

# Das Protonenresonanzspektrum des Phosphorwasserstoffs in einem nematischen Lösungsmittel \*

H. SPIESECKE

Laboratorium Magnetische Resonanz im Gemeinsamen Forschungszentrum EURATOM  
Ispra, Italien(Z. Naturforsch. **25 a**, 650—652 [1970]; eingegangen am 2. Februar 1970)

The analysis of the proton nmr spectrum of phosphine yields a value of  $94^{\circ}41' \pm 3'$  for the HPH bond angle. Using the microwave determined moment of inertia  $I_B = 6.28499 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$  in connection with the nmr results an absolute value of 1.427 Å for the PH bond is calculated.

Die Einführung nematischer Flüssigkristalle als anisotrope Lösungsmittel in die Kernresonanzspektroskopie<sup>1</sup> hat eine Fülle neuer Ergebnisse erbracht, deren wichtigstes zweifellos in der Möglichkeit zur Bestimmung von Molekülstrukturen in Lösung besteht<sup>2–4</sup>. Die partielle Ausrichtung der gelösten Gastmoleküle durch die nematische Mesophase bedingt das Auftreten einer weiteren Aufspaltung im Spektrum infolge der direkten innermolekularen Dipol-Dipol-Kopplungen, die umgekehrt proportional zur dritten Potenz des Abstandes zwischen zwei magnetischen Kerndipolen ist. Zur Abklärung des Anwendungsbereiches dieser neuen Methode ist es wichtig, gerade solche Moleküle auszuwählen, deren Struktur im gasförmigen Zustand mit Hilfe anderer Methoden schon hinreichend genau untersucht worden ist. Besonders geeignet schien uns in diesem Zusammenhang das Phosphin, dessen hohe Symmetrie ( $C_{3v}$ ) ein besonders einfaches Spektrum liefert und dessen Struktur durch Elektronenbeugung<sup>5</sup>, Mikrowellen-<sup>6</sup> und Infrarotspektroskopie<sup>7</sup> bestimmt worden ist.

## I. Experimentelles

Die Spektren wurden mit einem Varian DP 60-NMR-Spektrometer aufgenommen. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte nach der Audio-Seitenband-Methode.

Als Lösungsmittel diente ein eutektisches Gemisch von 60 Mol-% Butyl-p-(p-äthoxyphenoxycarbonyl)-phenyl-carbonat und 40 Mol-Proz. p-Capronyloxy-p-äth-

oxyazobenzol<sup>8</sup>. Die kristallin-flüssige Phase wurde an einer Vakuumapparatur bei höherer Temperatur gründlich entgast.

Anschließend wurde die für eine Konzentration von 20 Mol-Proz. berechnete Menge Phosphorwasserstoff in einer Gasbürette abgemessen und in das Probenröhrchen destilliert. Es wurde Matheson *lecture bottle grade* Phosphin ohne weitere Reinigung verwendet.

## II. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Das Spektrum des partiell orientierten Phosphorwasserstoffs ist in Abb. 1 zusammen mit dem theoretischen wiedergegeben, das unter Annahme der einzelnen Kopplungskonstanten durch ein iteratives Rechenprogramm simuliert wurde. Es besteht aus zwei symmetrischen Triplets im Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 1. Der Linienabstand in den einzelnen Triplets entspricht dem dreifachen Betrag der direkten Dipolkopplung zwischen den Protonen:

$$\Delta\nu_{HH} = 3 |B_{HH}|,$$

während die Verschiebung der beiden Triplets gegeneinander durch

$$\Delta\nu_{HP} = 2 |B_{HP} + J_{HP}| \quad (1)$$

gegeben ist<sup>9</sup>. In diesen Gleichungen sind die  $B$ -Werte für die H–H- und P–H-Kopplung wie folgt definiert<sup>10, 11</sup>:

$$B_{HH} = -\frac{h}{4\pi^2} \gamma_H^2 S_{HH} \frac{1}{r_{HH}^3};$$

$$B_{PH} = -\frac{h}{4\pi^2} \gamma_P \gamma_H S_{PH} \frac{1}{r_{PH}^3}. \quad (2)$$

\* Auszugsweise vorgetragen im Colloquium für Kernresonanzspektroskopie in Freiburg, 20.–24. Februar 1968.

<sup>1</sup> A. SAUPE u. G. ENGLERT, Phys. Rev. Letters **11** (10), 462 [1963].

<sup>2</sup> A. SAUPE, Angew. Chemie Int. Ed. **7**, 107 [1968].

<sup>3</sup> G. R. LUCKHURST, Quarterly Rev. **22**, 179 [1968].

<sup>4</sup> S. MEIBOOM u. L. C. SNYDER, Science **162**, 1337 [1968].

<sup>5</sup> L. S. BARTELL u. R. C. HIRST, J. Chem. Phys. **31**, 449 [1959].

<sup>6</sup> C. C. LOOMIS u. M. W. P. STRANDBERG, Phys. Rev. **81**, 798 [1951].

<sup>7</sup> V. M. MCCONAGHIE u. H. H. NIELSEN, J. Chem. Phys. **21**, 1836 [1953].

<sup>8</sup> H. SPIESECKE u. J. BELLION-JOURDAN, Angew. Chem. **79**, 475 [1967].

<sup>9</sup> G. ENGLERT u. A. SAUPE, Mol. Cryst. **1**, 503 [1966].

<sup>10</sup> A. SAUPE, Z. Naturforsch. **19 a**, 161 [1964].

<sup>11</sup> A. SAUPE u. G. ENGLERT, A. Povh, Adv. in Chemistry Series **63**, 51 [1967].



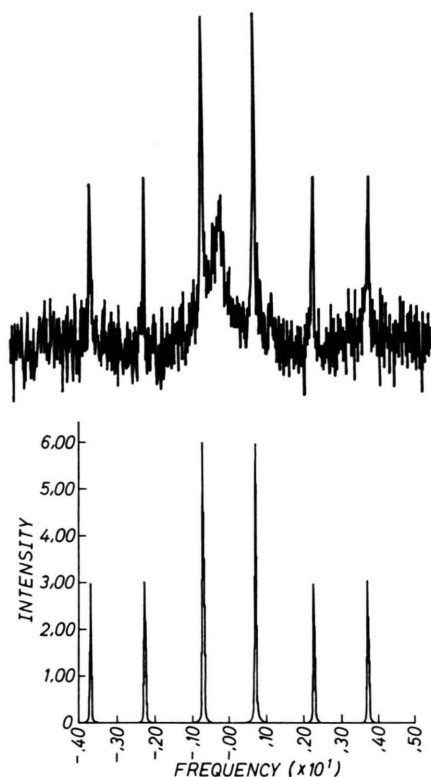


Abb. 1. Experimentelles und berechnetes Protonenresonanzspektrum des Phosphorwasserstoffs in einem nematischen Lösungsmittel bei 37 °C.

Drücken wir hierin  $S_{HH}$  und  $S_{PH}$  durch den Ordnungsgrad der dreizähligen Symmetrieachse  $S_{C_3}$  aus <sup>11</sup>,

$$S_{HH} = -\frac{1}{2} S_{C_3}; \quad S_{PH} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) S_{C_3}, \quad (3)$$

so können wir unter Berücksichtigung der Beziehungen zwischen  $\beta$  – dem Winkel zwischen der PH-Bindung und der dreizähligen Achse – und dem Bindungswinkel  $\alpha$

$$\frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) = 1 - 2 \sin^2 \alpha/2 \quad (4)$$

sowie

$$r_{HH} = 2 \sin \frac{\alpha}{2} r_{PH} \quad (5)$$

Temp. °C	$J_{PH}$ (Hz)	$B_{HH}$ (Hz)	$B_{PH}$ (Hz)	$\alpha_{nmr}$ *	$r_{nmr}/MW$ ** Å
37	182	178,8	37,6	$94^\circ 41' \pm 1'$	$1,427 \pm 0,002$
71	182	136,7	29,4	$94^\circ 47' \pm 3'$	1,428
83	182	116,0	23,6	$94^\circ 46' \pm 3'$	1,428

\*  $\alpha_{IR} 93^\circ 50'$ ,  $\alpha_{MW} 93^\circ 30'$ .

\*\*  $r_g 1,437 \pm 0,004$ ,  $r_o^{IR} 1,42(4)$ ,  
 $r_o^{MW} 1,419$ ,  $r_{equ.} 1,415$  Å.

Tab. 1. Kopplungskonstanten und Strukturparameter des Phosphins.

eine Gleichung für die Bestimmung von  $\alpha$  erhalten <sup>11</sup>.

$$\frac{B_{PH}}{B_{HH}} = 16 \frac{\gamma_P}{\gamma_H} \sin^3 \alpha/2 (2 \sin^2 \alpha/2 - 1). \quad (6)$$

Wir haben das Spektrum bei gleicher Gesamtkonzentration bei drei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, um die richtige Vorzeichenkombination zwischen  $B_{PH}$  und  $J_{PH}$  festzulegen. Nimmt man für  $J_{PH}$  ein negatives Vorzeichen an, wie es von FERRETTI und PAOLILLO <sup>12</sup> vorgeschlagen wird, so ändert sich der Bindungswinkel am Phosphor mit der Temperatur und man erhält Werte für  $\alpha$ , die weit über denen aus Mikrowellen- und Ultrarotmessungen bestimmten liegen. Benutzt man dagegen ein positives Vorzeichen, wie es von MCFARLANE <sup>13</sup> aus Doppelresonanzmessungen am Methylphosphit bestimmt wurde, so ergeben sich die in Tab. 1 aufgeführten Daten. Da die Richtung der Symmetrieachse nicht absolut festliegt, erhält man auch ähnliche Werte, wenn beide Kopplungen negatives Vorzeichen haben. Wir geben einer Orientierung der dreizähligen Achse parallel zum Feld ( $S_{C_3}$  positiv) den Vorzug, da man im allgemeinen bei der indirekten Kopplung von Protonen mit anderen Kernen der ersten Perioden über eine Bindung hinweg ein positives Vorzeichen findet <sup>14</sup>. Nimmt man für  $r_{PH}$  einen Abstand von 1,427 Å bei 31 °C und 1,428 Å bei 71 und 83 °C an, so erhält man aus den Gln. (2) und (3) die folgenden Werte für  $S$  in Tab. 2.

Wie aus Gl. (2) ersichtlich, ist es wegen des unbekannten Proportionalfaktors „S“ nicht möglich, absolute Werte für den Abstand zweier Kerne zu bestimmen. Man kann diese Schwierigkeit teilweise

Temp. °C	$S_{HH}$	$S_{C_3}$	$S_{PH}$
37	−0,0138	0,0276	−0,0022
71	−0,0106	0,0212	−0,0018
83	−0,0090	0,0180	−0,0015

Tab. 2. Orientierung charakteristischer Achsen des Phosphins in der Mesophase.

<sup>12</sup> J. A. FERRETTI u. L. PAOLILLO, *Recerc. Sci.* **A 36**, 1008 [1966].

<sup>13</sup> W. MCFARLANE, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1148.

<sup>14</sup> W. MCFARLANE, *Quat. Rev.* **23**, 187 [1969].

dadurch umgehen, wie von ENGLERT und SAUPE<sup>15</sup> gezeigt wurde, daß man zu den Kernresonanzdaten die Rotationskonstanten des Moleküls benutzt. Diese lassen sich aus Mikrowellen- und Infrarotmessungen sehr genau bestimmen und man macht die zusätzliche Annahme, daß die Trägheitsmomente sich beim Übergang in den flüssigen Zustand nicht ändern.

Beim Phosphorwasserstoff erhält man so eine Beziehung<sup>16</sup> zwischen  $I_B$ , dem Trägheitsmoment um eine senkrecht zur dreizähligen Symmetrieachse des Moleküls stehende Achse, dem HPH-Bindungswinkel, der aus den Kernresonanzdaten absolut bestimmbar ist und dem (P-H)-Abstand:

$$I_B = m_H r_{PH}^2 \left[ 2 \sin^2 \frac{\alpha}{2} + \frac{3 M_P}{M_P + 3 m_H} \left( 1 - \frac{4}{3} \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right) \right]. \quad (7)$$

Es zeigt sich, daß die aus spektroskopischen Messungen erhaltenen Werte (Tab. 1) für die (P-H)-Bindung gut übereinstimmen. Erwähnenswert ist jedoch, daß der von uns bestimmte Abstand nicht kleiner sondern größer als der Gleichgewichtsabstand  $r_e = 1,415 \text{ \AA}$  ist<sup>17</sup>. Eine Korrektur von Schwingungseinflüssen nach der von SNYDER und MEIBOOM<sup>18</sup> angegebenen Formel

$$r_{nmr} = r_e [1 - 2(a/r_e)^2] \quad (8)$$

führt daher zu zu kleinen Werten für  $r_{PH}$ .

Mit Tetramethylsilan als innerem Standard erhält man aus der Verschiebung des Signals in der isotropen und nematischen Phase des Lösungsmittels die Anisotropie der chemischen Verschiebung:

$$\Delta\sigma = \sigma_{||} - \sigma_{\perp} = \frac{2}{3} \Delta\delta/S_{||}. \quad (9)$$

Für Phosphin ergibt sich

$$\delta_{nem.} (34^\circ \text{C}) = 4,05 \pm 0,02 \text{ ppm},$$

$$\delta_{isotr.} (105^\circ \text{C}) = 1,69 \pm 0,02 \text{ ppm},$$

$$\Delta\delta_{PH_3} = -2,4 \pm 0,04 \text{ ppm}.$$

Damit erhält man für die Anisotropie der chemischen Verschiebung  $\Delta\sigma = -13,5 \text{ ppm}$ . Auch bei Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten, die normalerweise 2,5 ppm nicht überschreiten<sup>19</sup>, ist dieser Wert sehr groß und scheint durch den reinen p-Charakter der PH-Bindung verursacht zu werden. Quantitative Aussagen sind jedoch ohne die Bestimmung der Anisotropie der Phosphorabschirmung nicht möglich.

Die aus der Analyse des Protonenresonanzspektrums des Phosphins gewonnenen Daten für den Bindungswinkel ( $94^\circ 41'$ ) und den Kernabstand  $r_{PH}^{nmr-MW} = 1,427 \text{ \AA}$  stimmen gut mit den Werten, die mit anderen Methoden am gasförmigen  $\text{PH}_3$  erhalten wurden, überein.

Dem Leiter der Arbeitsgruppe, Herrn Professor Dr. MÜLLER-WARMUTH, dankt der Autor für die großzügige Förderung der Arbeit.

<sup>15</sup> G. ENGLERT u. A. SAUPE, Mol. Cryst. **8**, 233 [1969].

<sup>16</sup> G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II. D. van Nostrand Comp., 6. Ed., New York 1954, p. 438.

<sup>17</sup> K. KUCHITSU, J. Mol. Spectr. **7**, 399 [1961].

<sup>18</sup> L. C. SNYDER u. S. MEIBOOM, J. Chem. Phys. **47**, 1480 [1967].

<sup>19</sup> G. P. CEASAR, C. S. YANNONI u. B. P. DAILEY, J. Chem. Phys. **50**, 373 [1969].