

Elektronenbeugungsmessungen zur Struktur des Methoximethylphosphorylfluorids*

Werner Zeil **, Helmuth Kratz, Joachim Haase und Heinz Oberhammer

Abteilung für Physikalische Chemie und Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung,
Universität Ulm

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1717–1720 [1973]; eingegangen am 16. Juli 1973)

Electron Diffraction Investigations of the Structure of Methoxi-methyl-phosphoryl-fluoride

The structure of Methoxi-methyl-phosphoryl-fluoride has been investigated by electron diffraction on gases. The bond distance of the P–F bond (1.536 Å) corresponds with the value given by Kuchitsu for OPF_3 (1.523 ± 0.003 Å). The P=O distance is remarkable longer than the value given by Kuchitsu, but corresponds to a value given by Oberhammer for the molecule $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$.

Einleitung

Methoximethylphosphorylfluorid ist der Grundkörper der Alkoxialkylphosphorylfluoride, die als Cholinesterase-Hemmer bekannt sind. Sie beeinflussen weiterhin eine Reihe anderer Enzymsysteme wie die Leberesterase, die Lipase der Muttermilch, die Nierenphosphatase, die Amylase usw. Jedoch gilt als primäre Wirkung der Verbindungen des genannten Typs die Blockierung der Cholinesterase.

Da die Struktur der Verbindungen der genannten Stoffklasse und deren Zusammenhang mit Fragen der Fermentsubstrat-Bindung bzw. deren Blockierung bisher nahezu unbekannt sind und diese Verbindungen außerdem eng verwandt mit den als Insektizide verwendeten Phosphorsäureestern sind¹, erschien es uns sinnvoll, die Struktur des Grundkörpers der oben genannten Stoffklasse mit Hilfe der Methode der Elektronenbeugung an Gasen zu bestimmen.

Strukturbestimmung

Die Substanzprobe wurde nach Destillation mit dem Gasdiffraktographen KD-G2² untersucht. Die Intensitätsverteilung der gestreuten Elektronen wurde bei zwei verschiedenen Kameralängen (500 und 250 mm) und einer Beschleunigungsspannung von etwa 60 kV photographisch registriert. Es wurden die nachstehend aufgeführten experimentellen Bedingungen eingehalten:

Temperatur der Gaseinlaßdüse: $T_p \sim 50^\circ\text{C}$,

Druck in der Beugungsanlage bei geschlossener Düse: $p_e \sim 10^{-6}$ Torr,

Druck in der Beugungsanlage während des Experimentes: $p_e \sim 1,1 \cdot 10^{-5}$ Torr.

Über eine Eichbeugung an ZnO wurde die Wellenlänge der Elektronen bestimmt, es ergaben sich für die beiden verwendeten Kameralängen folgende Werte:

$$\lambda_{500} = 0,048968 \pm 0,000006 \text{ Å},$$

$$\lambda_{250} = 0,049056 \pm 0,000016 \text{ Å}.$$

Die Konstanz der Hochspannung wurde während des Versuchs durch Messung mit einem Digitalvoltmeter überprüft, die Abweichungen vom Mittelwert betrugen weniger als 0,02%.

Zur Registrierung der Elektronenintensitäten wurden photographische Platten der Firma Ilford N 50 verwendet. Die Entwicklung erfolgte nach einem hierfür entwickelten Umlaufverfahren³.

Bei den einzelnen Kameralängen wurden entsprechend der Wellenlänge folgende Streuwinkelbereiche erfaßt:

$$D_{500}: 1,5 \text{ Å}^{-1} \leq s \leq 18 \text{ Å}^{-1},$$

$$D_{250}: 8,0 \text{ Å}^{-1} \leq s \leq 35 \text{ Å}^{-1},$$

$$\text{wobei } s = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \frac{\vartheta}{2} \text{ ist.}$$

Die Photoplatten wurden mit einem Mikrophotometer ausgewertet und die so erhaltenen Lichtdurchlässigkeitswerte in Schwärzung und anschließend in relative Elektronenintensitäten umgerechnet.

* Auszug aus der Dissertation H. Kratz, Universität Ulm 1972.

** Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Werner Zeil, Institut für Physikalische Chemie, Universität, D-7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle.



Bei der weiteren Auswertung zur Bestimmung der reduzierten molekularen Intensitätsfunktion wurden zwei Wege eingeschlagen:

I. Durch die wie oben beschrieben erhaltene Intensitätsfunktion wurde nach dem üblichen Verfahren ein glatter Untergrund gezogen und die reduzierte molekulare Intensitätsfunktion nach

$$M_{\text{exp}}(s) = I_{\text{T}}(s)/I_{\text{U}}(s) - 1 \quad (1)$$

berechnet. Dabei bedeuten $I_{\text{T}}(s)$ die totale Streuintensität, die sich aus dem atomaren und molekularen Streuanteil zusammensetzt, $I_{\text{U}}(s)$ ist die atomare Untergrundstreuung.

II. Da sich bei der Methode I trotz der Verwendung eines s^3 -Sektors bei der Registrierung der Streuintensitäten immer noch ein sehr starker Abfall der Intensitätswerte mit zunehmendem Streuwinkel ergibt, wurde eine Sektorfunktion $\Phi(r)$ mittels Beugungsuntersuchungen an Argon ermittelt:

$$\Phi(r) = I_{\text{gemessen}}^{\text{Ar}}(r)/I_{\text{theor.}}^{\text{Ar}}(r); \quad (2)$$

$I_{\text{gemessen}}^{\text{Ar}}(r)$ bedeutet die unter Verwendung des s^3 -Sektors bestimmte Intensitätsverteilung der an Argon gestreuten Elektronen in Abhängigkeit vom Radius r des Beugungsbildes. $I_{\text{theor.}}^{\text{Ar}}(r)$ wurde unter Berücksichtigung eines idealen s^3 -Sektors mittels der von Haase⁴ angegebenen Streufaktoren für Argon berechnet.

Die gemessenen Intensitätswerte der zu untersuchenden Substanz wurden vor der Transformation vom Plattenradius r in Streukoordinate s als unabhängige Variable durch diese Sektorfunktion dividiert, wodurch sich ein wesentlich flacherer Verlauf der Intensitätswerte in Abhängigkeit von r bzw. von s ergibt. Der nun zur Bestimmung der reduzierten molekularen Intensitätsfunktion zu ermittelnde Restuntergrund I_{B} (anstelle von I_{U} in Gl. 1) ist durch dieses Verfahren, bei dem sich I_{B} nur über einen kleinen Bereich der Intensitätswerte erstreckt, mit einer geringeren Unsicherheit behaftet, als nach der unter I geschilderten Methode.

Um die Auswirkung der beiden Verfahren auf die Ergebnisse der Strukturbestimmung des $\text{CH}_3\text{O}(\text{PO})\text{CH}_3(\text{F})$ zu untersuchen, wurde die gesamte Auswertung der Messungen nach beiden Verfahren parallel durchgeführt. Abbildung 1a und 1b zeigt die beiden experimentellen Intensitätsfunktionen $sM(s)_{\text{I}}$ und $sM(s)_{\text{II}}$ neben der in Abb. 1c gezeigten Intensitätsfunktion $sM(s)$ für das endgültig erhaltene Molekülmodell.

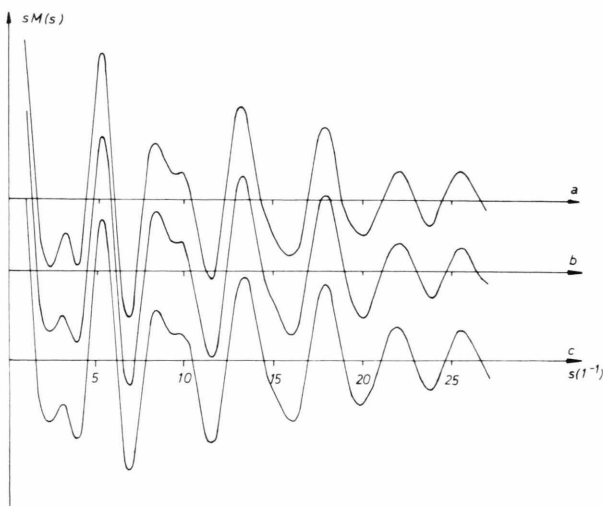


Abb. 1. Intensitätsfunktionen des $\text{CH}_3\text{O}(\text{PO})\text{CH}_3(\text{F})$; a) Modell I, b) Modell II, c) theoretisch nach Gleichung (4).

Zur Bestimmung der Radialverteilungsfunktion wurde eine Fourier-Sinus-Transformation auf die reduzierte molekulare Intensitätsfunktion angewendet:

$$\text{RVF}(r) = \int_0^{s_{\text{min}}} s \cdot M_{\text{theor}}(s) \cdot e^{-bs^2} \sin(s \cdot r) ds + \int_{s_{\text{min}}}^{s_{\text{max}}} s \cdot M_{\text{exp}}(s) \cdot e^{-bs^2} \sin(s \cdot r) ds. \quad (3)$$

In der Formel geben s_{min} und s_{max} die Grenzen der im Experiment erhaltenen Streuwinkel an, die Konstante b des Dämpfungsfaktors wird so gewählt, daß $\exp\{-b s_{\text{max}}^2\} = 0,1$ ist. Im experimentell nicht erfaßten Streuwinkelbereich ($0 \leq s < 1,5 \text{ \AA}^{-1}$) wurde die Intensitätsfunktion durch eine aus einem Modell nach Gl. 4 ermittelte Funktion:

$$M(s) = \sum_{i \neq j} [f_i(s) f_j(s) \cos \Delta \eta_{ij} \cdot \exp\{-l_{ij}^2 s^2/2\} \cdot (\sin s r_{ij}/s \cdot r_{ij})] / \sum_i (f_i^2 + S_i(s)/s^4) \quad (4)$$

ergänzt, wobei die in der Formel angegebenen Größen die übliche Bedeutung haben (siehe z. B. ⁵).

Die Radialverteilungsfunktionen RVF_{I} und RVF_{II} sind in Abb. 2 a und 2 b dargestellt. Abbildung 2 c zeigt die theoretische Radialverteilungsfunktion, die aus den endgültigen Strukturparametern berechnet wurde.

Im Verlaufe der Auswertung wurden vorläufige Modellparameter durch Modellrechnungen erhalten, die solange durchgeführt wurden, bis befriedigende Übereinstimmung der experimentellen und zugehörigen theoretischen Radialverteilungsfunktion er-

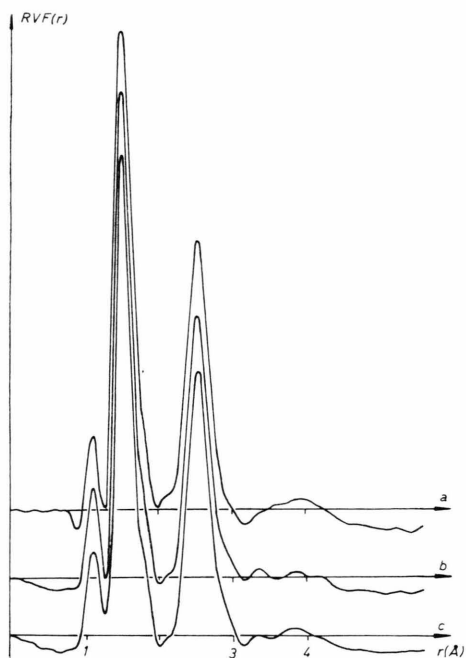


Abb. 2. Radialverteilungsfunktionen des $\text{CH}_3\text{O}(\text{PO})\text{CH}_3(\text{F})$; a) Modell I, b) Modell II, c) theoretisch.

reicht war. Mit diesen Strukturparametern wurde dann die Struktur des $\text{CH}_3\text{O}(\text{PO})\text{CH}_3(\text{F})$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (MkF-Analyse) über Gl. (4) erhalten.

Abbildung 3 zeigt eine schematische Darstellung des Moleküls zur Erläuterung der im Modell verwendeten Parameter.

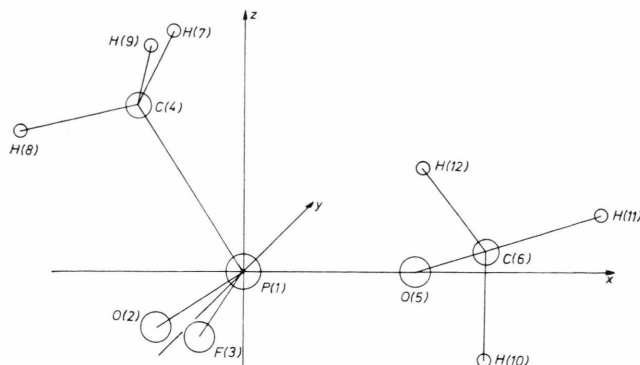


Abb. 3. Schematische Darstellung des Molekülgerüsts zur Erläuterung der Atombezeichnungen in Tabelle 1 und 2.

Die Ergebnisse der MkF-Analysen sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle 1 enthält neben den Einzelergebnissen der Verfahren I und II auch die aus diesen Ergebnissen

Tab. 1. Geometrische Parameter des $\text{CH}_3\text{O}(\text{PO})\text{CH}_3(\text{F})$. Abstandswerte sind in Å-Einheiten angegeben. Der Winkel η ist der Diederwinkel zwischen den Ebenen $\text{O}(2)\text{P}(1)\text{O}(5)$ und $\text{P}(1)\text{O}(5)\text{C}(6)$ des Moleküls. τ gibt den Winkel der $\text{PO}(5)\text{C}(6)$ -Ebene gegen die z -Richtung an, τ_1 und τ_2 geben die Verdrehungen der Methylgruppen an den Atomen $\text{C}(4)$ und $\text{C}(6)$ um die Bindungen $\text{C}(4)\text{-P}$ bzw. $\text{C}(6)\text{O}(5)$ gemessen gegen die positive z -Richtung an.

	Modell I	Modell II	Mittelwerte
$\text{P}=\text{O}$	$1,4895 \pm 0,0061$	$1,4879 \pm 0,0085$	1,488
$\text{P}-\text{F}$	$1,5392 \pm 0,0065$	$1,5346 \pm 0,0105$	1,536
$\text{P}-\text{C}$	$1,7853 \pm 0,0067$	$1,7910 \pm 0,0112$	1,788
$\text{P}-\text{O}$	$1,5519 \pm 0,0059$	$1,5471 \pm 0,0068$	1,546
$\text{O}-\text{C}$	$1,4732 \pm 0,0089$	$1,4700 \pm 0,0103$	1,472
$\text{C}(4)-\text{H}$	$1,0951 \pm 0,0338$	$1,0997 \pm 0,0176$	1,097
$\text{C}(6)-\text{H}$	$1,1036 \pm 0,0356$	$1,1007 \pm 0,0333$	1,102
$\alpha_2 = \angle \text{O}(2)\text{PO}(5)$	$122,5 \pm 2,3^\circ$	$122,4 \pm 3,8^\circ$	$122,45^\circ$
$\alpha_3 = \angle \text{O}(5)\text{PF}$	$105,6 \pm 0,8^\circ$	$104,5 \pm 1,0^\circ$	$105,05^\circ$
$\alpha\tau = \angle \text{O}(5)\text{PC}(4)$	$123,5 \pm 1,8^\circ$	$121,3 \pm 2,1^\circ$	$122,40^\circ$
$\angle \text{F}-\text{P}-z$	β_1 $113,7 \pm 2,1^\circ$	$115,4 \pm 1,9^\circ$	$114,55^\circ$
$\angle \text{O}(2)-\text{P}-z$	β_2 $113,5 \pm 2,2^\circ$	$112,4 \pm 1,5^\circ$	$112,95^\circ$
$\angle \text{PO}(5)\text{C}$	γ $116,3 \pm 0,9^\circ$	$115,2 \pm 1,0^\circ$	$115,75^\circ$
$\angle \text{PC}(4)\text{H}(7)$	δ_1 $110,2 \pm 1,7^\circ$	$115,6 \pm 2,2^\circ$	$112,9^\circ$
$\angle \text{O}(5)\text{C}(6)\text{H}(10)$	δ_2 $107,1 \pm 2,4^\circ$	$109,1 \pm 2,8^\circ$	$108,1^\circ$
τ	$82,2 \pm 6,1^\circ$	$81,6 \pm 6,1^\circ$	$81,9^\circ$
τ_1	$52,1 \pm 8,7^\circ$	$65,5 \pm 9,4^\circ$	$58,8^\circ$
τ_2	$80,3 \pm 6,9^\circ$	$88,0 \pm 7,2^\circ$	$84,15^\circ$
$\text{P}(1) \dots \text{C}(6)$	$2,568_3$	$2,553_3$	$2,560_3$
$\text{O}(2) \dots \text{C}(4)$	$2,31_4$	$2,328_3$	$2,321_3$
$\text{O}(2) \dots \text{F}$	$2,540_3$	$2,525_3$	$2,533_3$
$\text{O}(2) \dots \text{O}(5)$	$2,665_4$	$2,653_3$	$2,659_2$
$\text{O}(2) \dots \text{C}(6)$	$3,940_3$	$3,932_2$	$3,936_2$
$\text{C}(4) \dots \text{F}$	$2,557_3$	$2,626_3$	$2,592_1$
$\text{C}(4) \dots \text{O}(5)$	$2,934_3$	$2,909_3$	$2,919_1$
$\text{C}(4) \dots \text{C}(6)$	$3,678_7$	$3,625_5$	$3,652_1$
$\text{F} \dots \text{O}(5)$	$2,462_2$	$2,426_3$	$2,444_3$
$\text{F} \dots \text{C}(6)$	$2,731_1$	$2,695_3$	$2,713_1$
$\theta_1 = \angle \text{C}(4)\text{PF}$	$100,5^\circ$	$104,5^\circ$	$102,5^\circ$
$\theta_2 = \angle \text{C}(4)\text{P}=\text{O}$	$89,5^\circ$	$90,0^\circ$	$89,7^\circ$
$\theta_3 = \angle \text{FP}=\text{O}$	$114,2^\circ$	$113,7^\circ$	$113,9^\circ$
$\theta_4 = \angle \text{FPC}(6)$	$79,0^\circ$	$78,2^\circ$	$78,6^\circ$
$\theta_5 = \angle \text{O}(5)\text{PC}(6)$	$31,0^\circ$	$32,0^\circ$	$31,5^\circ$
$\theta_6 = \angle \text{O}(5)\text{O}(2)\text{C}(6)$	$13,0^\circ$	$13,6^\circ$	$13,3^\circ$
$\omega_1 = \angle \text{C}(4)\text{O}(2)\text{O}(5)$	$71,8^\circ$	$70,9^\circ$	$71,3^\circ$
$\omega_2 = \angle \text{C}(4)\text{O}(2)\text{F}$	$63,4^\circ$	$65,4^\circ$	$64,4^\circ$
$\omega_3 = \angle \text{FO}(2)\text{O}(5)$	$56,4^\circ$	$55,9^\circ$	$56,1^\circ$
η	$163,7^\circ$	$165,8^\circ$	$164,7^\circ$

Tab. 2. Zusammenstellung der Werte der Schwingungsamplituden des $\text{CH}_3\text{O}(\text{PO})\text{CH}_3(\text{F})$. Die Werte sind in Å-Einheiten angegeben.

	Modell I	Modell II
$l(\text{P}=\text{O})$	$0,0581 \pm 0,0068$	$0,0593 \pm 0,0083$
$l(\text{P}-\text{F})$	$0,0793 \pm 0,0096$	$0,0793 \pm 0,0116$
$l(\text{P}-\text{C})$	$0,0517 \pm 0,0097$	$0,0537 \pm 0,0112$
$l(\text{P}-\text{O})$	$0,0558 \pm 0,0068$	$0,0558 \pm 0,0068$
$l(\text{P} \dots \text{C})$	$0,0526 \pm 0,0045$	$0,0535 \pm 0,0251$
$l(\text{P} \dots \text{H}_2)$	$0,0549 \pm 0,0398$	$0,0575 \pm 0,0302$
$l(\text{P} \dots \text{H}(10))$	0,177	0,135 nicht verfeinert
$l(\text{O}(2) \dots \text{F})$	$0,0736 \pm 0,0256$	$0,0574 \pm 0,0479$
$l(\text{O}(2) \dots \text{C}(4))$	$0,1085 \pm 0,0316$	$0,0609 \pm 0,0309$
$l(\text{O}(2) \dots \text{O}(5))$	$0,0979 \pm 0,0459$	$0,0789 \pm 0,0355$
$l(\text{O}(2) \dots \text{C}(6))$	$0,1285 \pm 0,0736$	0,144 nicht verfeinert
$l(\text{O}(5) \dots \text{H})$	$0,0711 \pm 0,0702$	$0,0574 \pm 0,0356$
$l(\text{F} \dots \text{C}(4))$	$0,0606 \pm 0,0315$	$0,0607 \pm 0,0149$
$l(\text{F} \dots \text{O}(5))$	$0,0754 \pm 0,0443$	$0,0754 \pm 0,0508$
$l(\text{F} \dots \text{C}(6))$	$0,0710 \pm 0,0376$	$0,0782 \pm 0,0398$
$l(\text{C}(4) \dots \text{O}(5))$	$0,0720 \pm 0,0526$	$0,0724 \pm 0,0526$
$l(\text{C} \dots \text{C})$	$0,1858 \pm 0,0161$	0,1800 nicht verfeinert
$l(\text{C}-\text{H})$	$0,0192 \pm 0,0151$	$0,0173 \pm 0,0187$
$l(\text{C} \dots \text{H})$	$0,1356 \pm 0,1196$	$0,1300 \pm 0,0531$
$l(\text{O}(5)-\text{C}(6))$	$0,0411 \pm 0,0238$	$0,0411 \pm 0,0996$
$l(\text{H} \dots \text{H})$	0,105	0,105 nicht verfeinert

bestimmten Mittelwerte der geometrischen Strukturparameter. Werte, die mit einer Fehlerangabe versehen sind, haben sich direkt in der MkF-Analyse ergeben, alle anderen Werte wurden als abhängige Größen aus diesen Modellparametern berechnet. Die angegebenen Fehlergrenzen entsprechen dem dreifachen Wert der in der MkF-Analyse erhaltenen Standardabweichungen. Die Tabelle zeigt, daß die beiden verwendeten Auswertverfahren Strukturparameter liefern, die innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen befriedigende Übereinstimmung zeigen.

Tabelle 2 gibt die ermittelten Schwingungsamplituden wieder. Bei den angegebenen Werten sieht

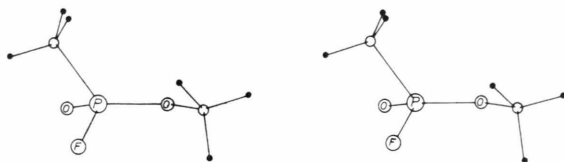


Abb. 4. Stereoskopische Darstellung des Moleküls $\text{CH}_3\text{O}(\text{PO})\text{CH}_3(\text{F})$.

man deutliche Unterschiede, die auf die Auswertverfahren zurückzuführen sind (Einfluß der Unsicherheit des Untergrundes auf die Schwingungsamplituden).

Abbildung 4 zeigt eine stereoskopische Darstellung des Moleküls.

Diskussion

Die Länge der P–F-Bindung von $1,536 \text{ \AA}$ stimmt im Rahmen der angegebenen Fehlergrenzen mit den von Kuchitsu⁶ im OPF_3 bestimmten Wert von $1,523 \pm 0,003 \text{ \AA}$ überein. Dagegen ist der P=O-Abstand von $1,488 \text{ \AA}$ erheblich größer als der von Kuchitsu am OPF_3 ermittelte Wert von $1,435 \pm 0,006 \text{ \AA}$. Er stimmt allerdings mit dem von Oberhammer⁷ am $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$ ermittelten Wert von $1,477 \pm 0,006 \text{ \AA}$ überein. Daraus scheint der Schluß erlaubt, daß durch Einführung der Estergruppierung eine Verlängerung des P=O-Abstandes auftritt.

Wir danken der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft für Unterstützung dieser Arbeit.

¹ G. Schrader, Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester. Verlag Chemie, Weinheim 1963.

² W. Zeil, J. Haase u. L. Wegmann, Z. Instrumentenkd. **74**, 84 [1966].

³ H. Kratz, Dissertation Universität Ulm, 1972.

⁴ J. Haase, Z. Naturforsch. **25 a**, 936 [1970].

⁵ H. Oberhammer, Z. Naturforsch. **24 a**, 1612 [1969].

⁶ K. Kuchitsu u. Y. Morino, Bull. Chem. Soc. Japan **38**, 805, 814 [1965].

⁷ H. Oberhammer, Z. Naturforsch. **28 a**, 1140 [1973].