\text{P}_4$  beobachtet werden.

Neben einer Suszeptibilitäts-Korrektur<sup>27</sup> nach Gl. (2) muß der Einfluß der Dispersionswechselwirkung auf die Resonanz des  $\text{PBr}_3$  im System  $\text{PBr}_3\text{--P}_4$  berücksichtigt werden. Dies geht aus der relativ großen Differenz der Brechungsindizes von  $\text{PBr}_3$  und  $\text{P}_4$  (s. Tab. 1) hervor, wenn man bedenkt, daß mit steigender Ordnungszahl der Atomkerne wegen der größeren Elektronenzahl ein größerer Einfluß dieses Effektes auf die Kernresonanzlinie zu erwarten ist. Abb. 3 verdeutlicht die Größe dieses Einflusses auf die Resonanz des  $\text{PBr}_3$ , da

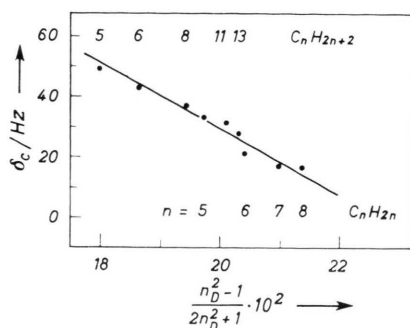


Abb. 3. Abhängigkeit der  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanz des  $\text{PBr}_3$  vom  $\text{Baird-McRae}$ -Term.  $\delta_c$  bedeutet die suszeptibilitäts-korrigierte chemische Verschiebung, wobei reines  $\text{PBr}_3$  als Referenzsubstanz diente.  $n_D$  ist der Brechungsindex (bei 20 °C) bei der Wellenlänge der D-Linie des Natriums. Die  $\text{PBr}_3$ -Konzentration der Lösungen beträgt jeweils 1 Mol.-%. Die Zahlen oberhalb und unterhalb der Geraden beziehen sich auf die Kettenlänge bzw. Ringgröße der als Lösungsmittel verwendeten  $n$ -Paraffine bzw. Cycloparaffine.

nach dem im theoretischen Teil Diskutierten für die  $n$ -Paraffine und Cycloparaffine als Lösungsmittelleffekt nur die Dispersionswechselwirkung in Frage kommen dürfte. Die Verschiebungen gehen relativ zu reinem  $\text{PBr}_3$  nach höherem Magnetfeld, da die verwendeten Kohlenwasserstoffe kleinere Brechungsindizes haben als das  $\text{PBr}_3$ . Für die Korrektur der suszeptibilitätskorrigierten chemischen Verschiebungen kommt es lediglich auf die Steigung der Geraden von Abb. 3 an, da nur die Änderungen des Brechungsindex im  $\text{PBr}_3\text{--P}_4$ -System ausgehend vom Brechungsindex des  $\text{PBr}_3$  berücksichtigt zu werden brauchen. Das bedeutet, daß die suszeptibilitätskorrigierte chemische Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz des Phosphortribromids bei Berücksichtigung des Einflusses von der Waalschen Kräfte mit steigender  $\text{P}_4$ -Konzentration größer werden muß; der Brechungsexponent im  $\text{PBr}_3\text{--P}_4$ -System wächst nämlich ebenfalls mit zunehmender Konzentration des weißen Phosphors.

Für die Steigung der Geraden von Abb. 3 erhält man 1100 Hz (30,2 ppm). LASZLO, SPEERT und RAYNES<sup>17</sup> fanden bei einer mit  $^1\text{H}$ -Messungen an Methan analog ermittelten Geraden eine Steigung von 4,4 ppm, während die Auswertung der  $^{19}\text{F}$ -Messungen von EVANS<sup>18</sup> an Benzotrifluorid nach Gl. (3) die sehr große Steigung von 47,5 ppm ergibt, wobei im Falle dieser  $^{19}\text{F}$ -Untersuchungen allerdings noch andere Lösungsmittelleffekte zu berücksichtigen sein dürften.

Die für die Ausführung der Suszeptibilitäts-Korrektur und der Korrektur auf Grund der Dispersionswechselwirkung notwendigen Bestimmungen der Volumensuszeptibilität, der Dichte und des Brechungsindex im  $\text{PBr}_3\text{--P}_4$ -System wurden mit folgendem Additivitätsgesetz durchgeführt:

$$100 z_L = a z_{\text{P}_4} + (100 - a) z_{\text{PBr}_3} \quad (10)$$

Dabei gilt:  $z = \chi_g$  (Grammsuszeptibilität):  $a = \text{Gew.-%}$ ,  $z = \rho$  (Dichte des Systems):  $a = \text{Vol.-%}$ ,  $z = n_D$  (Brechungsindex):  $a = \text{Vol.-Prozent}$ .

Die Indizes beziehen sich auf die jeweiligen physikalischen Größen der Lösung, des weißen Phosphors und des Phosphortribromids (s. Tab. 1).

Wendet man diese zweite Korrektur wieder auf jene chemische Verschiebung an, die durch Extrapolation der  $\text{PBr}_3$ -Konzentration gegen Null aus Abb. 1 erhalten wurde, so vergrößert sich die Verschiebung nach der Suszeptibilitäts-Korrektur weiter auf 308 Hz (8,45 ppm).

Zur Bestimmung der Assoziationskonstante  $K_g$  und der chemischen Verschiebung des  $\text{PBr}_3\text{--P}_4$ -Komplexes wurde Gl. (8) verwendet. In Abb. 4 sind die doppelt korrigierten Verschiebungen  $\Delta$  aufgetragen gegen das Verhältnis von  $\Delta$  zu der Konzentration des Elektronendonators  $\text{P}_4$  in Molen  $\text{P}_4$

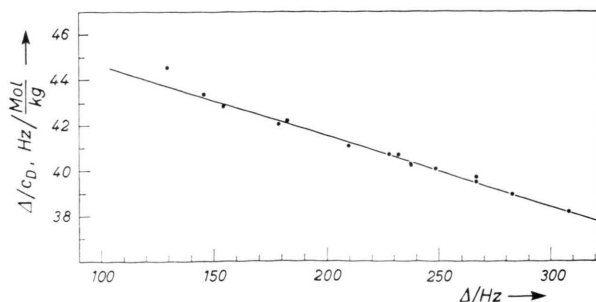


Abb. 4. Diagramm zur graphischen Bestimmung der Assoziationskonstanten und der chemischen Verschiebung des  $\text{P}_4\text{--PBr}_3$ -Komplexes.

pro kg Lösung in dem Gebiet, wo  $c_D > c_A$  ist. Die nach (8) erwartete Linearität reicht von hohen Donatorkonzentrationen bis zu 61,0 Mol-%  $P_4$ . Aus Abb. 4 kann die Assoziationskonstante als negative Geradensteigung abgelesen werden zu  $K_g = (0,031 \pm 0,002) \text{ kg/Mol}$ . Extrapolation von  $\Delta/c_D$  gegen Null ergibt relativ zu reinem  $PBr_3$  eine Verschiebung des Komplexes von  $\Delta_0 = + (42$

$\pm 2) \text{ ppm}$ . Die Fehlerangaben beziehen sich auf die Ablesegenauigkeit von  $K_g$  und  $\Delta_0$  aus der  $\Delta/c_D - \Delta$ -Geraden. Die Assoziationskonstante in Molenbruch-einheiten errechnet sich nach Gl. (9) zu  $K_m = 0,25 \pm 0,02$ . Dieser Wert in Gl. (6) eingesetzt, ergibt innerhalb der Fehlergrenzen mit  $PBr_3$  als Standard für die chemische Verschiebung des Komplexes den aus Abb. 4 ermittelten Wert.

## Titanium(IV) Complexes of Bifunctional Tridentate or Tetradentate Schiff Bases

S. R. GUPTA and J. P. TANDON

Chemical Laboratories, University of Rajasthan, Jaipur (India)

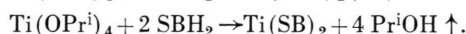
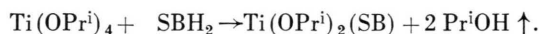
(Z. Naturforsch. 25 b, 1231—1234 [1970]; eingegangen am 30. Juni 1970)

Reactions of titanium isopropoxide with bifunctional tridentate Schiff bases, such as salicylidene-*o*-aminophenol, acetylacetone-*o*-aminophenol and benzoylacetone-*o*-aminophenol and bifunctional tetradentate Schiff bases, such as bis-acetylacetone ethylenediimine, bis-benzoylacetone ethylenediimine, bis-salicylaldehyde ethylenediamine and glyoxal-*o*-aminophenol have been investigated in different stoichiometric ratios. The resulting products  $Ti(OPr^i)_2(SB)$ ,  $Ti(SB)_2$ ,  $Ti(OPr^i)_2(S'B')$ ,  $Ti(OPr^i)_2(S''B'')$  and  $Ti(OPr^i)(S''B'')(S''B''H)$  (where  $SBH_2$  = bifunctional tridentate Schiff base,  $S'B'H_2$  = bis-acetylacetone or bis-benzoylacetone ethylenediimine and  $S''B''H_2$  = bis-salicylaldehyde ethylenediamine or glyoxal-*o*-aminophenol) have been isolated in almost quantitative yields. The molecular weights of the products soluble in benzene have been determined ebullioscopically and plausible structure indicated. The thermogravimetric analysis of the salicylidene-*o*-aminophenol derivatives has also been carried out.

Reactions of titanium isopropoxide with bifunctional tridentate Schiff bases, such as salicylidene-*o*-aminophenol, acetylacetone-*o*-aminophenol and benzoylacetone-*o*-aminophenol and bifunctional tetradentate Schiff bases, such as bis-acetylacetone ethylenediimine, bis-benzoylacetone ethylenediimine, bis-salicylaldehyde ethylenediamine and glyoxal-*o*-aminophenol have been investigated in different stoichiometric ratios. The resulting products  $Ti(OPr^i)_2(SB)$ ,  $Ti(SB)_2$ ,  $Ti(OPr^i)_2(S'B')$ ,  $Ti(OPr^i)_2(S''B'')$  and  $Ti(OPr^i)(S''B'')(S''B''H)$  (where  $SBH_2$  = bifunctional tridentate Schiff base,  $S'B'H_2$  = bis-acetylacetone or bis-benzoylacetone ethylenediimine and  $S''B''H_2$  = bis-salicylaldehyde ethylenediamine or glyoxal-*o*-aminophenol) have been isolated in almost quantitative yields. The molecular weights of the products soluble in benzene have been determined ebullioscopically and plausible structures indicated. The thermogravimetric analysis of the salicylidene-*o*-aminophenol derivatives has also been carried out.

Titanium(IV) derivatives of different types of Schiff bases appear to be quite interesting. In earlier publications<sup>1</sup> from these laboratories, the synthesis of some new titanium(IV) derivatives of bifunctional tridentate Schiff bases and their important properties were reported. In the present study, some new compounds of titanium(IV) with bifunctional tridentate or tetradentate Schiff bases have been synthesized with a view to make comparative studies of the resulting derivatives. Very recently, BRADLEY et al.<sup>2</sup> have also reported some novel Ti(IV)-Schiff base compounds and confirmed the structure of one of these derivatives with the help of X-ray crystallography.

In general, the reactions of titanium isopropoxide with bifunctional tridentate Schiff bases in 1 : 1 and 1 : 2 molar ratios may be represented as given below:



Reprints request to Dr. J. P. TANDON, University of Rajasthan, Jaipur (Indien).

<sup>1</sup> P. PRASHAR and J. P. TANDON, J. Less-Common Metals 13, 541 [1967]

<sup>2</sup> D. C. BRADLEY, M. B. HURSTHOUSE, and I. F. RENDALL, Chemical Communication 13, 672 [1969].