

Indirekte Kernspinkopplung zwischen Protonen und Elementen der IV. Gruppe

Von HERBERT DREESKAMP

Laboratorium für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. **19 a**, 139—142 [1964]; eingegangen am 10. Oktober 1963)

Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet

The indirect spin-spin coupling between protons and Ge⁷³, spin 9/2, in the tetrahedral molecule GeH₄ has been measured. $J_{\text{Ge}-\text{H}}=97,6$ Hz. Introducing the normalized coupling constant J' which is obtained by dividing the measured coupling constant by the product of the magnetogyric ratios of the coupling nuclei, a strong correlation is found between this quantity for XH₄ (X=C, Si, Ge, Sn, Pb) and the electron density of the valence electron at the nucleus obtained from HARTREE-FOCK calculations or experimental atomic data. This demonstrates that at least in these cases the FERMI contact contribution is dominant. For the analogous tetramethyl compounds the same relation holds only to the extent that the C—H coupling in the methyl group is constant.

Die indirekte Spin-Spin-Kopplung in Flüssigkeiten ist von RAMSEY¹ interpretiert worden. Eine Kopplung, die durch die rasche Molekularbewegung nicht zeitlich ausgemittelt wird, entsteht durch Kopplung der Elektronenspins in der Bindung oder durch Polarisation der Elektronen. Die numerische Rechnung lieferte für H₂ als Hauptbeitrag den FERMI-Kontaktterm. Für die C—H-Kopplung ergaben Rechnungen von KARPLUS und GRANT² sowie ein umfangreiches experimentelles Material³ das gleiche Ergebnis. Für Elemente schwerer als Kohlenstoff werden die Rechnungen jedoch sehr bald unhandlich und von schwer zu beurteilender Sicherheit⁴. In dieser Arbeit soll empirisches Material der Verbindungen XH₄ und X(CH₃)₄ (X=C, Si, Ge, Sn, Pb) vorgetragen werden, aus dem folgt, daß auch für die Kopplung von Protonen mit allen Elementen der IV. Gruppe zum mindestens in den tetraedrischen Molekülen der FERMI-Kontaktterm dominiert.

Berücksichtigt man allein den FERMI-Kontaktterm⁵, so ergibt sich für die Kopplung zwischen zwei Kernen N und N' mit den magnetogyrischen Verhältnissen γ_N und $\gamma_{N'}$

$$J_{NN'} = \frac{1}{h} \left(\frac{16 \pi \beta \hbar}{3} \right) \cdot \gamma_N \gamma_{N'} \cdot \frac{1}{\Delta E} \langle 0 | \delta(\mathbf{r}_{1N}) \delta(\mathbf{r}_{2N'}) | 0 \rangle. \quad (1)$$

¹ N. F. RAMSEY, Phys. Rev. **91**, 303 [1953].

² M. KARPLUS u. D. M. GRANT, Proc. Nat. Acad. Sci., Wash. **45**, 1269 [1959].

³ N. MULLER u. D. E. PRITCHARD, J. Chem. Phys. **31**, 768, 1471 [1959].

Der erste Faktor enthält die Konstanten h und \hbar und das Kernmagneteton β , der zweite die — für diese Betrachtung — zufälligen Eigenschaften der Kerne γ_N und $\gamma_{N'}$ und der dritte schließlich den Wert ΔE der mittleren Tripletanregungsenergie. Im Matrixelement kommt nur noch die Eigenfunktion des Grundzustandes vor. Für die Kopplung direkt miteinander gebundener Kerne sei angenommen, daß allein die in der N—N'-Bindung gepaarten Elektronen zu berücksichtigen sind³. Für sie sei eine VB-Wellenfunktion angenommen, die aus der (1s)-Wasserstofffunktion und einer (ns)(np)³ hybridisierten Eigenfunktion am Zentralatom aufgebaut sei (n =Hauptquantenzahl der Valenzelektronen von X). Damit ergibt sich für das Matrixelement:

$$\langle 0 | \delta(\mathbf{r}_{1N}) \delta(\mathbf{r}_{2N'}) | 0 \rangle = \frac{1}{1+S^2} \Phi_N(0) \Phi_{N'}(0), \quad (2)$$

wobei $\Phi_N(0)$ bzw. $\Phi_{N'}(0)$ die Elektronendichte der Bindungselektronen am Ort des Kerns N bzw. N' und S das Überlappungsintegral zwischen den (1s) und (ns)(np)³ Funktionen bedeuten.

Ergebnisse

Die Größe der Kopplung von Protonen über eine Bindung mit Isotopen der IV. Gruppe in den Verbindungen XH₄ sind für X=C, Si, Sn bekannt

⁴ G. KLOSE, Ann. Phys., Lpz. **8**, 220 [1961].

⁵ J. A. POPEL, W. G. SCHNEIDER u. H. J. BERNSTEIN, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill, New York 1959, p. 186.



(Tab. 1). Die Kopplungskonstante wurde für Germaniumwasserstoff gemessen; $J_{\text{Ge}-\text{H}} = 97,6 \text{ Hz}$ (siehe Experimentelles). Die Konstante für PbH_4 ist nicht bekannt und wegen der Instabilität der Verbindung schwer zu messen. Ein ungefährer Wert läßt sich aber mit einiger Sicherheit abschätzen: In der Reihe $\text{Sn}(\text{CH}_3)_i\text{H}_{4-i}$ ($i = 0, 1, 2, 3, 4$) sind alle Kopplungskonstanten $J_{\text{Sn}-\text{H}}$ und $J_{\text{Sn}-\text{C}-\text{H}}$ bekannt, für $\text{Pb}(\text{CH}_3)_i\text{H}_{4-i}$ allein für $i = 3$ und 4. Es sei mit¹⁰ angenommen, daß der charakteristische Gang der Kopplungskonstanten mit der Zahl der Methylsubstituenten durch Änderung der Hybridisierung des Zentralatoms bedingt sei. Ferner sei angenommen, daß die Kopplung eines Methylprotons zum Zentralatom in guter Näherung um einen konstanten Faktor kleiner als die eines direkt gebundenen Wasserstoffatoms sei (siehe Diskussion). Damit ergibt sich für PbH_4 eine Kopplungskonstante $J_{\text{Pb}-\text{H}} \approx 2640 \text{ Hz}$. Da im folgenden allein der Beitrag der Elektronenstruktur des Moleküls zur Kernspinkopplung diskutiert werden soll, sei die normierte Größe $J' = J/\gamma_N \cdot \gamma_N'$ eingeführt, in der die unterschiedlichen Eigenschaften der Kerne eliminiert sind. J' ist damit zahlenmäßig gleich der Kopplungskonstanten in Hz, wenn alle Kerne das magnetische Moment von einem Kernmagneton und den Spin eins besäßen. Für diese

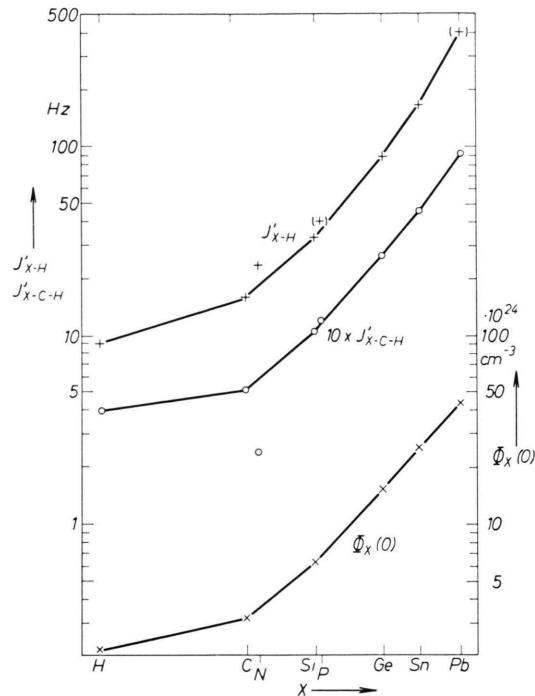


Abb. 1. Normierte Kopplungskonstanten der Wasserstoff- $J'_{\text{X}-\text{H}}$ und Tetramethylverbindungen $J'_{\text{X}-\text{C}-\text{H}}$ sowie der Elektronendichte $\Phi_X(0)$ am Ort des Kerns X als Funktion der Ordnungszahl von X.

Atom	Z	A	Spin	μ [μ_B]	$J_{\text{X}-\text{H}}$ [Hz]	Substanz	Anm.	$J_{\text{X}-\text{C}-\text{H}}$	Substanz	Anm.	$J_{\text{C}-\text{H}}$ [Hz]	Anm.
H	1	1	$\frac{1}{2}$	+ 2,7927	43,5	HD	6	- 12,4	CH_4	11, 12	125	3
C	6	13	$\frac{1}{2}$	+ 0,702	125	CH_4	3	- 4,0	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	13, 14	124	20
N	7	14	$\frac{1}{2}$	+ 0,4036	53	NH_4^+	7	0,54	$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	15	146	20
Si	14	29	$\frac{1}{2}$	- 0,5549	202,5	SiH_4	8	6,63	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	16	119	20
P	15	31	$\frac{1}{2}$	+ 1,1305	515	$\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{H}^+$	9	14,6	$\text{P}(\text{CH}_3)_4^+$	17		
Ge	32	73	$\frac{9}{2}$	- 0,8768	97,6	GeH_4		2,94	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$	18	126	18
Sn	50	119	$\frac{9}{2}$	- 1,0409	1931	SnH_4	10	54,2	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	10	128	10
Pb	82	207	$\frac{1}{2}$	+ 0,5837	2379	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{H}$	10	61,0	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$	13	133	10
								+, 1,1	CBr_2H^-	19	181	19
									$-\text{CBr}_2\text{H}$			

Tab. 1. Kernresonanzdaten der Wasserstoff- und Tetramethylverbindungen.

- ⁶ H. J. CARR u. E. M. PURCELL, Phys. Rev. **88**, 415 [1952].
⁷ R. A. OGG u. J. D. RAY, J. Chem. Phys. **26**, 1515 [1957].
⁸ E. A. V. EBSWORTH u. J. J. TURNER, J. Chem. Phys. **36**, 2628 [1962].
⁹ B. SILVER u. Z. LUZ, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 786 [1961].
¹⁰ N. FLITCROFT u. H. D. KAESZ, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1377 [1963].
¹¹ M. KARPLUS, D. H. ANDERSON, T. C. FARRAR u. H. S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. **27**, 597 [1957] (Absolut-Wert).
¹² H. J. BERNSTEIN u. N. SHEPPARD, J. Chem. Phys. **38**, 3012 [1963] (Vorzeichen).
¹³ H. DREESKAMP, Z. Phys. Chem., N. F. **38**, 121 [1963].
¹⁴ H. DREESKAMP u. E. SACKMANN, Z. Phys. Chem., N. F. **34**, 261 [1962] (Vorzeichen).
¹⁵ E. GRUNWALD, S. MAIBOOM u. A. LOEWENSTEIN, J. Chem. Phys. **27**, 641 [1957].
¹⁶ G. V. D. TIERS, J. Phys. Chem. **65**, 1916 [1961].
¹⁷ G. MARTIN u. G. MAVEL, C. R. Acad. Sci., Paris **253**, 644 [1961] (zitiert nach¹⁰).
¹⁸ A. SZALMONA, Private Mitteilung und Mol. Phys., im Druck.
¹⁹ R. FREEMAN u. W. A. ANDERSON, J. Chem. Phys. **39**, 806 [1963].
²⁰ H. SPIESECKE u. W. G. SCHNEIDER, J. Chem. Phys. **35**, 721 [1961].

Größe ist von LYNDEN-BELL und SHEPPARD²¹ der Name „coupling units“ [c. u.] vorgeschlagen worden. In Abb. 1 ist der Logarithmus von J' gegen den Logarithmus der Ordnungszahl Z des Zentralatoms X aufgetragen. In Tab. 1 und in Abb. 1 sind ferner die entsprechenden Werte der normierten Kopplungs- konstanten der Tetramethylverbindungen aus einer früheren Arbeit, sowie die der zu Methan, Neopentan und Tetramethylsilan isoelektronischen Ionen NH_4^+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ und $\text{P}(\text{CH}_3)_4^+$ angegeben. Die Kopplungs- konstante des zu Silan isoelektronischen Ions PH_4^+ ist nicht bekannt, ein ungefährer Wert liegt jedoch in $\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{H}^+$ vor. Mit demselben Argument wie in¹³ für Methan sind ferner die Werte von H_2 und CH_4 eingetragen.

Experimentelles

Germanium besitzt mit einer Häufigkeit von 7,6% das Isotop Ge^{73} mit dem Kernspin 9/2. Durch das damit verbundene elektrische Quadrupolmoment ist die Relaxation des Germaniumkerns in allen Molekülen, die keine Tetraeder-Symmetrie besitzen, so stark, daß bisher keine Kopplung des Ge^{73} mit Protonen bekannt ist²². In den symmetrischen Molekülen GeH_4 und $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ ist der Gradient der elektrischen Feldstärke am Ort des Zentralatoms Null, so daß der Mechanismus der Relaxation des Ge^{73} durch das elektrische Quadrupolmoment nicht wirksam sein kann und scharfe Linien zu erwarten sind. GeH_4 wurde als Flüssigkeit bei -30°C mit dem Varian 60 Mz-Spektrometer gemessen (Abb. 2). Die Linie bei $\delta=0$ ist die Bezugslinie Tetramethylsilan. Symmetrisch um das Hauptsignal bei $\delta=3,25$ ppm liegen äquidistant 10 Linien durch Kopplung der Protonen mit dem Isotop Ge^{73} . Die einzelnen Linien des Multipletts haben eine unterschiedliche Breite. Ob dies durch eine Relaxation über das Quadrupolmoment²³ bedingt ist, bedarf noch einer genaueren Untersuchung.

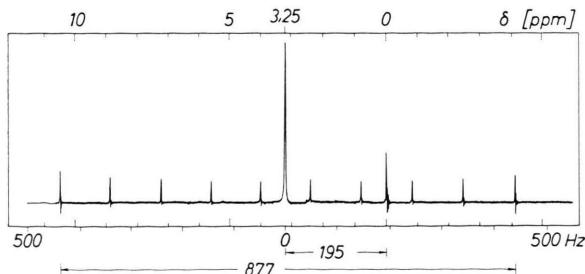


Abb. 2. Protonen-Kernresonanzspektrum von GeH_4 .

²¹ R. M. LYNDEN-BELL u. N. SHEPPARD, Proc. Roy. Soc., Lond. A **269**, 385 [1962].

Diskussion

Nach (1) und (2) ist die normierte Kopplungs- konstante $J'_{X-\text{H}}$ proportional zu

$$J'_{X-\text{H}} \propto \frac{1}{\Delta E} \frac{1}{1+S^2} \Phi_X(0) \cdot \Phi_H(0). \quad (3)$$

Die Werte für ΔE und S sollten in der hier untersuchten Reihe relativ konstant sein. Im wesentlichen ist damit $J'_{X-\text{H}}$ proportional dem Produkt der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des (1s)-Elektrons am Proton und der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des sp^3 hybridisierten Bindungselektrons am Kern X. Für dieses Elektron läßt sich $\Phi_{ns,X}(0)$ des (ns)-Elektrons aus HARTREE-FOCK-Rechnungen oder empirischen Daten der Atomspektren abschätzen. Die Werte von $\Phi_H(0)$ und $0,25 \cdot \Phi_{ns,X}(0)$ aus einer früheren Arbeit¹³ sind ebenfalls in Abb. 1 eingetragen. Die Korrelation zwischen $J'_{X-\text{H}}$ und $\Phi_X(0)$ ist auffallend gut und bestätigt die Vorstellung, daß der FERMI-Kontaktterm den überwiegenden Beitrag zur Kopplung liefert.

Eine analoge Korrelation zwischen $J'_{X-\text{C}-\text{H}}$ und $\Phi_X(0)$ war in¹³ für Tetramethylverbindungen angegeben worden. Bei der theoretischen Interpretation dieser Abhängigkeit war die bedenklichste Voraussetzung die einer konstanten Bindungsordnung zwischen Zentralatom X und den Methylprotonen unabhängig von X. Für die Kopplung von Protonen mit Kohlenstoff über zwei Bindungen in Molekülen mit Einfachbindung ist aber bekannt, daß sie negatives wie auch positives Vorzeichen haben kann. Ein negatives Vorzeichen wurde für Äthan²¹ und Äthyljodid¹⁴ bestimmt und scheint damit auch für Neopentan gesichert, ein positives für 1,1,2,2-Tetrabromäthan¹⁹. Ein Vergleich von $J'_{X-\text{C}-\text{H}}$ der Tetramethylverbindungen mit $J'_{X-\text{H}}$ der einfachen Hydride der IV. Hauptgruppe zeigt, daß das Verhältnis dieser Größen nicht konstant ist. Es ist zu erwarten, daß eine Änderung der Bindungsordnung zwischen X und H in den Tetramethylverbindungen proportional einer Änderung der C-H-Kopplung in der Methylgruppe ist. In der Tat zeigt Abb. 3 eine ungefähre Proportionalität zwischen dem Verhältnis von $J'_{X-\text{C}-\text{H}}$ und $J'_{X-\text{H}}$ zu der Kopplungskonstante $J_{\text{C}-\text{H}}$ der Methylgruppe. Die Punkte entsprechen Daten, bei denen auch das Vorzeichen, die Kreise, bei denen nur Absolutwerte bekannt sind. Eine im

²² J. E. DRAKE u. W. L. JOLLY, J. Chem. Phys. **38**, 1033 [1963].

²³ J. A. POPPLE, Mol. Phys. **1**, 168 [1958].

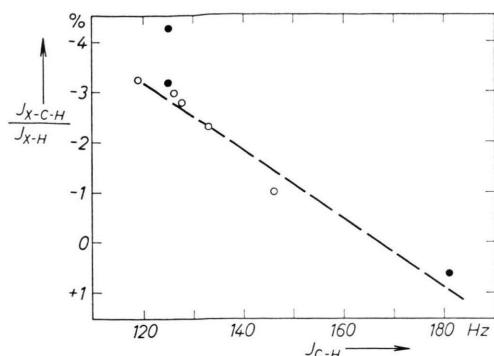


Abb. 3. Größe der J_{X-C-H} -Kopplung relativ zu J_{X-H} als Funktion der C–H-Kopplung der Methylgruppe.

Anm. b. d. Korr.: Ein entgegengesetztes Vorzeichen von J_{X-C-H} und J_{X-H} , das nach dieser Korrelation zu erwarten ist, konnte inzwischen auch für die Silicium- und Zinnverbindungen experimentell bestätigt werden, wie in einer späteren Arbeit ausführlich begründet werden soll.

wesentlichen gleiche Abhängigkeit wurde von BERNSTEIN und SHEPPARD¹² zwischen der geminalen H–H-Kopplung und der C–H-Kopplung gefunden.

Schließlich lässt sich auch der Absolutwert der Kopplung zwischen $C^{13} – C^{13}$, die von SHEPPARD und LYNDEN-BELL²¹ und FREI und BERNSTEIN²⁴ an einer Reihe von Verbindungen mit verschiedener Hybridisierung der C-Atome bestimmt worden sind, mit den Ergebnissen dieser Arbeit befriedigend erklären. In Tab. 2 sind die experimentellen und die nach (3) berechneten Werte zusammengestellt. Dabei ist einmal ΔE gleich dem Doppelten der Bindungsenergie und zum anderen ein konstanter Wert $\Delta E = 8$ eV angenommen worden. Im zweiten Fall ergibt sich in Anbetracht der benutzten Näherungen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Herrn Prof. Dr. Th. FÖRSTER möchte ich für die Förderung meiner Arbeit, Herrn Dr. H. BAECHLE für die Synthese des Germaniumwasserstoffs, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für apparative Unterstützung sehr herzlich danken.

	J_{exp} [Hz]	$1 + S^2$	$\Delta E = 2 D$ [eV] ²⁵	J_{ber} [Hz]	$\Delta E = \text{const}$ [eV]	J_{ber} [Hz]
$C(\text{sp}^3) – \text{H}$	125 ³	1,46	9	119 ⁸	8	134
$\text{Si}(\text{sp}^3) – \text{H}$	202 ⁸	1,55	6,6	241 ⁸	8	199
$C(\text{sp}^3) – C(\text{sp}^3)$	36 ²⁴	1,61	5,8	60	8	43,5

Tab. 2. Berechnung der C–C-Kopplungskonstante.

²⁴ K. FREI u. H. J. BERNSTEIN, J. Chem. Phys. **38**, 1216 [1963].

²⁵ T. L. COTTRELL, The Strength of Chemical Bonds, Butterworths, London 1954.