

Untersuchungen der kernmagnetischen Resonanz von Phosphor-Verbindungen XXII¹**³¹P-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 ³¹P-Kernresonanzlinien des Phosphortribromids und des weißen Phosphors im System P_4 — PBr_3 ist beschrieben. Die Verschiebung der Resonanz von PBr_3 mit zunehmender P_4 -Konzentration nach höherem Magnetfeld wird durch die Existenz eines $P_4 \cdot PBr_3$ -Komplexes erklärt. Aus diesen chemischen Verschiebungen, bei denen die Dispersionswechselwirkung zwischen P_4 und PBr_3 berücksichtigt wurde, ergab sich bei einer Temperatur von $(30,0 \pm 0,5)^\circ C$ 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_3 im Komplex relativ zu reinem Phosphortribromid findet man $(42 \pm 2) \text{ ppm}$.

Zur Untersuchung von Lösungsmittleffekten in der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie wurde bisher hauptsächlich der Wasserstoffkern benutzt. Über nichtspezifische Lösungsmittleffekte berichteten 1960 BUCKINGHAM, SCHAEFER und SCHNEIDER² am Beispiel der ¹H-Resonanz des Methans. Ein spezifischer Lösungsmittleffekt, nämlich der Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Kernresonanz, wurde 1955 von HUGGINS, PIMENTEL und SHOOLERY³ beschrieben. Die Bildung organischer Elektronendonator-Acceptor-Komplexe in einem Lösungsmittel verfolgten 1964 HANNA und ASHBAUGH⁴ mit einer Kernresonanzmethode, die 1965 von FOSTER und FYFE⁵ verbessert wurde. Eine Zusammenfassung über Lösungsmittleffekte in der ¹H-Spektroskopie wurde 1967 von LASZLO⁶ sowie 1969 von RONAYNE und WILLIAMS⁷ gegeben; speziell die Untersuchungen an organischen Elektronendonator-Acceptor-Komplexen sind 1969 von FOSTER und FYFE⁸ zusammengefaßt worden.

Über die Beeinflussung der ³¹P-Kernresonanz von Phosphorverbindungen der Koordinationszahl 4

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

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

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

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

⁴ M. W. HANNA and A. L. ASHBAUGH, J. physic. Chem. **68**, 811 [1964].

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

⁶ P. LASZLO, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon Press, Vol. **III**, Oxford 1967.

durch verschiedene Lösungsmittel berichteten 1956 MULLER, LAUTERBUR und GOLDENSEN⁹ sowie 1962 JONES und KATRITZKY¹⁰; eine weitere Arbeit wurde 1964 von MACIEL und JAMES¹¹ publiziert.

Im folgenden werden in Weiterführung einer früheren Arbeit¹² Untersuchungen von Lösungsmittleffekten der ³¹P-Kernresonanz am System PBr_3 — P_4 und am PBr_3 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:

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

Dabei beschreibt δ_g die gemessene chemische Verschiebung, δ_0 die chemische Verschiebung des Kernes ohne Lösungsmittleinflüsse, δ_B den Einfluß der statischen Suszeptibilität der Lösung, wenn ein exter-

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

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

⁹ N. MULLER, P. C. LAUTERBUR u. J. GOLDENSON, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3557 [1956].

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

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

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

ner Standard verwendet wird, δ_n den Beitrag der Dispersionswechselwirkung (VAN DER WAALSSche Kräfte) zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff, δ_A die Verschiebung auf Grund der magnetischen Anisotropie des Lösungsmittels, δ_u die Verschiebung einer Resonanzlinie durch elektrostatische Wechselwirkung des den Resonanzkern enthaltenden Moleküls mit seiner Umgebung („reaction field effect“) und δ_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 δ_B wurde von DICKINSON¹³ für zylindrische Probengläser berechnet. Wenn mit δ_c die suszeptibilitätskorrigierte Verschiebung bezeichnet wird, dann gilt mit ν_0 als Resonanzfrequenz des betrachteten Kernes und mit $\chi_{v\text{ ref}}$ bzw. χ_v als Volumensuszeptibilitäten von Referenzsubstanz bzw. Lösung

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

BAYLISS¹⁴ und MCRAE¹⁵ 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 EMERSON¹⁶ über den Einfluß der Dispersionswechselwirkung auf die Lage von ^1H -Kernresonanzlinien ergaben für δ_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 RAYNES¹⁷ stellten einen linearen Zusammenhang zwischen $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ und der ^1H -Verschiebung von Methan in halogenierten Kohlenwasserstoffen relativ zu gasförmigem Methan fest. Verschiebungen, welche auf Dispersionseffekte zurückzuführen sind, gehen stets mit steigendem Brechungsindex der Lösung nach tieferem äußeren Magnetfeld (bei konstanter Einstrahlfrequenz);

¹³ W. C. DICKINSON, Phys. Rev. **81**, 717 [1951].

¹⁴ N. S. BAYLISS, J. chem. Physics **18**, 292 [1950].

¹⁵ E. G. MCRAE, J. physic. Chem. **61**, 562 [1957].

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

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

¹⁸ D. F. EVANS, J. chem. Soc. [London] **1960**, 877.

dies konnte EVANS¹⁸ auch bei ^{19}F -Messungen feststellen, wobei die Verschiebungen wegen der größeren Elektronenzahl des Fluoratoms wesentlich größer als bei den ^1H -Messungen waren².

Die magnetische Anisotropie des Lösungsmittels kann eine Kernresonanzlinie sowohl nach höherem als auch nach tieferem Magnetfeld verschieben². Der Betrag von δ_A dürfte für alle Atomkerne von derselben Größenordnung sein¹⁹. Da die diamagnetische Anisotropie des Phosphortribromids sowie der *n*-Paraffine und der Cycloparaffine wesentlich kleiner²⁰ als jene des Benzols oder Schwefelkohlenstoffs sein müßte, ist nach einer Abschätzung von BUCKINGHAM, SCHAEFER und SCHNEIDER² $|\delta_A| < 0,5$ ppm anzusetzen.

Der Beitrag δ_u 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 erwarten²¹. Wie den ^{13}C -Messungen von BECCONSALL und HAMPSON¹⁹ 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 wurden²², sollte die Beeinflussung der Lage der ^{31}P -Resonanz als klein gegen die gemessenen (suszeptibilitätskorrigierten) chemischen Verschiebungen (vgl. Abb. 3) angenommen werden können. Im Falle der Resonanz des Phosphortribromids im System $\text{PBr}_3 - \text{P}_4$ ist überdies δ_u als konstant anzusehen, da sich die Dielektrizitätskonstante über den gesamten Konzentrationsbereich kaum ändert (s. Tab. 1). Da das P_4 -Molekül kein elektrisches Dipolmoment besitzt²³, wird für die Resonanz des weißen Phosphors $\delta_u = 0$ zu setzen sein.

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

²⁰ Eine Zusammenfassung von Meßwerten der diamagnetischen Anisotropie ist bei A. A. BOTHNER-BY and J. A. POPLE, Annu. Rev. physic. Chem. **16**, 43 [1965] zu finden.

²¹ A. D. BUCKINGHAM, Can. J. Chem. **38**, 300 [1960].

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

²³ S. DOBINSKI, Z. Physik **83**, 129 [1933].

Aus dem letzten Term δ_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 SAIKA²⁴ 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 Molenbruchheiten 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 Lösung³:

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

Für die chemische Verschiebung δ_{AD} des Komplexes ergibt sich weiter³:

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

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

Mit der Kernresonanz-Methode von FOSTER und FYFE⁵ 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 Donors 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 $\Delta = \delta_c - \delta_A$, δ_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 $-K_g$; Δ_0 wird durch Extrapolation des Verhältnisses Δ/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 Einstrahlfrequenz bei konstantem äußerem Magnetfeld (21,14 kG). Die Linie der als externer Standard verwendeten 85-proz. wäßrigen Orthophosphorsäure wurde stets bei einer Einstrahlfrequenz 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 ϕ NMR-Röhrchen jeweils zusammen mit einer 3 mm ϕ Referenzkapillare bei einer Temperatur von $(30.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ gemessen. Da die Felddrift 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 $\text{P}_4 - \text{PBr}_3$ -System haben einen Fehler von ± 0.5 Hz; die Lage der Resonanz des weißen Phosphors konnte auf ± 0.06 ppm genau ermittelt werden²⁵.

²⁵ Die Halbwertsbreite $\Delta\nu$ der ^{31}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).

²⁴ 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 \varnothing) 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

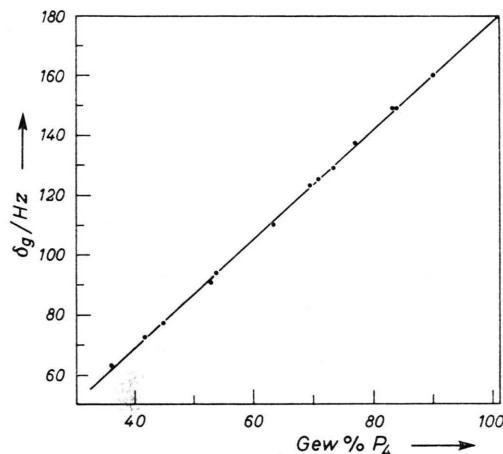


Abb. 1. Gemessene chemische Verschiebung der ^{31}P -Kernresonanzlinie von PBr_3 als Funktion der Konzentration von weißem Phosphor bezogen auf die Resonanz des reinen PBr_3 .

von Phosphortribromid im System $PBr_3 - P_4$, bezogen auf reines Phosphortribromid. Die Linie des PBr_3 verschiebt sich mit steigender P_4 -Konzentration nach höherem Magnetfeld; Extrapolation auf die 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 P_4 und 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 Elektronenacceptor wird dann wegen der Verschiebungen nach höherem Feld das Phosphortribromid

	PBr_3	P_4
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	2,849 (30) ²⁶	1,82 (20) ²⁷
$\chi_v \cdot 10^6$	-0,940 ²⁸	-1,53 ²⁶
n_D	1,687 (25) ²⁶	2,1442 (25) ²⁶
ϵ	3,9 (20) ²⁶	4,055 (47) ²³
μ/Debye	$\approx 0,6$ ²⁹	0 ²³
δ_g/ppm	$-227,79 \pm 0,03$	460,0 ¹²

Tab. 1. Physikalische Konstanten von PBr_3 und 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 ist³⁰. Für die Assoziationskonstante eines $PBr_3 \cdot P_4$ -Komplexes muß ein relativ kleiner Wert erwartet werden, da sich die freien Elektronenpaare des weißen Phosphors im wesentlichen in 3 *s*-Zuständen befinden. In Abb. 2 sind die gemessenen chemischen Verschiebungen des weißen Phosphors bezogen auf 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure als Funktion der Konzentration angegeben.

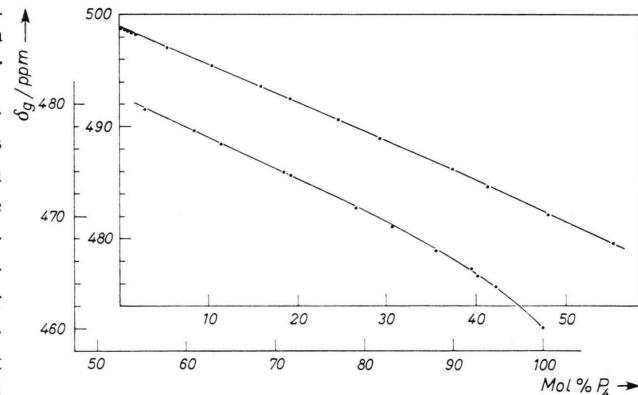


Abb. 2. Konzentrations-Abhängigkeit der Kernresonanz des weißen Phosphors in Phosphortribromid (ohne Suszeptibilitäts-Korrektur).

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

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

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

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

³⁰ Nach H. S. GUTOWSKY, D. W. McCALL, and C. P. SLICHTER, J. chem. Physics **21**, 279 [1953], kann wegen des raschen Austausches keine Multiplettstruktur bei der Resonanz des PBr_3 oder des P_4 beobachtet werden.

Neben einer Suszeptibilitäts-Korrektur²⁷ nach Gl. (2) muß der Einfluß der Dispersionswechselwirkung auf die Resonanz des PBr_3 im System $\text{PBr}_3 - \text{P}_4$ berücksichtigt werden. Dies geht aus der relativ großen Differenz der Brechungsindizes von PBr_3 und 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 PBr_3 , da

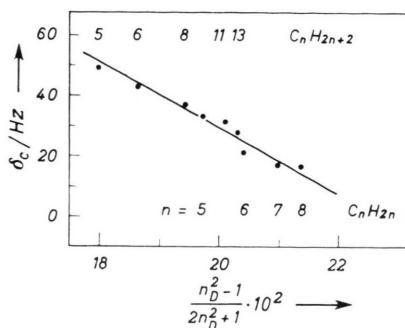


Abb. 3. Abhängigkeit der ^{31}P -Kernresonanz des PBr_3 vom Ballys-McRae-Term. δ_c bedeutet die suszeptibilitätskorrigierte chemische Verschiebung, wobei reines PBr_3 als Referenzsubstanz diente. n_D ist der Brechungsindex (bei 20 °C) bei der Wellenlänge der D-Linie des Natriums. Die PBr_3 -Konzentration 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 PBr_3 nach höherem Magnetfeld, da die verwendeten Kohlenwasserstoffe kleinere Brechungsindizes haben als das 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 Brechungsindexes im $\text{PBr}_3 - \text{P}_4$ -System ausgehend vom Brechungsindex des PBr_3 berücksichtigt zu werden brauchen. Das bedeutet, daß die suszeptibilitätskorrigierte chemische Verschiebung der ^{31}P -Resonanz des Phosphortribromids bei Berücksichtigung des Einflusses van der Waalscher Kräfte mit steigender 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 RAYNES¹⁷ fanden bei einer mit ^1H -Messungen an Methan analog ermittelten Geraden eine Steigung von 4,4 ppm, während die Auswertung der ^{19}F -Messungen von EVANS¹⁸ an Benzotrifluorid nach Gl. (3) die sehr große Steigung von 47,5 ppm ergibt, wobei im Falle dieser ^{19}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 Brechungsindexes 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 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 $\text{PBr}_3 \cdot \text{P}_4$ -Komplexes wurde Gl. (8) verwendet. In Abb. 4 sind die doppelt korrigierten Verschiebungen Δ aufgetragen gegen das Verhältnis von Δ zu der Konzentration des Elektronendonators P_4 in Molen P_4

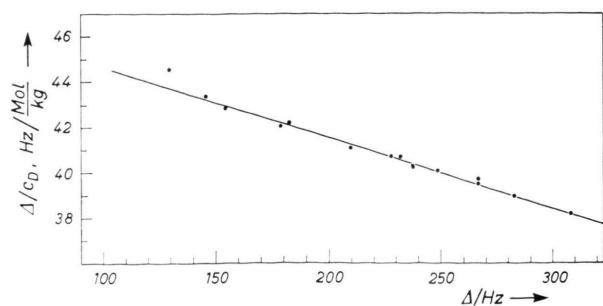


Abb. 4. Diagramm zur graphischen Bestimmung der Assoziationskonstanten und der chemischen Verschiebung des $\text{P}_4 \cdot \text{PBr}_3$ -Komplexes.

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-% P₄. Aus Abb. 4 kann die Assoziationskonstante als negative Geradensteigung abgelesen werden zu $K_g = (0,031 \pm 0,002) \text{ kg/Mol}$. Extrapolation von Δ/c_D gegen Null ergibt relativ zu reinem PBr₃ eine Verschiebung des Komplexes von $\Delta_0 = + (42$

$\pm 2)$ ppm. Die Fehlerangaben beziehen sich auf die Ablesegenauigkeit von K_g und Δ_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 PBr₃ als Standard für die chemische Verschiebung des Komplexes den aus Abb. 4 ermittelten Wert.

Titanium(IV) Complexes of Bifunctional Tridentate or Tetradeinate Schiff Bases

S. R. GUPTA and J. P. TANDON

Chemical Laboratories, University of Rajasthan, Jaipur (India)

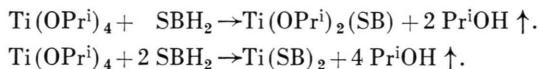
(Z. Naturforsch. 25 b, 1231—1234 [1970]; eingegangen am 30. Juni 1970)

Reactions of titanium isopropoxide with bifunctional tridentate Schiff bases, such as salicylidene-*o*-aminophenol, acetylacetone-*o*-aminophenol and benzoylacetone-*o*-aminophenol and bifunctional tetradeinate Schiff bases, such as bis-acetylacetone ethylenediamine, bis-benzoylacetone ethylenediamine and glyoxal-*o*-aminophenol have been investigated in different stoichiometric ratios. The resulting products $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{SB})$, $\text{Ti}(\text{SB})_2$, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{S}'\text{B}')$, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{S}''\text{B}'')$ and $\text{Ti}(\text{OPr}^i)(\text{S}'\text{B}')(S''\text{B}''\text{H})$ (where SBH_2 = bifunctional tridentate Schiff base, $\text{S}'\text{B}'\text{H}_2$ = bis-acetylacetone or bis-benzoylacetone ethylenediamine and $\text{S}''\text{B}''\text{H}_2$ = 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 tetradeinate Schiff bases, such as bis-acetylacetone ethylenediamine, bis-benzoylacetone ethylenediamine, bis-salicylaldehyde ethylenediamine and glyoxal-*o*-aminophenol have been investigated in different stoichiometric ratios. The resulting products $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{SB})$, $\text{Ti}(\text{SB})_2$, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{S}'\text{B}')$, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{S}''\text{B}'')$ and $\text{Ti}(\text{OPr}^i)(\text{S}'\text{B}')(S''\text{B}''\text{H})$ (where SBH_2 = bifunctional tridentate Schiff base, $\text{S}'\text{B}'\text{H}_2$ = bis-acetylacetone or bis-benzoylacetone ethylenediamine and $\text{S}''\text{B}''\text{H}_2$ = 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 publications¹ 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 tetradeinate Schiff bases have been synthesized with a view to make comparative studies of the resulting derivatives. Very recently, BRADLEY et al.² 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).

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

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