

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ^{15}N -MARKIERTEN OCTASUBSTITUIERTEN CYCLOTETRAPHOSPHAZENEN

Berthold Thomas^a; Gisbert Grossmann^a; Hinrich Meyer^b

^a Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, Dresden, DDR ^b Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle, Halle, DDR

To cite this Article Thomas, Berthold , Grossmann, Gisbert and Meyer, Hinrich(1981) 'NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ^{15}N -MARKIERTEN OCTASUBSTITUIERTEN CYCLOTETRAPHOSPHAZENEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 10: 3, 375 — 381

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108077390

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108077390>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ¹⁵N-MARKIERTEN OCTASUBSTITUIERTEN CYCLOTETRAPHOSPHAZENEN

BERTHOLD THOMAS und GISBERT GROSSMANN

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, 8027 Dresden, DDR

und

HINRICH MEYER

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle, 402 Halle, DDR

(Received June 30, 1980; in final form September 8, 1980)

Aus den ³¹P- und ¹⁵N-NMR-Spektren von ¹⁵N-markierten octasubstituierten Cyclotetraphosphazenen, (¹⁵NPR₂)₄; R = F, Cl, Br, OMe, OPh, SEt, NMe₂, NHEt bzw. Me, wurden außer den chemischen Verschiebungen δ_P und δ_N auch die Kopplungskonstanten ¹J_{PN} und ²J_{PP} erhalten. Eine einfache Auswertung der Spektren zur Gewinnung dieser Kopplungskonstanten wird vorgestellt. Die experimentellen NMR-Parameter hängen in erster Linie von der Art des direkt an den Phosphor gebundenen Substituentenatoms ab. Die Kopplungskonstanten ¹J_{PN} und ²J_{PP} korrelieren mit der Elektronegativität der Substituenten und den Bindungszuständen im Phosphazenenring.

From ³¹P and ¹⁵N n.m.r. spectra of completely labeled octasubstituted cyclotetraphosphazenes (¹⁵NPR₂)₄ (R = F, Cl, Br, OMe, OPh, SEt, NMe₂, NHEt, or Me) chemical shifts, δ_P and δ_N, as well as coupling constants, ¹J_{PN} and ²J_{PP}, were obtained. A simple method of obtaining these coupling constants is presented. The experimental n.m.r. parameters depend, especially, on the nature of the substituent atom directly bonded to phosphorus. The coupling constants, ¹J_{PN} and ²J_{PP}, were found to correlate with substituent electronegativity and mode of bonding within the phosphazene ring.

EINFÜHRUNG

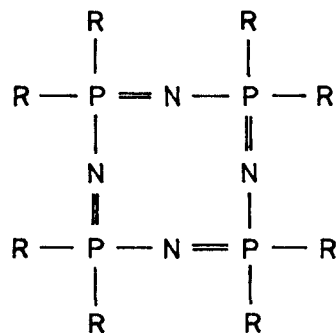
Im Verhältnis zu den zahlreichen Arbeiten, die detaillierte NMR-spektroskopische Untersuchungen an Cyclotriphosphazenen beinhalten, ist über die NMR-Parameter von Cyclotetraphosphazenen relativ wenig bekannt. Dies trifft insbesondere auf octasubstituierte Cyclotetraphosphazene, (NPR₂)₄, zu, von denen in den meisten Fällen lediglich die ³¹P-chemischen Verschiebungen bekannt sind,¹⁻⁷ wenn man von den Fällen absieht, bei denen die Substituenten R Protonen oder Fluorkerne enthalten und die entsprechenden Resonanzspektren dann zum Teil ebenfalls bekannt sind. Darüber hinaus wurden von Mason und Mitarbeitern⁸ aus ¹⁴N-NMR-Breitlinienuntersuchungen auch die N-chemischen Verschiebungen einiger Cyclotetraphosphazene angegeben, wobei diese Werte, der Methode entsprechend, nicht sehr genau sind.

Die Untersuchung vollständig ¹⁵N-markierter octasubstituierter Cyclotetraphosphazene mit Hilfe der ³¹P- und ¹⁵N-NMR-Spektroskopie ermöglicht es, außer den chemischen Verschiebungen δ_P und δ_N auch die Kopplungskonstanten ¹J_{PN} und ²J_{PP} zu erhalten und daraus Rückschlüsse auf das PN-Ringsystem zu ziehen. Entsprechende Untersuchungen sind von uns vorher bereits an hexasubstituierten Cyclotriphosphazenen durchgeführt und beschrieben worden.^{9,10}

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, eine Auswahl solcher ¹⁵N-markierter octasubstituierter Cyclotetraphosphazene zu synthetisieren, NMR-spektroskopisch zu untersuchen und die gewonnenen NMR-Parameter zu interpretieren. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Cyclotetraphosphazene werden mit denen der entsprechenden Cyclotriphosphazene verglichen.

ERGEBNISSE

Die NMR-Spektren ^{15}N -markierter octasubstituierter Cyclotetraphosphazene



sind, vorausgesetzt daß in den Substituentengruppen enthaltene H- oder F-Kerne entkoppelt werden, vom Spintyp $\text{AA}'\text{A}''\text{X}'\text{X}''\text{X}'''$. Wie aus Spektren von Cyclotetraphosphazenen mit unterschiedlichen Substituenten hervorgeht,¹¹ können bei der Auswertung die Kopplungskonstanten $^2\text{J}_{\text{NN}}$, $^3\text{J}_{\text{PN}}$, $^4\text{J}_{\text{PP}}$ und $^4\text{J}_{\text{NN}}$ wegen ihrer geringen Größe (sie sind in den Spektren meist nicht aufgelöst) vernachlässigt werden. Infolge der sehr großen Differenz der chemischen Verschiebungen von Stickstoff und Phosphor werden symmetrische Teilspektren erhalten, deren Zentren der jeweiligen Verschiebung entsprechen und deren Struktur lediglich vom Verhältnis der beiden Kopplungskonstanten $^2\text{J}_{\text{PP}}/^1\text{J}_{\text{PN}}$ anhängt. Es ist demnach möglich, in analoger Weise wie für die Cyclo-triphosphazene⁹ auch bei den Cyclotetraphosphazenen diese beiden Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{\text{PN}}$ und $^2\text{J}_{\text{PP}}$ mit einfachen Mitteln aus den experimentellen Teilspektren zu gewinnen.

$^1\text{J}_{\text{PN}}$ ergibt sich bei Vernachlässigung von $^3\text{J}_{\text{PN}}$ als die Hälfte des Abstandes der beiden äußeren starken Linien des betrachteten Teilspektrums. $^2\text{J}_{\text{PP}}$ kann graphisch aus einer Reihe von simulierten Modellspektren gewonnen werden. Abb. 1 zeigt den ^{15}N -Bereich solcher Modellspektren, bei denen $^1\text{J}_{\text{PN}}$ auf 30 Hz festgelegt worden ist und das Verhältnis $^2\text{J}_{\text{PP}}/^1\text{J}_{\text{PN}}$ von 0 bis 10 variiert wurde. Alle anderen Kopplungskonstanten sind gleich Null gesetzt. Der Abstand der beiden äußeren intensiven Linien ($\overline{aa'}$) bleibt jeweils konstant und beträgt $2\ ^1\text{J}_{\text{PN}}$. Die Struktur der Spektren ändert sich deutlich mit dem Verhältnis $^2\text{J}_{\text{PP}}/^1\text{J}_{\text{PN}}$. Betrachtet man die beiden intensiven Linien b und b', dann fallen diese für $^2\text{J}_{\text{PP}} = 0$ mit der mittleren Linie zusammen. Mit zunehmendem

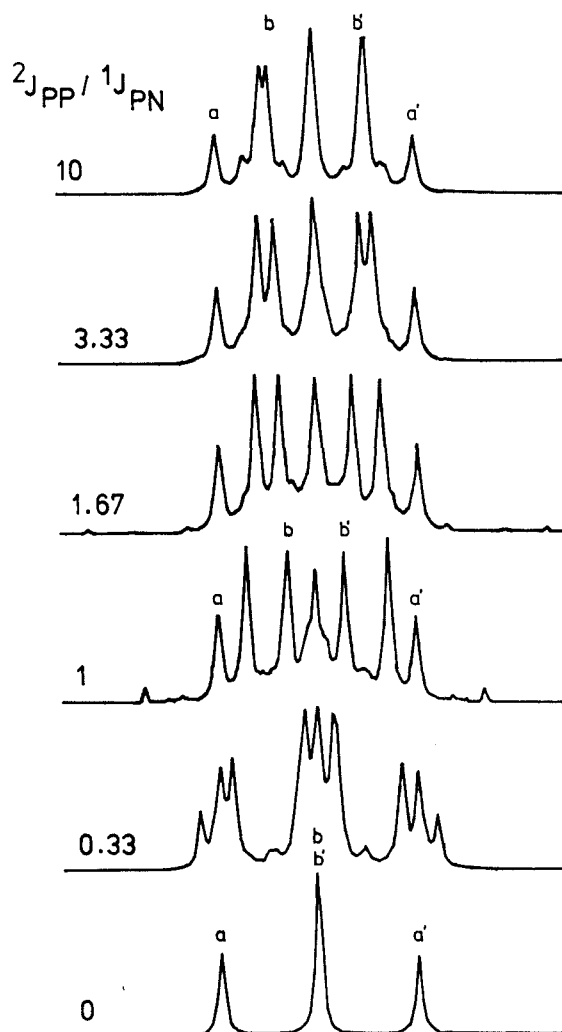


ABB. 1 Simulierte ^{15}N -Spektren von Verbindungen des Typs $(^{15}\text{NPR}_2)_4$. $^1\text{J}_{\text{PN}} = 30$ Hz, Linienbreite = 2,4 Hz.

Verhältnis $^2\text{J}_{\text{PP}}/^1\text{J}_{\text{PN}}$ treten diese Linien auseinander, um schließlich bei einem unendlich großen Verhältnis einen Abstand von $^1\text{J}_{\text{PN}}$ zu erreichen:

$$\overline{bb'} = \frac{1}{2}\overline{aa'} = ^1\text{J}_{\text{PN}}.$$

Stellt man den Quotienten $\overline{bb'}$ (in Hz)/ $^1\text{J}_{\text{PN}}$ als Funktion von $^2\text{J}_{\text{PP}}/^1\text{J}_{\text{PN}}$ dar, dann erhält man die in Abb. 2 wiedergegebene Kurve, mit deren Hilfe aus den experimentellen Spektren $^2\text{J}_{\text{PP}}$ sofort bestimmt werden kann, wie dies hier für die Beispiele $\text{R} = \text{F}$, OMe bzw. NMe_2 gezeigt ist. Die experimentellen ^{15}N -Spektren der genannten Verbindungen zeigt Abb. 3.

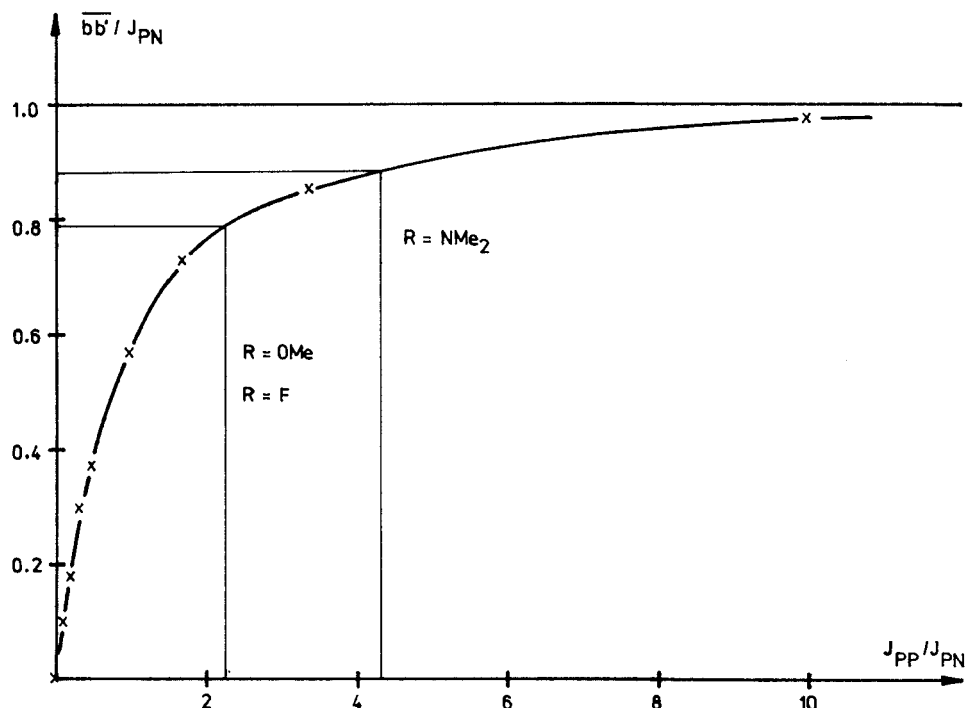


ABB. 2. Graphische Bestimmung der Kopplungskonstanten $^2J_{PP}$ von Verbindungen des Typs $(^{15}\text{NPR}_2)_4$ aus deren ^{15}N -Spektren.

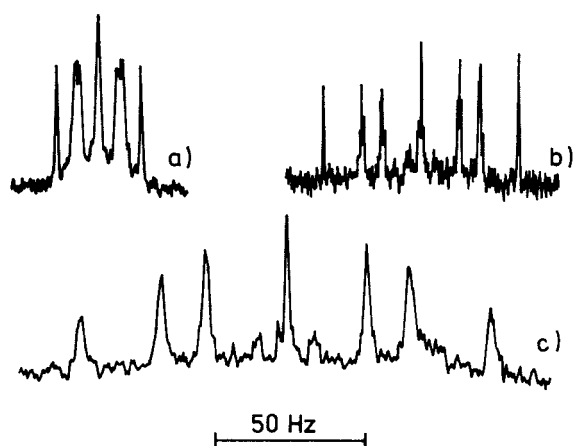


ABB. 3 Experimentelle ^{15}N -NMR-Spektren von ^{15}N -markierten Cyclotetraphosphazenen (a) $(^{15}\text{NP}(\text{NMe}_2)_2)_4$ (^1H -entkoppelt); (b) $(^{15}\text{NP}(\text{OMe})_2)_4$ (^1H -entkoppelt); (c) $(^{15}\text{NPF}_2)_4$ (^{19}F -entkoppelt).

In der Regel lassen sich die Kopplungskonstanten $^2J_{PP}$ bei Cyclotetraphosphazenen genauer bestimmen als bei Cyclotriphosphazenen, weil die Kurve auch bei größerem Verhältnis $^2J_{PP}/^1J_{PN}$ noch deutlich ansteigt.

In völlig analoger Weise wie aus den ^{15}N -Spektren kann die Bestimmung von $^1J_{PN}$ und $^2J_{PP}$ auch aus den ^{31}P -Spektren vorgenommen werden.

Die NMR-Parameter der untersuchten Cyclotetraphosphazene sind in Tabelle I zusammengefaßt und denen der entsprechenden Cyclotriphosphazene gegenübergestellt.

Die Kopplungskonstanten $^2J_{PP}$ von $(^{15}\text{NP}(\text{NHet})_2)_4$, $(^{15}\text{NPCl}_2)_4$ und $(^{15}\text{NPF}_2)_4$ wurden nur aus den ^{15}N -Spektren bestimmt, da die für die Bestimmung erforderlichen Linien in den Phosphorspektren nicht gut aufgelöst waren (bei den beiden erstgenannten Verbindungen wegen des geringen Betrages von $^1J_{PN}$, beim Fluorid, weil infolge der sehr starken P-F-Kopplungen im ^{19}F -entkoppelten ^{31}P -Spektrum beträchtlich verbreiterte Linien verblieben). Bei $(^{15}\text{NP}(\text{SEt})_2)_4$ und $(^{15}\text{NPBr}_2)_4$ wurden zur Bestimmung von $^2J_{PP}$ nur die ^{31}P -Spektren benutzt, da die ^{15}N -Spektren wegen der nur geringen Menge zur Verfügung stehender Substanzen bei der geringen Meßempfindlichkeit des ^{15}N -Kernes von unbefriedigender Qualität waren. Bei allen anderen Verbindungen wurden die P-P-Kopplungskonstanten

TABELLE I

NMR-Parameter von Cyclotetraphosphazenen des Typs $(^{15}\text{NPR}_2)_4$ und Cyclotriphosphazenen des Typs $(^{15}\text{NPR}_2)_3$

	δ_{P}^1		δ_{N}^2		$^1\text{J}_{\text{PN}}^3$		$^2\text{J}_{\text{PP}}$	
	$n = 4$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 3$
$(^{15}\text{NPM}_2)_n$	19,9	26,1	-300,0	-319,5	-23,8	-26,1	10,7	4,4
$(^{15}\text{NP}(\text{NMe}_2)_2)_n$	10,0	26,0	-314,8	-320,8	14,2	-7,5	60,2	ca. 40
$(^{15}\text{NP}(\text{NH}_2)_2)_n$	6,4	18,1	-306,7	-312,4	5,5	-7,8	>55	ca. 35
$(^{15}\text{NP}(\text{OMe})_2)_n$	2,4	20,8	-313,7	-317,8	32,7	7,5	74,3	ca. 70
$(^{15}\text{NP}(\text{OPh})_2)_n$	-12,4	8,7	-302,5	-305,9	37,5	7,1	80,6	ca. 70
$(^{15}\text{NP}(\text{SEt})_2)_n$	25,1	46,3	-270	-284,2	-34,0	-51,0	31,6	14,7
$(^{15}\text{NPF}_2)_n$	-17,7	9,3	-314,4	-314,5	68,8	24,9	155,0	ca. 190
$(^{15}\text{NPCI}_2)_n$	-6,5	20,0	-248,0	-258,8	-6,9	-31,7	>69 ⁴	ca. 50
$(^{15}\text{NPBr}_2)_n$	-69,9	-44,2	-230,8	-240,1	-35,3	-55,8	27,2	4,8

¹ Bezogen auf 85 %ige wäßrige Lösung von H_3PO_4 .² Bezogen auf reines $\text{Me}^{15}\text{NO}_2$.³ Die Vorzeichen wurden nicht experimentell bestimmt (s. Diskussion).⁴ Der bei ¹¹ angegebene Schätzwert ist zu niedrig.

aus beiden Teilspektren bestimmt. Die Übereinstimmung der erhaltenen Werte kann als gut bezeichnet werden; der Fehler bei der Bestimmung von $^2\text{J}_{\text{PP}}$ ist in den meisten Fällen kleiner als ± 2 Hz, nur beim Ethylamid und beim Chlorid können mit der beschriebenen Methode keine so genauen Werte erzielt werden.

DISKUSSION

Entsprechend den bei Cyclotriphosphazenen gewonnenen Erfahrungen¹⁰ kann auch bei den Cyclotetraphosphazenen davon ausgegangen werden, daß die experimentellen NMR-Parameter in erster Linie von der Art des direkt an den Phosphor gebundenen Substituentenatoms abhängen und daß es deshalb möglich ist, nur den Einfluß dieser Atome zu betrachten und zu vergleichen. Hierbei werden wie in der Reihe der trimeren Verbindungen Beziehungen zwischen den NMR-Parametern und der Stellung der betreffenden Elemente im Periodensystem sichtbar.

Die ^{31}P -chemische Verschiebung ändert sich innerhalb der Perioden von links nach rechts zu höherem Feld, in der 2. Periode vom Alkylphosphazenen über die Amide und Ester bis zum Fluorid, in der 3. Periode vom Thioester zum Chlorid. Innerhalb der Gruppen ist eine Tieffeldverschiebung zu beobachten, so vom Ester zum Thioester und vom Fluorid zum Chlorid (für die Hochfeldverschiebung des Bromids wurde noch keine befriedigende Erklärung gefunden). Faßt

man diese Ergebnisse zusammen, dann zeigt es sich, daß die ^{31}P -chemische Verschiebung von Cyclotetraphosphazenen analog der von Phosphorylverbindungen¹² und der von Cyclotriphosphazenen¹⁰ entscheidend von der Ladung am Phosphoratom abhängt.

Die ^{15}N -chemische Verschiebung ändert sich innerhalb der Gruppen sehr stark nach tieferem Feld, so z.B. vom Fluorid zum Bromid um 83,6 ppm. Innerhalb der 2. Periode ändert sich δ_{N} in nur geringem Maße; dieser Fakt ist besonders bemerkenswert, weil sich die betreffenden Phosphazene bezüglich ihrer Basizität drastisch unterscheiden und das Basizitätszentrum hier gerade das betrachtete Ring-Stickstoffatom ist. Es gibt offenbar keinen direkten Zusammenhang zwischen Basizität und ^{15}N -chemischer Verschiebung. Das wird besonders deutlich, wenn man das Octakisdimethylamidocyclotetraphosphazenen mit dem Octafluorocyclotetraphosphazenen vergleicht, dann unterscheiden sich deren ^{15}N -chemische Verschiebungen praktisch überhaupt nicht, während der Basizitätsunterschied beträchtlich ist: das Amid ist eine starke, das Fluorid aber eine außerordentlich schwache Base.¹³

Die Beträge der Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{\text{PN}}$ der Cyclotriphosphazene und Cyclotetraphosphazene korrelieren weder mit P-N-Bindungsparametern noch mit Substituentenparametern. Um die Änderungen von $^1\text{J}_{\text{PN}}$ innerhalb der Perioden und innerhalb der Gruppen interpretieren zu können, muß in beiden Fällen ein Wechsel des relativen Vorzeichens vorausgesetzt werden. Da

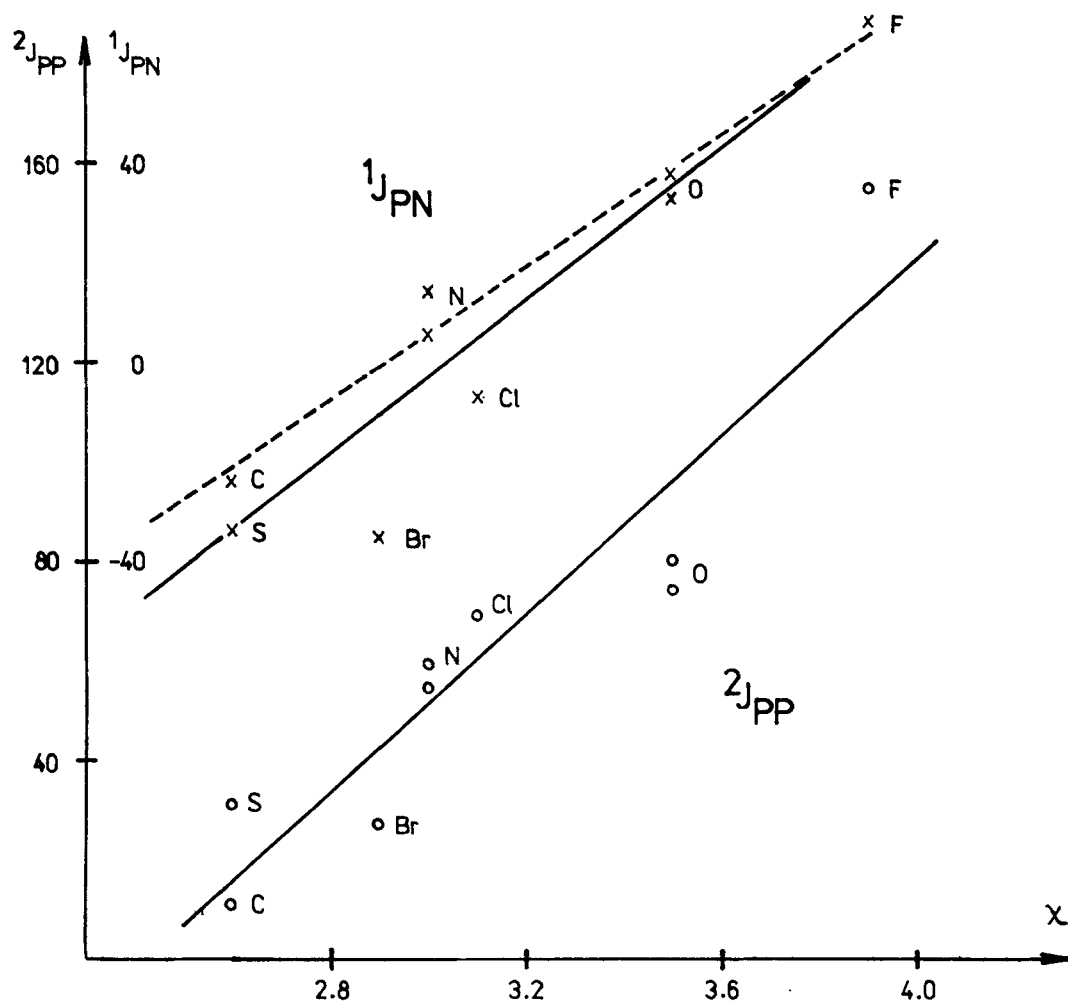


ABB. 4 Korrelation der Kopplungskonstanten $^1J_{PN}$ und $^2J_{PP}$ von Verbindungen des Typs $(^{15}\text{NPR}_2)_4$ mit der Elektronegativität der Substituentenatome: $r = 0.94$ für $^1J_{PN}$ (obere ausgezogene Gerade), $r = 0.987$ für $^1J_{PN}$ bei Substituentenatome der 2. Periode (unterbrochene Gerade), $r = 0.93$ für $^2J_{PP}$ (untere ausgezogene Gerade) (χ = Elektronegativität der Substituentenatome, r = Korrelationskoeffizient).

es uns bisher nicht möglich war, Vorzeichen der P-N-Kopplungskonstanten bei Cyclophosphazenen experimentell zu bestimmen, wurden diese Vorzeichen von uns bei den in Tabelle I wiedergegebenen Werten so gesetzt, daß sich sinnvolle Änderungen ergeben. Daß ein solches Vorgehen berechtigt ist, zeigen auch Untersuchungen an geminal disubstituierten Cyclotriphosphazenen, worüber in einer späteren Arbeit berichtet wird.

Die auf diese Weise erhaltenen Kopplungskonstanten korrelieren, wie Abb. 4 zeigt, gut mit den Elektronegativitäten der direkt an den Phosphor gebundenen Substituentenatome, der Korrelationskoeffizient beträgt 0,94 (ausgezogene

Regressionsgerade). Eine noch bessere Korrelation ($r = 0,987$) wird erhalten, wenn nur die Elemente der 2. Periode betrachtet werden (unterbrochene Regressionsgerade in Abb. 4). Die Korrelation der Kopplungskonstanten $^1J_{PN}$ mit den Elektronegativitäten der Substituenten entspricht völlig den Erwartungen, da das P-N-Bindungssystem bei Cyclophosphazenen in starkem Maße von der Art der Substituenten abhängt.¹⁴

Die P-N-Kopplungskonstanten ändern sich damit auch gleichlaufend mit den antisymmetrischen P-N-P-Valenzschwingungen in den IR-Spektren der entsprechenden Verbindungen^{15,16} bzw. mit den zugehörigen Kraftkonstanten. Die bei einigen

Beispielen gefundene,¹¹ allein vom Betrag der Kopplungskonstanten her nicht erklärbare Gegenläufigkeit beider Größen hebt sich mit Einführung der Vorzeichen auf.

Die von uns durchgeführten CNDO/2-Modellrechnungen zur Interpretation der NMR-Parameter von Cyclotriphosphazenen¹⁰ erlauben keine Aussage zur Änderung des Vorzeichens der Kopplungskonstanten $^1J_{PN}$, da für den Fermi-Kontakt-Term als dem sicherlich dominierenden Term für die Kopplung über eine Bindung nach der Pople'schen ΔE -Näherung¹⁷ eine solche Änderung des Vorzeichens nicht erfaßt werden kann. Die s-Bindungsordnung als die für den Vergleich entscheidende Veränderliche ist hierbei in quadratischer Form enthalten, so daß das Vorzeichen für den FC-Term nicht dadurch, sondern allein durch die gyromagnetischen Verhältnisse der kopplenden Kerne bestimmt wird. Durch die Änderung des Fermi-Kontakt-Terms wird aber immerhin die Änderung von $^1J_{PN}$ für die Elemente der 2. Periode qualitativ sehr gut wiedergegeben, wir aus Tabelle II zu erkennen ist. Es ergibt sich ein Korrelationskoeffizient von 0,992.

Mit einem Vorzeichenwechsel von $^1J_{PN}$ wird auch die von uns in⁹ gezeigte Unstimmigkeit in der Reihe der trimeren Halophosphazene aufgehoben, $^1J_{PN}$ und s-Bindungsordnung korrelieren gut miteinander.

Es wird allgemein angenommen, daß die Kopplungskonstanten $^2J_{PP}$ in Cyclophosphazenen positives Vorzeichen haben und daß kein Wechsel des Vorzeichens eintritt,⁵ zumindest dann nicht, wenn die Elektronegativität der Substituenten am Phosphor nicht kleiner ist als die von Kohlenstoff und Schwefel.¹⁸ Für gemischt-substituierte Cyclotriphosphazene zeigte bereits Finer,¹⁹ daß ein direkter Zusammenhang zwischen den P-P-Kopplungskonstanten und der Elektronegativität der Substituenten besteht. Das bestätigte sich

auch für die Kopplungskonstanten $^2J_{PP}$ der von uns untersuchten octasubstituierten Cyclotetraphosphazene, wie aus der unteren Regressionsgeraden in Abb. 4 zu erkennen ist.

Ein Vergleich der NMR-Parameter der Cyclotetraphosphazene mit denen der Cyclotriphosphazene läßt folgende allgemeine Schlußfolgerungen zu:

Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen ändern sich generell nach höherem Feld beim Übergang vom Sechsring zum Achtring. Die Ursache dafür sollte in der Veränderung der Symmetrie der 3p-2p-Bindungsorbitale, zu der es durch Aufhebung der Ringplanarität kommt, zu suchen sein.²⁰ Der Unterschied von δ_P zwischen trimerem und tetramerem Fluorid (letzteres ist als einziges Tetramer planar) ist zum Teil mit Hilfe von transannularen P-P-Bindungsanteilen erklärbar.²⁰

Die Cyclotetraphosphazene zeigen gegenüber den Cyclotriphosphazenen eine Änderung der ^{15}N -chemischen Verschiebung nach tieferem Feld. Auch hierfür sollte letztlich die Aufhebung der Ringplanarität verantwortlich sein, was durch den praktisch gleichen Wert für $(^{15}\text{NPF}_2)_3$ und $(^{15}\text{NPF}_2)_4$ augenscheinlich wird.

Mit Ausnahme von $^2J_{PP}$ bei den Fluorophosphazenen sind alle Kopplungskonstanten $^1J_{PN}$ und $^2J_{PP}$ bei den untersuchten Cyclotetraphosphazenen größer als bei den entsprechenden Cyclotriphosphazenen. Dies korreliert sowohl mit den bei den tetrameren Verbindungen kürzeren P-N-Bindungsabständen als auch mit den zunehmenden Frequenzen für $\nu_{P=N}$ in den IR-Spektren.

Zusammenfassend kann eingeschätzt werden, daß die hier diskutierten NMR-Parameter der Cyclophosphazene den durch die Substituenten auf das P-N-Ringsystem ausgeübten Einfluß empfindlich widerspiegeln.

EXPERIMENTELLES

Darstellung der Verbindungen

$(^{15}\text{NPF}_2)_4$ wurde nach Schenck und Römer²¹ durch Umsetzung von $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ (mit einem ^{15}N -Gehalt von 97,7%) mit PCl_5 in symmetrischem Tetrachlorethan dargestellt und vom $(^{15}\text{NPF}_2)_3$ und den oligomeren Chloriden chromatographisch an Kieselgel (mit Petrolether als mobiler Phase) abgetrennt.

$(^{15}\text{NPF}_2)_4$ erhielten wir nach Schmutzler und Mitarbeitern²² aus $(^{15}\text{NPF}_2)_4$ und NaF in Nitrobenzen. Das entstehende Produkt wurde während der Reaktion in einen Kühlfinger destilliert.

$(^{15}\text{NPBr}_2)_4$ entstand bei der Umsetzung von $^{15}\text{NH}_4\text{Br}$ mit PBr_3/Br_2 in symmetrischem Tetrachlorethan nach John und Moeller²³ in geringen Mengen neben $(^{15}\text{NPBr}_2)_3$ und anderen

TABELLE II

Fermi-Kontakt-Term und Kopplungskonstanten $^1J_{PN}$ von Cyclotriphosphazenen

Verbindung	FC-Term	$^1J_{PN}/\text{Hz}$
$(^{15}\text{NP}(\text{CH}_3)_2)_3$	86,32	-26,1
$(^{15}\text{NP}(\text{NH}_2)_2)_3$	105,42	-7,8/-6,1 ¹
$(^{15}\text{NP}(\text{OH})_2)_3$	128,87	6,4/7,5 ¹
$(^{15}\text{NPF}_2)_3$	150,39	24,9

¹ bei Estern und Amiden wurden der jeweils tiefste und höchste Wert eingesetzt.

Verbindungen. Die Spektren des $(^{15}\text{N}\text{PBr}_2)_4$ wurden aus den Spektren des Rohprodukts entnommen.

Die ^{15}N -markierten Ester wurden nach Fitzsimmons und Shaw^{24,25} durch Alkoholyse von $(^{15}\text{N}\text{PCl}_2)_4$ dargestellt, $(^{15}\text{N}\text{P}(\text{OMe})_2)_4$ mit Natriummethylat in Benzen und $(^{15}\text{N}\text{P}(\text{OPh})_2)_4$ mit Natriumphenolat in Dioxan. Die Reinigung erfolgte jeweils durch Umkristallisieren.

$(^{15}\text{N}\text{P}(\text{SEt})_2)_4$ wurde in geringen Mengen als Nebenprodukt bei der Darstellung von $^{15}\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_4(\text{SEt})_4$ aus $(^{15}\text{N}\text{PCl}_2)_4$ mit NaSEt in Ether nach Carroll und Shaw²⁶ erhalten.¹⁷ Die Isolierung erfolgte auf chromatographischem Wege.

Die im Ring ^{15}N -markierten Amidophosphazene erhielten wir durch Aminolyse von $(^{15}\text{N}\text{PCl}_2)_4$: das $(^{15}\text{N}\text{P}(\text{NMe}_2)_2)_4$ nach Evans und Allcock²⁷ mit Dimethylamin in Tetrahydrofuran und das $(^{15}\text{N}\text{P}(\text{NH}_2)_2)_4$ nach Ray und Mitarbeitern²⁸ mit Ethylamin in Ether. Auch hier erfolgte die Reinigung durch Umkristallisieren.

Die Darstellung von $(^{15}\text{N}\text{PMe}_2)_4$ geschah nach dem von Searle und Mitarbeitern⁷ beschriebenen Verfahren aus $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ und Dimethyltrichlorphosphoran in symmetrischem Tetrachlorethan. Trimeres und tetrameres Methylphosphazen wurden ohne vorherige Auftrennung spektroskopiert.

Aufnahme der NMR-Spektren

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in CDCl_3 -Lösung mit einem Bruker-FT-Spektrometer WH 90 DS bei 9,1 MHz (^{15}N) bzw. 36,44 MHz (^{31}P). Als externe Standards dienten reines ^{15}N -markiertes Nitromethan bzw. 85% ige wäßrige Lösung von H_3PO_4 . Bei der Angabe der chemischen Verschiebungen bedeutet positives Vorzeichen Verschiebung nach tieferem Feld gegenüber der Referenzsubstanz.

Von allen Verbindungen, die in den Substituentengruppen Wasserstoffatome enthalten, wurden breitbandig protonenentkoppelte Spektren aufgenommen. Die Aufnahme der Fluorophosphazene erfolgte mit ^{19}F -Entkopplung. Da eine solche ^{19}F -Entkopplung für das Spektrometer nicht vorgesehen war, wurde die Protonen-Entkopplungsspule im Probenkopf auf die ^{19}F -Resonanzfrequenz abgestimmt und die Fluor-Entkopplungsfrequenz einem Synthesizer entnommen. Auf diese Weise können ohne zusätzliche Abstimmung des Protonen-Entkopplers nur mittlere Entkopplungsleistungen von 2–3 W erreicht werden.

Bei der Auswertung der Spektren kann davon ausgegangen werden, daß praktisch vollständig ^{15}N -markierte Verbindungen vorgelegen haben, denn bei dem angegebenen ^{15}N -Gehalt von 97,7% für das $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ entspräche das auf die Cyclotetrapler nur mittlere Entkopplungsleistungen von 2–3 W erreicht, 8,6% dreifach und 0,3% weniger markierter Verbindung.¹¹

Simulation der Spektren

Die Spektrensimulation wurde mit dem PANIC-Programm am Computer Aspect 2000 durchgeführt.

DANKSAGUNGEN

Wir danken Herrn Dr. D. Scheller für die ^{19}F -Entkopplungsexperimente und Herrn Dr. G. Seifert für die Durchführung von CNDO/2-Rechnungen und für helfende Diskussionen.

LITERATUR

1. T. Moeller, unveröffentlichte Ergebnisse ref. in *Topics in Phosphorus Chemistry*, **5**, 406 (1967).
2. N. Zumbulyadis und B. P. Dailey, *J. Magn. Res.*, **13**, 189 (1974).
3. L. G. Lund, N. L. Paddock, J. E. Proctor und H. T. Searle, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2542.
4. K. John und T. Moeller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **22**, 199 (1961).
5. R. Keat, R. A. Shaw und M. Woods, *J.C.S. Dalton*, **1975**, 1582.
6. B. Thomas und G. Großmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **448**, 100 (1979).
7. H. T. Searle, J. Dyson, T. N. Ranganathan und N. L. Paddock *J.C.S. Dalton*, **1975**, 203.
8. J. Mason, W. van Bronswijk und J. G. Vinter, *J.C.S. Dalton*, **1977**, 2337.
9. B. Thomas und G. Großmann, *J. Magn. Res.*, **6**, 333 (1979).
10. B. Thomas, G. Seifert und G. Großmann, *Z. Chem.*, **20**, 217 (1980).
11. B. Thomas und G. Großmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **448**, 107 (1979).
12. G. Großmann, M. Gruner und G. Seifert, *Z. Chem.*, **16**, 362 (1976).
13. D. Feakins und R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2387.
14. K. A. R. Mitchell, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 2683.
15. S. Pantel und M. Becke-Goehring, *Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoffchemie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1969.
16. H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, London, 1972.
17. J. A. Pople und D. P. Santry, *Mol. Phys.*, **8**, 1 (1964).
18. K. Schumann und A. Schmidpeter, *Phosphorus*, **3**, 51 (1973).
19. E. G. Finer, *J. Mol. Spectrosc.*, **23**, 104 (1967).
20. B. Thomas, G. Seifert, G. Großmann und D. Scheller, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **260**, 225 (1979).
21. R. Schenck und G. Römer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **57**, 1343 (1924).
22. R. Schmutzler, T. Moeller und F. Tsang, *Inorg. Synth.*, **9**, 75 (1967).
23. K. John und T. Moeller, *Inorg. Synth.*, **7**, 76 (1963).
24. B. W. Fitzsimmons und R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1735.
25. B. W. Fitzsimmons und R. A. Shaw, *Inorg. Synth.*, **8**, 77 (1966).
26. A. P. Carroll und R. A. Shaw, *Inorg. Synth.*, **8**, 84 (1966).
27. T. L. Evans und H. R. Allcock, *Inorg. Chem.*, **18**, 2342 (1979).
28. S. K. Ray, R. A. Shaw und B. C. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3236.