

³¹P-NMR-Untersuchungen an linearen Phosphorylphosphazenen

³¹P NMR Investigations on Linear Phosphorylphosphazenes

Gerhard Schilling*, Claus W. Rabener und Wendel Lehr

Anorganisch-Chemisches und Organisch-Chemisches Institut der Universität,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Z. Naturforsch. **37 b**, 38–42 (1982); eingegangen am 19. Juni 1981

³¹P NMR Spectra, Linear Phosphorylphosphazenes

The ³¹P NMR Spectra of $\text{PCl}_3\text{NPCl}_2\text{O}$ (**1**) and the homologous compounds **2–4** do not indicate any rotational isomers in the temperature range 183–413 K. The observed values for $\nu/2$ depend on the viscosity of the solvent and on the temperature of the sample. They are reduced to T¹ relaxation effects, where the spin rotational mechanism may be dominant in the case of the small molecules and the PCl_3 group.

Nach ³¹P-NMR-Untersuchungen existiert bei Diphosphinaminen in Lösung ein Rotamerengleichgewicht [1]. Auch die Polymeren $(\text{NPF}_2)_n$ und $(\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2)_n$, die aber ein P=N—P-Gerüst besitzen, zeigen laut Röntgenstrukturanalyse unterhalb -56°C eine planare *cis-trans*-Geometrie, bei höherer Temperatur dagegen eine nicht planare Anordnung [2]. Inzwischen wurde bei $\text{PCl}_3\text{NPCl}_2\text{O}$ (**1**), dem einfachsten Vertreter dieser Stoffklasse, das Vorliegen von drei Rotationsisomeren beschrieben [3]. Im Rahmen unserer Untersuchungen an Phosphazenen haben wir **1a**, die mit ¹⁵N markierte Verbindung **1b** und die entsprechenden Homologen **2–4** dargestellt und mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektroskopie die Frage nach der Existenz von Rotameren bei diesem Verbindungstyp zu beantworten versucht.

Ergebnisse und Diskussion

In den Tabn. I–IV sind die spektroskopischen Daten für **1–4** zusammengefaßt. Die ³¹P-NMR-Spektren von **2–4** sind nicht nach erster Ordnung

Tab. II. ³¹P-Chemische Verschiebungen für **1–4** bei 36,43 MHz in verschiedenen Lösungsmitteln gegen ext. H_3PO_4 (85%).

	a	b	c	d	e	Lösungsmittel
1	+ 2,9 — 2,2 — 2,3 — 4,9	— 11,7 — 12,0 — 12,3 — 14,1				CD_3CN $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ CDCl_3 CFCl_3
2	+ 8,3 + 4,6	— 19,9 — 19,9	— 12,7 — 11,0			CD_3CN CDCl_3
3	+ 6,1	— 15,8	— 20,4	— 11,5		CDCl_3
4	+ 7,6	— 14,6	— 16,4	— 21,2	— 11,1	CDCl_3

Tab. I. Kopplungskonstanten i, J (Hz) für **1–4** in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Lösungsmittel.

	a b	b c	c d	d e	a c	b d	c e	a ¹⁵ N	b ¹⁵ N	T (K)	Lösungsmittel
1a	18,5 20,4 19,3									303	rein, CFCl_3
										303	$\text{CDCl}_3, \text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$
										303	CD_3CN
1b	18,5 20,4							18,0 12,5	0 4	193 213	CFCl_3 CDCl_3
2	30,9 31,3 33,8 31,6	27,8 28,9 28,7 26,0		4,0 2,5 6,3 +						303	rein
										303	CDCl_3
										233	CDCl_3
										303	CD_3CN
3	32,8 36,0	37,2 44,4	27,6 29,3		4,2 8,3	4,5 8,7				303	CDCl_3
										223	CDCl_3
4	26,0	34,0	34,0	25,0	5,0	4,5	5,0			303	CDCl_3

* Nicht ermittelt wegen zu großer Halbwertsbreite.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. G. Schilling. 0340-5087/82/0100-38/\$ 01.00/0

Tab. III. Halbwertsbreite $\nu/2$ (Hz) als Funktion der Temperatur für **1**, POCl_3 , $(\text{PNCl}_2)_3$ und $(\text{PNCl}_2)_{4,5}$.

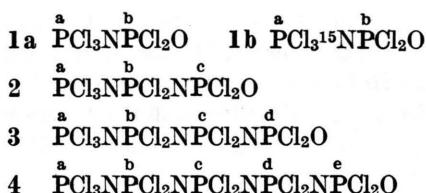
T	1 , PCl_3	1 , PCl_2O	POCl_3	$(\text{PNCl}_2)_3$	$(\text{PNCl}_2)_{4,5}$
303	20	11	28	14	4
273	17	7,5	24		
243	7,0	4,0	12		
233	6,5	3,2		3	
223	6,5	3,2			1,5
213			12		
203	4,0	2,0			

Tab. IV. Halbwertsbreite $\nu/2$ (Hz) als Funktion des Lösungsmittels bei **1**.

	PCl_3	PCl_2O	Viskosität η
CD_3CN	14	11	1,375
$\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$	12,4	6,1	1,844
CDCl_3	15,0	6,8	0,596
CFCl_3	20,0	11,0	0,31*

* Wert aus: „Frigen“, Handbuch für die Kälte- und Klimatechnik, Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt/M. 1969.

auswertbar, sie wurden deshalb durch Simulation berechnet. Dabei wurden solange die Parameter Kopplungskonstante J , chemische Verschiebung δ und die Halbwertsbreite $\nu/2$ geändert, bis experimentelles und berechnetes Spektrum praktisch übereinstimmten. Änderungen in der Halbwertsbreite erwiesen sich als notwendig, da bei verschiedenen Kernen eines Moleküls verschiedene Halbwertsbreiten auftreten.



Eine zweimal sorgfältig unter Stickstoff destillierte Probe von **1a** zeigt bei 314 und 324 K ein AB-Spinsystem mit $J = 18$ Hz. Weitere Temperaturerhöhung verursacht lediglich eine Vergrößerung der Halbwertsbreite ($\nu/2$). Auch in der unterkühlten Schmelze konnte das von Glidewell [3] angegebene Spektrum nicht reproduziert werden. In CFCl_3 als Lösungsmittel (Abb. 1) unterscheidet sich das Spektrum nicht von dem in der Schmelze. Selbst bis zu einer Temperatur von 183 K sind Vorgänge, die auf Koaleszenzphänomene hinweisen, nicht zu beobachten; im Gegenteil, wir beobachten mit sinkender

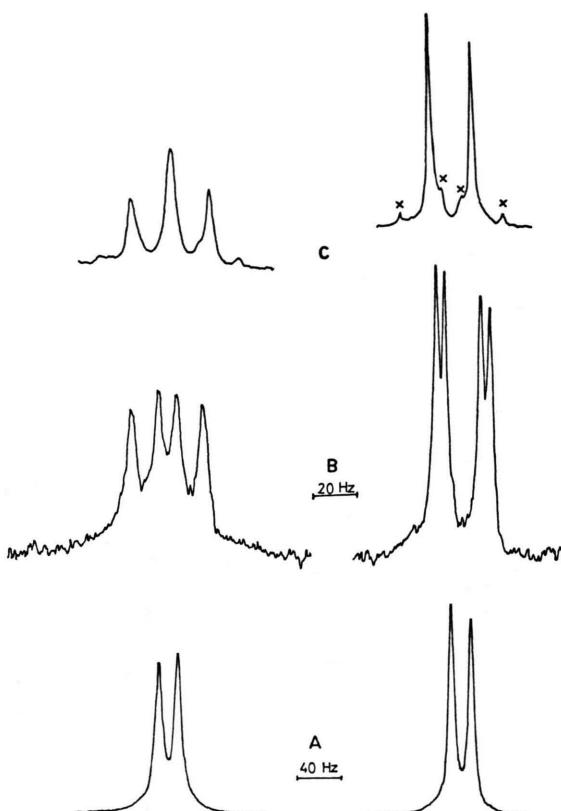


Abb. 1. ^{31}P -NMR-Spektren von **1a** (A), reine Schmelze bei 314 K; **1b** in CDCl_3 bei 223 K und in CFCl_3 bei 183 K (C). x Rotationsseitenbanden.

Temperatur eine signifikante Abnahme von $\nu/2$ (Tab. III) bei gleichbleibender Kopplungskonstante $^2J_{\text{PNP}}$. In $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ steigt $^2J_{\text{PNP}}$ um 2 Hz an, ändert sich jedoch nicht bis 413 K.

Wenn bei **1** Rotamere vorliegen und die Literaturdaten bezüglich der Kopplungskonstanten für diese Isomeren zutreffen [3], dann muß aus der Konstanz der Werte für $^2J_{\text{PNP}}$ in Lösung und in der Schmelze geschlossen werden, daß zwischen 183 und 413 K das Rotamerengleichgewicht konstant ist. Es folgt außerdem, daß die Energiebarriere sehr klein sein muß, so daß sich die Rotameren rasch ineinander umwandeln.

Wie **1** wurden auch die Verbindungen **2**, **3** und **4** bis 213 K vermessen, darüber hinaus **2** auch in der Schmelze untersucht. Die Spektren von **4** sind sehr kompliziert und konnten bisher quantitativ nur für $T = 303$ K ausgewertet werden. Trotzdem erkennt man bei **4** wie auch bei **2** und **3** keinerlei Anzeichen

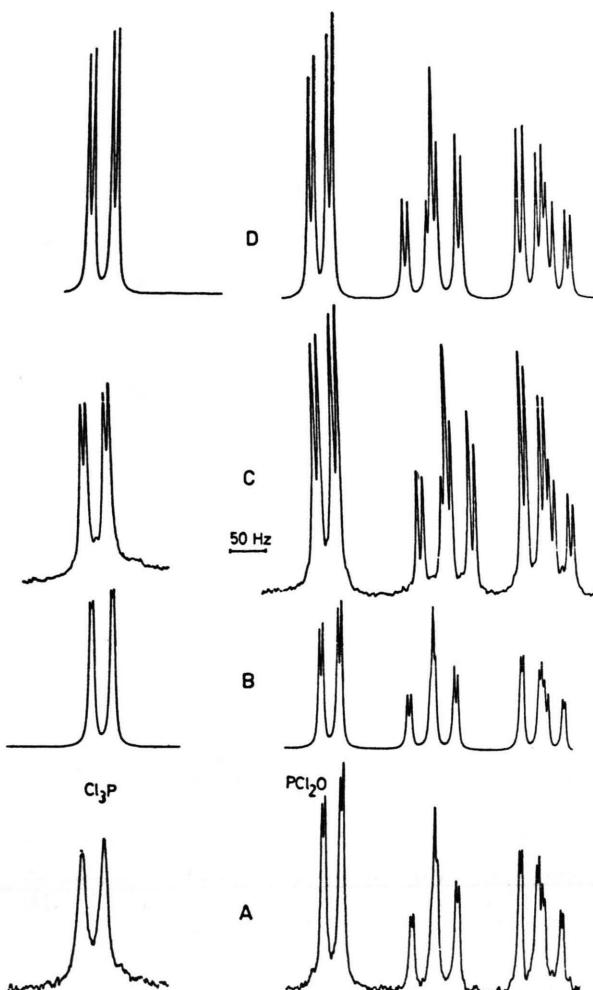


Abb. 2. ^{31}P -NMR-Spektren von **3** in CDCl_3 bei 36,43 MHz; A bei 303 K, C bei 223 K, B und D berechnete Spektren mit $\nu/2 = 4$ Hz.

für beginnende Koaleszenzvorgänge. Signifikant sind jedoch bei allen Verbindungen die mit fallender Temperatur abnehmenden Halbwertsbreiten. Verglichen mit **1** zeigen **2** und noch deutlicher **3** und **4** bereits bei Zimmertemperatur eine geringere Halbwertsbreite, die Abnahme von $\nu/2$ mit fallender Temperatur ist deshalb nicht mehr so stark ausgeprägt. Den gleichen Effekt finden wir auch bei den Cyclophosphazenen, z. B. nimmt $\nu/2$ bei $(\text{NPCl}_2)_8$ zwischen 303 und 173 K nur noch um 1 Hz ab. Die gesteigerte Auflösung der Spektren bei tieferen Temperaturen wird bei **2–4** vor allem durch das Anwachsen der Kopplungskonstanten verursacht. Deutlich erkennt man diese Tatsache an Verbindung **3**, bei der wir mit den Daten aus Tab. I und II

die Spektren mit gleichem $\nu/2$ bei 303 und 223 K berechnet haben (Abb. 2).

Aus Abb. 2 ist, wie der Vergleich mit den berechneten Spektren zeigt, die unterschiedliche Halbwertsbreite für die PCl_3 -Gruppe und die restlichen Phosphoratome zu erkennen. Diese Unterschiede findet man bei allen Verbindungen, wobei bei **1** die Unterschiede besonders ausgeprägt sind.

Die Vermutung, Änderungen von $\nu/2$ könnten auf Relaxationsphänomene zurückzuführen sein, veranlaßte uns, zunächst die zu 98% mit ^{15}N angereicherte Verbindung **1b** herzustellen, denn häufig werden Verbreiterungen auf die nicht vollständig ausgeteilte Kopplung zum ^{15}N -Kern mit seinem Quadrupolmoment zurückgeführt [4, 5]. **1b** verhält sich jedoch exakt wie die nicht markierte Verbindung **1a**. Ein weiterer Relaxationsmechanismus, der eine ähnliche Abhängigkeit von der Temperatur aufweist, ist die Relaxation durch Spin-Rotation. Dieser Mechanismus (SR) tritt vor allem bei kleinen Molekülen auf [6]. Wir haben deshalb zum Vergleich bei POCl_3 und $(\text{PNCl}_2)_{3-5}$ $\nu/2$ als Funktion der Temperatur gemessen (Tab. III) und finden wie im Falle von **1–4** dieselbe Temperaturabhängigkeit.

POCl_3 relaxiert praktisch ausschließlich nach den SR-Mechanismus [7]. Nach Hubbard [8] und Aksnes [7] gilt $T_{1\text{SR}}^{-1} \sim k T/\eta$, wobei η die Viskosität des Lösungsmittels ist. Wendet man diese Beziehung auf **1** an, so ergibt sich eine gute Korrelation zwischen der Temperatur und $\nu/2$. Dabei wurde $T_{1\text{SR}}^{-1} \sim \nu/2$ angenommen (Abb. 3). Auf Grund dieser Tatsache scheint uns vor allem bei **1** und weniger ausgeprägt bei **2–4** der SR-Mechanismus für die beobachteten Halbwertsbreiten verantwortlich zu sein.

Aus Abb. 2 wird deutlich, daß die Werte für die PCl_3 -Gruppe weniger gut korrelieren. Möglicherweise werden die noch ausstehenden T_1 -Messungen zeigen, daß für diese Gruppe die Relaxation nicht nur über die Rotation des Gesamt moleküls sondern zusätzlich über eine Eigenrotation erfolgt. Damit wären auch die höheren Halbwertsbreiten der PCl_3 -Gruppe bei den übrigen Verbindungen **2–4** erklärt. Ähnliche Verhältnisse sind bei Methyl- und Trifluormethylgruppen beschrieben [9].

Eine weitere Stütze für den vorgeschlagenen Mechanismus sehen wir in der Abhängigkeit der Halbwertsbreite vom Lösungsmittel (Tab. IV). Entsprechend der Hubbard-Gleichung findet man eine indirekte Proportionalität zwischen $\nu/2$ und der Viskosität des Lösungsmittels.

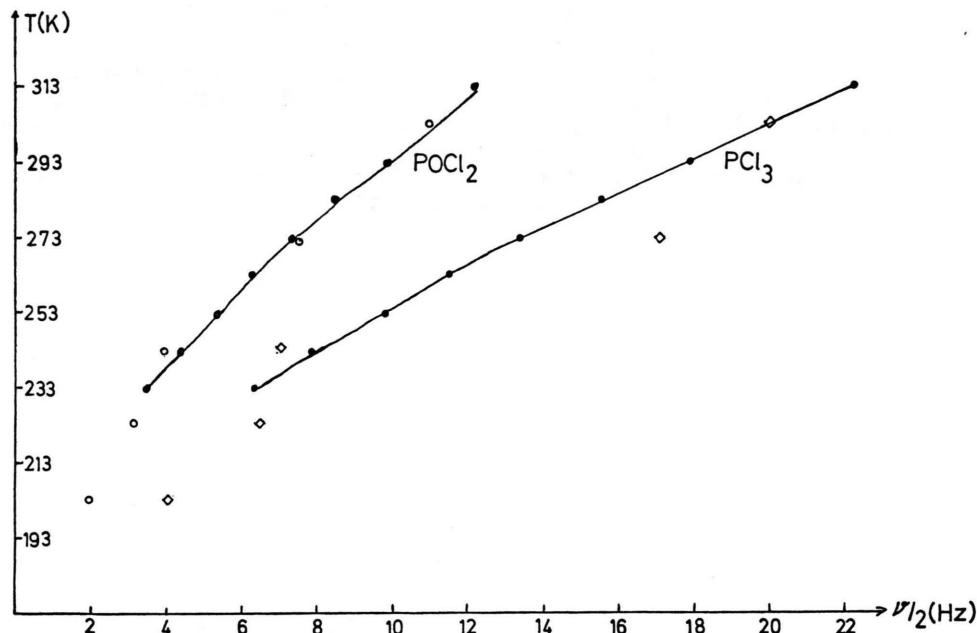


Abb. 3. Korrelation zwischen $\nu/2$ und $k \cdot T/\eta$ für 1. ● = berechnete, ○, ◇ = experimentelle Werte.

Getrennt von den Relaxationsphänomenen müssen die Änderungen in den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten betrachtet werden. Von den Verschiebungssänderungen ist vor allem die PCl_3 -Gruppe betroffen. Sie wird in 1 beim Übergang von CFCl_3 zu CD_3CN um 263 Hz nach tieferem Feld verschoben, während die POCl_2 -Gruppe lediglich eine Verschiebung von 87 Hz erfährt. Ähnliche Effekte treten auch bei 2 auf (Tab. II). Auch der Temperatureinfluß wirkt wesentlich stärker auf die PCl_3 -Gruppe als auf die übrigen Phosphoratome; auf diese Tatsache haben schon Riesel *et al.* [10] hingewiesen. Eine dritte Größe, nämlich die Kettenlänge beeinflußt diese Gruppe signifikant, während der Rest des Moleküls praktisch nicht auf diesen Parameter reagiert.

Die Änderungen der Kopplungskonstanten in Abhängigkeit vom Lösungsmittel sind eindeutig zu erkennen, doch ist bei dem vorliegenden Datenmaterial kein systematischer Gang zu erkennen. Beachtenswert sind hier vor allem die $^1J_{\text{PN}}$ -Kopplungen bei 1b: in CFCl_3 betragen sie 18 und ~ 0 Hz, in CDCl_3 12,5 und 4 Hz.

Mit fallender Temperatur nehmen bei 2–4 die Kopplungen zu, z.B. wurde bei 3 J in Schritten von 10° gemessen und eine lineare Zunahme festgestellt.

Beachtenswert ist hierbei die starke Zunahme der weiter reichenden Kopplungen ($^4J_{\text{PP}}$; Abb. 1). Im Gegensatz zu 2–4 sind die Kopplungskonstanten für 1 bis 193 K konstant. Auch die Kettenlänge wirkt auf die Größe der Kopplungskonstanten. Dabei nehmen die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungen mit wachsender Kettenlänge zu. Betroffen davon sind vornehmlich die Kopplungen im Inneren der Kette.

Die geschilderten Effekte – Änderungen in den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten – können erklärt werden, wenn Konformereengleichgewichte bei 2–4 ausgebildet werden, deren einzelne Individuen zwar durch eine sehr kleine Energiebarriere voneinander getrennt sind, von denen aber z.B. bei tiefer Temperatur oder beim Wechsel des Lösungsmittels eines bevorzugt im Gleichgewicht vorliegt. Wahrscheinlicher erscheint jedoch, daß Lösungsmittel *etc.* in das Bindungssystem, etwa durch Polarisierung, eingreifen. In diesem Zusammenhang gewinnt die bei allen Verbindungen festgestellte höhere Halbwertsbreite und die daraus abgeleitete Rotation der PCl_3 -Gruppe eine außerordentliche Bedeutung. Würden T-1-Messungen diesen Befund endgültig beweisen, dann sollten exaktere Aussagen über die Bindungsverhältnisse in solchen Molekülen möglich sein.

Experimenteller Teil

Verbindungen **1**, **1b** und **2** wurden nach bekannten Verfahren dargestellt [11]. Verbindung **3** wurde analog der Vorschrift in [12] hergestellt. Abweichend hiervon gelang es erstmals, das Produkt durch Kurzweg-UH-Vakuumdestillation zu reinigen [13]. Abweichend von den bisher behandelten Produkten wurde **4** durch Hydrolyse von

$(\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_2\text{NPCl}_2\text{NPCL}_3)^+\text{PCl}_6^-$ mit Ameisensäure gewonnen [13].

Die Proben wurden mittels einer Abfüll-Vorrichtung unter Stickstoff in die NMR-Röhrchen überführt, mit ultra-trockenen Lösungsmitteln versetzt und dann Reste von im Lösungsmittel noch vorhandenem Sauerstoff durch Evakuieren entfernt: Apparatur-Zeichnung [14].

-
- [1] I. J. Colquhoun und W. McFarlane, C. Chem. Soc. **1977**, 1964.
 - [2] H. R. Allcock, G. F. Konopski, R. L. Kugel und E. G. Stroh, Chem. Commun. **1970**, 985; H. R. Allcock, R. L. Kugel und E. G. Stroh, Inorg. Chem. **11**, 1120 (1972).
 - [3] C. Glidewell, Inorg. Chim. Acta **37**, L 523 (1979).
 - [4] R. Keat und G. Bulloch, Inorg. Chimia Acta **33**, 245 (1979).
 - [5] H. Agahigian, G. D. Vickers, J. Roscoe und J. Bishop, J. Chem. Phys. **39**, 1621 (1963).
 - [6] R. K. Harris und E. M. Mc Vicker, J. Chem. Soc. Faraday II **72**, 2291 (1976).
 - [7] W. D. Aksnes, M. Rhodes und J. G. Powles, Mol. Phys. **14**, 333 (1968).
 - [8] P. S. Hubbard, Phys. Rev. **131**, 1155 (1963).
 - [9] B. E. Mann, „NMR and Periodic Table“, Acad. Press, London 1978.
 - [10] L. Riesel, J. Steinbach und B. Thomas, Z. Anorg. Allg. Chem. **451**, 5 (1979).
 - [12] A. A. Volodin, V. V. Kireev, V. V. Khoroshak und E. A. Filipov, Z. Obsch. Khim. **42**, 510 (1972); J. Gen. Chem. **42**, 104 (1972).
 - [11] M. Becke-Goering und W. Lehr, Z. Anorg. Allg. Chem. **325**, 287 (1963).
 - [13] W. Lehr und C. W. Rabener, Ringspaltungen von Chlorocyclophosphazenen mit PCl_5 , in Vorbereitung.
 - [14] C. W. Rabener, Dissertation Univ. Heidelberg 1980.