

## NMR-Kopplungskonstanten in freien und komplexierten phosphororganischen Liganden

NMR Coupling Constants in Free and Complexed Phosphororganic Ligands

K. HILDENBRAND und H. DREESKAMP

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Abteilung Strahlenchemie Mülheim/Ruhr

(Z. Naturforsch. 28b, 126–128 [1973];

eingegangen am 18. Dezember 1972/16. Januar 1973)

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^1\text{H}$ - $\{^{13}\text{C}\}$ -INDOR, phosphororganic compounds, transitionmetal complexes, P-C-coupling constants

Wegen der Bedeutung phosphororganischer Verbindungen als Liganden in Komplexverbindungen und der relativ hohen Empfindlichkeit von Wasserstoff und Phosphor in der NMR-Spektroskopie sind Kernresonanzspektren dieser Verbindungsklasse intensiv untersucht worden<sup>1</sup>. Allerdings wurden aus experimentellen Gründen bislang vornehmlich die leicht meßbaren absoluten Größen der Konstanten einer Kopplung über zwei Bindungen  $^2J_{\text{PH}}$  und  $^2J_{\text{PP}}$ <sup>2,3</sup> und ihre Änderung beim Übergang vom freien Liganden zum Komplex benutzt, um Aussagen über die Struktur des Moleküls zu machen<sup>4</sup>.

Einer theoretischen Interpretation leichter zugänglich sein sollten jedoch die Konstanten der Kopplung zwischen  $^{13}\text{C}$  und  $^{31}\text{P}$  über eine Bindung  $^1J_{\text{PC}}$ , vor allem da mit Hilfe der heteronuklearen Doppelresonanz Gesetzmäßigkeiten über  $^1J_{\text{XY}}$  zwischen schweren Kernen X und Y ganz allgemein erarbeitet wurden<sup>5–7</sup>. Um zu prüfen, ob aus diesen Gesetzmäßigkeiten Aussagen über die Struktur von Komplexen mit phosphororganischen Liganden gemacht werden können, wurden in dieser Arbeit an einigen Beispielen Kopplungskonstanten systematisch untersucht. Als einfachste Vertreter eines Liganden mit 4fach koordiniertem Phosphor wurden Trimethylphosphinmethylen,  $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$  (1), und das damit gebildete Trimethylphosphinmethylen-nickel-tricarbonyl,  $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{-Ni}(\text{CO})_3$  (2), sowie als Vertreter eines Phosphins das Diphenyläthylphosphin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{P}$  (3) und das damit gebildete Diphenyläthylphosphineisentetracarbonyl,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{P}\cdot\text{Fe}(\text{CO})_4$  (4) gewählt.

Die Verbindungen 1 und 2 stammen aus der Arbeitsgruppe von Prof. WILKE<sup>8</sup>, die Verbindungen 3 und 4 aus der Arbeitsgruppe von Dr. KOERNER von GUSTORF<sup>9</sup> am hiesigen Institut. Für  $^1\text{H}$ -,  $^1\text{H}$ - $\{^1\text{H}\}$ -Spektren wurde das HA-100 Spektrometer, für  $^{13}\text{C}$ -,  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ - und  $^1\text{H}$ - $\{^{13}\text{C}\}$ -Spektren wurde das XL-100 Spektrometer der Fa. Varian benutzt, teilweise unter Verwendung eines C-1024 bzw. TMC digitalen

Speichergerätes. In Tab. I sind Konzentrationen, Lösungsmittel und innere Standards der untersuchten Proben angegeben.

Aus den  $^1\text{H}$ -Spektren wurden die Beträge der Konstanten  $^2J_{\text{PCH}}$  und  $^1J_{\text{CH}}$  in 1 und 2 sowie  $^2J_{\text{PH}}$  und  $^3J_{\text{PH}}$  in 3 und 4 bestimmt. Unsere Daten an 1 stimmen sehr gut mit den frühzeitig von SCHMIDBAUR und TRONICH<sup>10</sup> bestimmten Werten überein.

Die absoluten Beträge der Konstanten  $J_{\text{PC}}$  folgten aus  $^1\text{H}$ -rauschenkoppelten  $^{13}\text{C}$ -Spektren, die Zuordnung der Resonanzen zu  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -ständigen C-Atomen aus nicht  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -Spektren mit Hilfe der charakteristischen C-H-Multiplett-Struktur.

An anderer Stelle wurde gezeigt<sup>8</sup>, daß in 2 eine weitreichende Kopplung  $^4J_{\text{HH}}$  auftritt und durch ein H- $\{^1\text{H}\}$ -Doppelresonanzenexperiment gleiches Vorzeichen der beiden Konstanten  $^2J_{\text{PH}}$  vom P zu den chemisch nicht äquivalenten Methyl- bzw. Methylenprotonen bestimmt. Nachdem es gelang, vom freien Liganden 1 eine Probe herzustellen<sup>11</sup>, in der der sonst rasche<sup>10</sup> Protonenaustausch genügend verlangsamt ist, um auch hier eine Kopplung  $^4J_{\text{HH}}$  zu beobachten, wurde an 2 das analoge H- $\{^1\text{H}\}$ -Experiment durchgeführt und ergab ungleiches Vorzeichen der beiden Konstanten  $^2J_{\text{PH}}$ .

Aus umfangreichen Untersuchungen<sup>5,12</sup>, in denen durch Doppelresonanzexperimente Vorzeichen von Kopplungskonstanten relativ zu der als positiv bekannten Konstanten  $^1J_{\text{CH}}$  bestimmt wurden, folgt eindeutig ein negatives Vorzeichen von  $^2J_{\text{PH}}$  (Methyl) in 1 und 2, und mit den oben angegebenen Experimenten also ein positives Vorzeichen in 1 und ein negatives Vorzeichen in 2 von  $^2J_{\text{PH}}$  (Methylen). Relativ zu diesen Konstanten wurden ein positives Vorzeichen von  $^1J_{\text{PC}}$  (Methylen) in 1 und 2 durch  $^1\text{H}$ - $\{^{13}\text{C}\}$ -INDOR-Spektren<sup>5</sup> bestimmt, und die aus  $^{13}\text{C}$ -Spektren bekannten Werte von  $|^1J_{\text{PC}}|$  bestätigt. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tab. I zusammengefaßt, die zum Vergleich auch die entsprechenden Daten von Triäthylphosphin 5 und Tetraäthylphosphoniumbromid 6 aus der Literatur<sup>12</sup> enthält.

In allen bislang untersuchten Fällen wurde gefunden<sup>13</sup>, daß eine Kopplungskonstante zwischen Protonen und irgendeinem magnetisch aktiven Kern X über zwei Bindungen, bezogen auf konstante positive gyromagnetische Verhältnisse, also eine normierte<sup>14</sup> Kopplungskonstante  $^2J_{\text{XCH}}$  negativer wird bei Umhybridisierung des zwischengeschalteten C-Atoms von  $\text{sp}^2$  zu  $\text{sp}^3$ . Der Gang von  $^2J_{\text{PH}}$  von + 6,5 Hz in 1 zu – 13,0 Hz in 2, und die Änderung der Konstanten  $^1J_{\text{CH}}$  sprechen für eine  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung in 1 und  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung in 2 des Methylenkohlenstoffs<sup>8</sup>. Diese Annahme wird durch die jetzt gemachte Beobachtung bestätigt:  $^1J_{\text{PC}}$  der Methylgruppen ändert sich bei der Komplexbildung praktisch nicht, während  $^1J_{\text{PC}}$  der Methylengruppe von + 90 Hz auf + 32,5 Hz abnimmt. Zusammen mit der Beobachtung, daß  $^2J_{\text{PH}}$  (Methyl) bei der Komplexbildung unverändert (– 12,5 Hz) bleibt, folgt eine unveränderte Verteilung des s-Elektrons des Phosphors auf die vier Valenzen, während der s-Anteil des Methylen-C-Atoms in der P-C-

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. H. DREESKAMP, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, D-4330 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34–36.

Tab. I. Kopplungskonstanten in Hz,  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen in ppm gegen Benzol.

	( $\text{CH}_3$ ) <sub>3</sub> P=CH <sub>2</sub> 1 10% in C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	( $\text{CH}_3$ ) <sub>3</sub> P-CH <sub>2</sub> - Ni(CO) <sub>3</sub> 2 5% in C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )P 3 10% in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )P · Fe(CO) <sub>4</sub> 4 10% in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P <sup>12</sup> 5	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> P <sup>+</sup> Br <sup>-12</sup> 6
$^2J_{\text{PH}}$ (Methyl)	- 12,5±0,2	- 12,5±0,2				
$^2J_{\text{PH}}$ (Methylen)	+ 6,5±0,2	- 13,0±0,2	0±0,2	(-) 9,5±0,2	(-) 0,5±0,2	- 12,7±0,2
$^3J_{\text{PH}}$			(+) 17,5±0,2	(+) 18,5±0,2	+ 13,8±0,1	+ 18,0±0,2
$^1J_{\text{CH}}$ (Methyl)	+ 128±1	+ 130±1				
$^1J_{\text{CH}}$ (Methylen)	+ 150±1	+ 123±1				
$^1J_{\text{PC}}$ (Methyl)	+ 57±3	+ 57±3				
$^1J_{\text{PC}}$ (Methylen)	+ 90±3	+ 32,5±3	(-) 12±1	(+) 31±1	- 14±1 <sup>a</sup>	+ 48,5±1,0
$^1J_{\text{PC}}$ (Phenyl)			(-) 15±1	(+) 47±1		
$^2J_{\text{PC}}$ (Methyl)			(+) 18±1	(±) 2±1	+ 14,1±0,2	- 4,3±0,4
δ Methyl	+ 110	+ 113	+ 113	+ 119		
δ Methylen	+ 131	+ 127	+ 102	+ 100		
δ Phenyl			- 11,9	- 6,7		

a Der von Mc Farlane (l. c.<sup>12</sup>) angegebene Wert ( $^1J_{\text{PC}}=0\pm 4$  Hz) ist nicht korrekt. ( $^1J_{\text{PC}}=14$  Hz, priv. Mitt. D. Z. Denney, Dez. 1972). Es ist deshalb hier der von uns selbst gemessene Wert (l. c.<sup>5</sup>)  $^1J_{\text{PC}}=-14\pm 1$  Hz in Trimethylphosphin (Reinsubstanz + 20% Benzol) angegeben.

Bindung von  $\text{sp}^2$  in Richtung  $\text{sp}^3$  bei der Komplexbildung abnimmt. Diese Interpretation basiert auf den Untersuchungen von FREI und BERNSTEIN<sup>15</sup>, die einen Zusammenhang zwischen s-Anteil einer C-C-Bindung und der Konstanten  $^1J_{\text{CC}}$  ergeben und eigenen Arbeiten<sup>5</sup>, die eine Analogie zwischen den Konstanten  $^1J_{\text{PC}}$  und  $^1J_{\text{CC}}$  aufgezeigt haben.

Eine Bestätigung der  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung des Methylenkohlenstoffs im Komplex 2 folgt auch aus der Strukturbestimmung von BARNETT und KRÜGER<sup>16</sup> von Tricyclohexylphosphinäthyliden-nickel-tricarbonyl, in der eine nahezu tetraedrische Umgebung des Methylenkohlenstoffs nachgewiesen wurde.

In Analogie zur bekannten Abhängigkeit einer geminalen H-H-Kopplung von der Elektronegativität eines Substituenten am mittleren C-Atom<sup>17</sup>, die durch ein einfaches MO-Modell beschreibbar ist<sup>18</sup>, wird auch in Phosphoniumionen eine Veränderung von  $^2J_{\text{PH}}$  zu positiven Werten bei steigender Elektronegativität des Substituenten gefunden. GALLAGHER<sup>19</sup> führt z. B. in Verbindung des Typs (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>X für  $^2J_{\text{PH}}$  folgende Werte an: (-)18,4 Hz für X = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (-) 13,1 Hz für X = H und (-) 5,84 Hz für X = Br. In diese Reihe läßt sich  $^2J_{\text{PH}}$  (Methylen) in Komplex 2 einordnen, wenn für die Bindung des Komplexes eine unpolare  $\sigma$ -Bindung zwischen Ni und einem  $\text{sp}^3$ -hybridisierten C-Atom angenommen wird.

Bei einer Komplexbildung von 3 zum Eisentetracarbonylkomplex 4 ändern sich die Kopplungskonstanten analog zum Übergang des Phosphins 5 zum Phosphoniumion 6.

Die von uns in diesen Fällen nicht bestimmten Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden aus Vergleich von 3 mit 5 und 4 mit 6 in Tab. I festgelegt. Da  $^2J_{\text{PH}}$  und  $^1J_{\text{PC}}$  im Komplex 4 und im Phosphoniumion

6 nahezu gleich sind und sich deutlich von den entsprechenden Werten in den freien Liganden 3 und 5 unterscheiden, folgt eine tetraedrische Anordnung der vier Valenzen des Phosphoratoms im Komplex 4. Die kleineren Absolutwerte von  $^1J_{\text{PC}}$  zum Methylen- als zum Phenyl-C-Atom (-12 bzw. -15 Hz in 3, + 31 bzw. + 47 Hz in 4) lassen sich erklären mit der  $\text{sp}^3$ - bzw.  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung des koppelnden C-Atoms<sup>14, 15</sup>.

Wie die Beispiele dieser Arbeit zeigen, stellt das Studium der Kopplungskonstanten ein einfaches und relativ sicheres Hilfsmittel dar, um Aussagen über die Struktur phosphororganischer Komplexe zu machen. Mit der wachsenden Verbreitung von  $^1\text{H}$ -rausgekoppelten  $^{13}\text{C}$ -FT-NMR-Spektren wird insbesondere den Konstanten  $^1J_{\text{PC}}$  eine besondere Bedeutung zukommen, da — wie hier gezeigt — diese Konstanten im freien Ligand und Komplex eindeutig unterschiedliche Werte besitzen. Ferner folgt diese Konstante aus solchen Spektren sofort aus einfachen Linienabständen, während wegen der Komplexität von  $^1\text{H}$ -Spektren  $^2J_{\text{PH}}$  im allgemeinen erst aus einer numerischen Analyse zu bestimmen wäre.

Unser Dank gilt Herrn Professor Dr. WILKE und Herrn Dr. HEYDENREICH sowie Herrn Dr. KOERNER von GUSTORF und Frau FISCHLER für die Überlassung der Verbindungen und Herrn BAUSCH für das H-{H}-Experiment an 1.

<sup>1</sup> J. F. NIXON u. A. PIDCOCK, Ann. Rev. NMR Spectr. 2, 345 [1969] Academic Press London and New York.

<sup>2</sup> G. MAVEL, Progress in NMR Spectroscopy 1, 251 [1969] (edited by J. W. EMSLEY, J. FEENEY, u. L. H. SUTCLIFFE) Pergamon Press.

<sup>3</sup> E. G. FINER u. R. K. HARRIS, Molecular Physics 13, 65 [1967].

- <sup>4</sup> R. D. BERTRAND, D. A. ALLISON u. J. G. VERKADE, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 71 [1970].
- <sup>5</sup> H. ELSENER u. H. DREESKAMP, *Ber. Bunsenges.* **73**, 619 [1969].
- <sup>6</sup> W. MCFARLANE, *Quart. Rev.* **XXIII**, 187 [1969].
- <sup>7</sup> C. J. JAMESON u. H. S. GUTOWSKY, *J. chem. Physics*, **51**, 2790 [1969].
- <sup>8</sup> F. HEYDENREICH, A. MOLLBACH, G. WILKE, H. DREESKAMP, E. G. HOFFMANN, G. SCHROTH, K. SEEVOGEL u. W. STEMPFLE, *Isr. J. Chem.* **10**, 293 [1972].
- <sup>9</sup> E. KOERNER VON GUSTORF, I. FISCHLER, J. LEITICH u. H. DREESKAMP, *Angew. Chemie* **84**, 1143 [1972].
- <sup>10</sup> H. SCHMIDBAUR u. W. TRONICH, *Chem. Ber.* **101**, 595 [1968].
- <sup>11</sup> R. BAUSCH, *priv. Mitt.*
- <sup>12</sup> W. MCFARLANE, *Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A*, **306**, 185 [1968].
- <sup>13</sup> P. KREBS u. H. DREESKAMP, *Spectrochim. Acta [London]* **25a**, 1399 [1969].
- <sup>14</sup> H. DREESKAMP u. G. STEGMEIER, *Z. Naturforsch.* **22a**, 1458 [1967].
- <sup>15</sup> K. FREI u. H. J. BERNSTEIN, *J. chem. Physics* **38**, 1216 [1963].
- <sup>16</sup> B. L. BARNETT u. C. KRÜGER, *J. Cryst. Mol. Struct.* **2**, 271 [1972].
- <sup>17</sup> J. A. POPLE u. A. A. BOTHNER-BY, *J. chem. Physics* **42**, 1339 [1965].
- <sup>18</sup> J. A. POPLE u. D. P. SANTRY, *Molecular Physics* **8**, 1 [1964].
- <sup>19</sup> M. J. GALLAGHER, *Austral. J. Chem.* **21**, 1197 [1968].