

# NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen

Stefan Berger  
Siegmar Braun  
Hans-Otto Kalinowski

Band 3

## $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie

59 Abbildungen, 46 Tabellen



1993

Georg Thieme Verlag Stuttgart · New York

# Inhaltsverzeichnis

## <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie

1. Allgemeines	1	1.1	Standardisierung	1
		1.2	Meßtechnische Besonderheiten	1
2. <sup>31</sup> P-chemische Verschiebungen	4	2.1	Weißer Phosphor und Phosphor-Wasserstoffverbindungen	0 4
		2.2	Organische Phosphane des Typs $\text{PH}_x\text{R}_{3-x}$ , Phosphoniumsalze, Diphosphane und Polyphosphane	6
		2.3	Cyclophosphane, -polyphosphane, -phosphoniumsalze, Phosphole und Cyclophosphorane	11
		2.4	Phosphaalkene, Diphosphene, $\lambda^3$ -, $\lambda^5$ -Phosphinine, (Phosphorine) und Ylide	23
		2.4.1	Phosphaalkene, Diphosphene	23
		2.4.2	Phosphinine (Phosphorine)	29
		2.4.3	Ylide	30
		2.5	Phosphaalkine	31
		2.6	Phosphor-Stickstoff-Verbindungen	32
		2.6.1	Amino-phosphane, -phospheniumsalze, -phosphene und -phosphorane	32
		2.6.2	Zyklische Phosphor-Stickstoff-Verbindungen	34
		2.6.3	Phosphazene und Stickstoff-Phosphor-Ylide	36
		2.7	Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen	39
		2.7.1	Phosphoroxide, Phosphorsäuren und deren Salze	39
		2.7.2	Verbindungen des Typs $\text{R}_{3-x}\text{P}(\text{OR})_x$	44
		2.7.2.1	Azyklische Verbindungen	44
		2.7.2.2	Zyklische Verbindungen	44
		2.7.3	Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen mit vierbindigem Phosphor (Phosphoniumsalze)	47
		2.7.4	Phosphorane des Typs $\text{R}_x\text{P}(\text{OR})_{5-x}$ ( $x = 0-4$ )	48
		2.7.5	Phosphanoxide $\text{R}_3\text{PO}$ , Phosphinsäureester $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$ , Phosphonsäureester $\text{RP}(\text{O})(\text{OR})_2$ , Phosphorsäureester $(\text{RO})_3\text{PO}$ und deren Derivate	52
		2.7.5.1	Azyklische Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{PO}$ ( $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, Alkoxy oder Aryloxy}$ )	53
		2.7.5.2	Zyklische Phosphanoxide, Phosphin-, Phospon- und Phosphorsäureester und -amide	59

2.7.6	Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen mit sechsbindigem Phosphor	62
2.8	Phosphor-Schwefel-, Phosphor-Selen- und Phosphor-Tellur-Verbindungen	63
2.9	Phosphor-Halogen-Verbindungen	69
2.10	Phosphor-Übergangsmetall-Verbindungen	86
2.10.1	Kupfer-, Silber-, Gold-Phosphor-Verbindungen	88
2.10.2	Zink-, Cadmium-, Quecksilber-Phosphor-Verbindungen	92
2.10.3	Scandium-, Yttrium- und Lanthan-Phosphor-Verbindungen	95
2.10.4	Titan-, Zirkon-, Hafnium-Phosphor-Verbindungen	96
2.10.5	Vanadium-, Niob-, Tantal-Phosphor-Verbindungen	98
2.10.6	Chrom-, Molybdän-, Wolfram-Phosphor-Verbindungen	100
2.10.7	Mangan- und Rhenium-Phosphor-Verbindungen	107
2.10.8	Eisen-, Cobalt-, Nickel-, Ruthenium-, Rhodium-, Palladium-, Osmium-, Iridium-, Platin-Phosphor-Verbindungen	111

3.  $^{31}\text{P}$ , X-Spin, Spin-Kopplungen 119

3.1	Allgemeine Betrachtungen	119
3.2	Stereochemische Beziehungen	122
3.3	Spin, Spin-Kopplungen des $^{31}\text{P}$ -Kernes zu einzelnen Elementen	126
3.3.1	Phosphor, Wasserstoff-Kopplungen	126
3.3.1.1	$^{31}\text{P}$ , $^1\text{H}$ -Kopplungen über eine Bindung	126
3.3.1.2	$^{31}\text{P}$ , $^1\text{H}$ -Kopplungen über zwei Bindungen	127
3.3.1.3	$^{31}\text{P}$ , $^1\text{H}$ -Kopplungen über drei Bindungen	129
3.3.1.4	$^{31}\text{P}$ , $^1\text{H}$ -Kopplungen über mehr als drei Bindungen	133
3.3.2	Phosphor, Bor-Kopplungen	134
3.3.3	Phosphor, Kohlenstoff-Kopplungen	135
3.3.3.1	$^{31}\text{P}$ , $^{13}\text{C}$ -Kopplungen über eine Bindung	135
3.3.3.2	$^{31}\text{P}$ , $^{13}\text{C}$ -Kopplungen über zwei Bindungen	140
3.3.3.3	$^{31}\text{P}$ , $^{13}\text{C}$ -Kopplungen über drei Bindungen	143
3.3.3.4	$^{31}\text{P}$ , $^{13}\text{C}$ -Kopplungen über mehr als drei Bindungen	145
3.3.4	Phosphor, Stickstoff-Kopplungen	146
3.3.5	Phosphor, Sauerstoff-Kopplungen	146
3.3.6	Phosphor, Fluor-Kopplungen	147
3.3.6.1	$^{31}\text{P}$ , $^{19}\text{F}$ -Kopplungen über eine Bindung	147
3.3.6.2	$^{31}\text{P}$ , $^{19}\text{F}$ -Kopplungen über zwei Bindungen	149
3.3.6.3	$^{31}\text{P}$ , $^{19}\text{F}$ -Kopplungen über mehr als zwei Bindungen	150
3.3.7	Phosphor, Silizium-Kopplungen	151
3.3.8	Phosphor, Phosphor-Kopplungen	152

3.3.8.1  $^{31}\text{P},^{31}\text{P}$ -Kopplungen über eine Bindung 152  
 3.3.8.2  $^{31}\text{P},^{31}\text{P}$ -Kopplungen über zwei bzw. drei Bindungen ..... 158  
 3.3.9 Phosphor, Selen- bzw. Tellur-Kopplungen ..... 160  
 3.3.10 Phosphor-Kopplungen zu weiteren Hauptgruppenelementen ..... 162  
 3.3.11 Phosphor, Übergangsmetall-Kopplungen 163  
 3.3.11.1 Phosphor, Rhodium-Kopplungen ..... 164  
 3.3.11.2 Phosphor, Silber-Kopplungen ..... 166  
 3.3.11.3 Phosphor, Wolfram-Kopplungen ..... 166  
 3.3.11.4 Phosphor, Platin-Kopplungen ..... 168  
 3.3.11.5 Phosphor, Quecksilber-Kopplungen .... 172

4. Spin-Gitter-Relaxation von Phosphor-Atomen 173

Bibliographie ..... 175  
 Literatur ..... 176  
 Bibliographischer Anhang ..... 194  
 Sachverzeichnis ..... 195  
 Substanzregister ..... 197