

Zur semiempirischen Interpretation der Anisotropie des ^{31}P -NMR-Abschirmungstensors von Phosphorylverbindungen

R. Radeglia und R. Wolff

Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DDR

Z. Naturforsch. **36a**, 1177–1179 (1981); eingegangen am 30. Juli 1981

On the Semiempirical Interpretation of the Anisotropy of the ^{31}P NMR Shielding Tensor of Phosphoryl Compounds

The anisotropies of the ^{31}P screening constants of simple phosphoryl compounds $\text{X}_3\text{P}=\text{O}$ (X: CH_3 , Cl, F) are calculated in the molecular orbital description using the CNDO/2 method. The contribution of the π -PO bond order is the reason for the stronger shielding in the direction of the $\text{P}=\text{O}$ bond.

Durch ^{31}P -NMR-Untersuchungen von Phosphorylverbindungen $\text{X}_3\text{P}=\text{O}$ (und entsprechender Thio- und Selenophosphorylverbindungen) in fester Phase bzw. in nematischen Lösungsmitteln wurde die starke Anisotropie der magnetischen Abschirmung der Phosphorkerne nachgewiesen [1]. Die Anisotropie des axialsymmetrischen Abschirmungstensors $\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ wurde je nach Rest X in der Größenordnung von +200 bis +300 ppm (für S- oder Se-Verbindungen etwas geringer) gefunden. In Richtung der dreizähligen Symmetrieachse ist die Abschirmung stets größer als senkrecht dazu ($\Delta\sigma$ ist positiv).

Zur theoretischen Interpretation dieser ausgeprägten Anisotropie wurden sowohl qualitative quantenchemische Überlegungen [2] als auch semiempirische Berechnungen auf der Grundlage des PCILO-Verfahrens [3] angestellt. Es war das Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen, durch quantitative semiempirische quantenchemische Berechnungen zu zeigen, welche Anteile der Gesamtwellenfunktion des Moleküls für die Verschiebungsanisotropie verantwortlich sind, um damit diese Meßgröße auch anschaulich interpretierbar zu machen.

Auf der Grundlage einer LCAO-MO-Berechnung in ZDO-Näherung kann das Diagonalelement in z-Richtung des Abschirmungstensors des Atomkerns A als [4]

$$\sigma_{zz} = -\frac{2e^2\hbar^2}{m^2c^2} \langle r^{-3} \rangle_p \left[(\Omega_{AA})_{zz} + \sum_{B \neq A} (\Omega_{AB})_{zz} \right] \quad (1)$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. R. Radeglia, Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für physikalische Chemie, Rudower Chaussee 5, DDR-1199 Berlin-Adlershof.

mit

$$(\Omega_{AB})_{zz} = \sum_i^{\text{bes.}} \sum_j^{\text{unb.}} [(E_j - E_i)^{-1} \cdot (c_{ix_A} c_{jy_A} - c_{iy_A} c_{jx_A}) \cdot (c_{ix_B} c_{jy_B} - c_{iy_B} c_{jx_B})] \quad (2)$$

dargestellt werden, wobei nur der paramagnetische Abschirmungsbeitrag und davon nur die Anteile der p -Atomfunktionen eines Valenzbasissatzes Berücksichtigung finden. Die Naturkonstanten e , \hbar , m , c haben die übliche Bedeutung. $\langle r^{-3} \rangle_p$ ist ein Erwartungswert, wobei r den Abstand zwischen den Elektronen, die das betrachtete p -Atomorbital besetzen, und dem Kern A ist. Die Koeffizienten der p_x , p_y und p_z -Atomfunktionen (Valenzbasissatz) einer LCAO-MO-Entwicklung c_{ix_A} usw. (i = besetzte und j = unbesetzte Molekülorbitale) bzw. die Energien der Molekülorbitale E_i und E_j (auf Korrekturen der Anregungsenergien mittels Austausch- und Coulombwechselwirkungsintegrale haben wir verzichtet) können einer halbempirischen Allvalenzelektronenberechnung entnommen werden. Näherungsweise können auch die Anregungsenergien durch einen gemeinsamen Mittelwert ΔE ersetzt werden. Der Abschirmungstensor hängt dann nur noch von den besetzten Molekülorbitalen ab und kann als Funktion der Elemente p der Elektronendichte-Bindungsordnungs-Matrix (Dichtematrix 1. Ordnung) dargestellt werden [5]:

$$\sigma_{zz} = -\frac{e^2\hbar^2}{2m^2c^2\Delta E} \langle r^{-3} \rangle_p \left[(Q_{AA})_{zz} + \sum_{B \neq A} (Q_{AB})_{zz} \right] \quad (3)$$

mit

$$\frac{1}{2} (Q_{AA})_{zz} = p_{x_A x_A} + p_{y_A y_A} - p_{x_A x_A} p_{y_A y_A} + p_{x_A y_A}^2 \quad (4)$$

0340-4811 / 81 / 1100-1177 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

und

$$\frac{1}{2}(Q_{AB})_{zz} = -p_{x_A x_B} p_{y_A y_B} + p_{x_A y_B} p_{y_A x_B} \quad (5)$$

Wir haben die Phosphorylverbindungen $\text{X}_3\text{P}=\text{O}$ mit $\text{X}=\text{CH}_3$, Cl und F in CNDO/2-Näherung (in Originalparametrisierung mit d-Orbitalen, vgl. [6]) berechnet. Unter Ausnutzung der C_{3v} -Symmetrie der Moleküle haben wir die z -Achse in Richtung der $\text{P}=\text{O}$ -Bindung und eine $\text{P}-\text{X}_{(1)}$ -Bindung in die x/z -Ebene gelegt. (Angaben zur verwendeten Molekülgeometrie jeweils für $\text{X}=\text{CH}_3$, Cl und F (Bindungslängen in pm): PO : 147,7, 145,5, 143,6; PX : 186,3, 198,9, 152,4; $\angle\text{POX}$: 118,4°, 114,8°, 116,8°; CH : 109; $\angle\text{HCH}$: Tetraederwinkel [7]).

Anhand der Beziehungen (2), (4) und (5) war es möglich, aus den besetzten und unbesetzten Eigenfunktionen und -werten bzw. aus den Elementen der Dichtematrix die Größen Ω und Q für die z -Richtung und senkrecht dazu zu berechnen. Auf die Ermittlung der Werte der Abschirmungskonstanten haben wir dagegen verzichtet, weil erfahrungsgemäß auf semiempirischer Grundlage experimentelle Abschirmungskonstanten nur schlecht reproduziert werden [8].

Die berechneten Werte haben wir in Tab. 1 zusammengestellt. In Übereinstimmung mit unseren qualitativen Überlegungen [2] sind die Beiträge der lokalen Größen Q_{AA} für beide Raumrichtungen nicht sehr unterschiedlich, die entsprechende negative Differenz $-[(Q_{AA})_{zz} - (Q_{AA})_{xx}]$, die der Anisotropie der chemischen Verschiebung $\Delta\sigma = \sigma_{zz} - \sigma_{xx}$ proportional sein sollte, ist klein und wechselt beim Übergang von $\text{X}=\text{CH}_3$ zu $\text{X}=\text{F}$ das Vorzeichen. Die Bindungsbeiträge Q_{AB} (für $B \neq A$) sind im Vergleich zu Q_{AA} klein, aber der Unterschied für beide Raumrichtungen ist signifikant größer und bestimmt damit Wert und Vorzeichen von $\Delta\sigma$ (vgl. die graphische Darstellung in Abbildung 1). Die

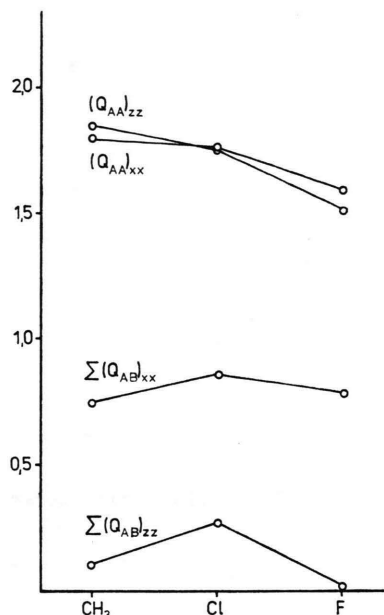


Abb. 1. Die lokalen Größen $(Q_{AA})_{\mu\mu}$ und die die Bindungen charakterisierenden Werte $\sum_{B \neq A} (Q_{AB})_{\mu\mu}$ der Moleküle $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$, Cl_3PO und F_3PO in Richtung der $\text{P}=\text{O}$ -Bindung ($\mu=z$) und senkrecht dazu ($\mu=x$).

Ursache für den unterschiedlichen Wert von $\sum (Q_{AB})$ in beiden Raumrichtungen ist eindeutig auf die großen $(p-p)\pi$ -Bindungsanteile der $\text{P}=\text{O}$ -Bindung zurückzuführen ($p_{x_F x_O} = p_{y_F y_O} = 0,404$ für $\text{X}=\text{CH}_3$ bzw. 0,499 für $\text{X}=\text{F}$). Die π -Bindungsanteile der $\text{P}-\text{X}$ -Bindungen sind dagegen deutlich kleiner ($p_{y_F y_{X(1)}} = 0,135$ für $\text{X}=\text{CH}_3$ bzw. 0,265 für $\text{X}=\text{F}$). Damit folgt aus Gl. (5) der ausgeprägt negative Wert für $(Q_{PO})_{zz}$ und der positive Wert von $(Q_{PO})_{xx}$ (vgl. Tabelle 2). Letzteres ist natürlich auch durch das negative Vorzeichen der die σ -Bindung bestimmenden Bindungsordnung $p_{z_F z_O}$ bedingt (für $\text{X}=\text{CH}_3$: $-0,648$; für $\text{X}=\text{F}$: $-0,526$),

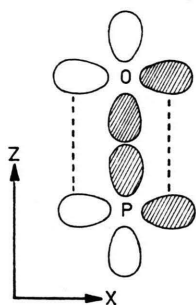
Tab. 1. Berechnete Werte $(Q_{AA})_{\mu\mu}$, $\sum_{B \neq A} (Q_{AB})_{\mu\mu}$, $\text{I} = (Q_{AA})_{zz} - (Q_{AA})_{xx}$, $\text{II} = \sum_{B \neq A} [(Q_{AB})_{zz} - (Q_{AB})_{xx}]$, $\text{III} = \text{I} + \text{II}$ und (in der unteren Zeile) die entsprechenden (Q_{AB}) -Größen für $\text{X}_3\text{P}=\text{O}$.

X	$(Q_{AA})_{xx}$	$(Q_{AA})_{zz}$	$\sum_{B \neq A} (Q_{AB})_{xx}$	$\sum_{B \neq A} (Q_{AB})_{zz}$	I	II	III
CH_3	1,800	1,847	0,747	0,101	0,047	-0,646	-0,599
	0,499	0,524	0,204	-0,003	0,025	-0,207	-0,182
Cl	1,757	1,745	0,858	0,269	-0,012	-0,588	-0,601
	0,447	0,463	0,253	0,085	0,016	-0,168	-0,152
F	1,587	1,508	0,786	0,024	-0,079	-0,762	-0,841
	0,362	0,352	0,207	-0,022	-0,009	-0,229	-0,238

Tab. 2. Berechnete Werte $(Q_{AB})_{\mu\mu}$ und $(\Omega_{AB})_{\mu\mu}$ (in a.u.) für die vier vom zentralen Phosphoratom ausgehenden Bindungen des $\text{F}_3\text{P}=\text{O}$.

B	μ :	x	y	z
O		0,5251	0,5251	− 0,4982
		0,1497	0,1497	− 0,1515
$\text{F}_{(1)}$		− 0,0474	0,2212	0,1741
		− 0,0090	0,0503	0,0430
$\text{F}_{(2)}$		0,1541	0,0197	0,1741
		0,0306	0,0058	0,0430
$\text{F}_{(3)}$		0,1541	0,0197	0,1741
		0,0355	0,0058	0,0430

was die schematische Skizze der Vorzeichenverhältnisse der Beiträge der p_x - und p_z -Atomfunktionen am Phosphor- und Sauerstoffatom zu den bindenden σ und π -Orbitalen verdeutlichen soll. Der empirisch gefundene Zusammenhang zwischen $\Delta\sigma$ und der $\text{P}=\text{O}$ Bindungslänge ist damit verständlich [1].



Aus der gut erfüllten Proportionalität zwischen den entsprechenden Q - und Ω -Werten folgt unmittelbar die Anwendbarkeit der ΔE -Näherung. In Abb. 2 sind die für die drei X-Reste berechneten Werte $(\Omega_{AA})_{xx}$, $(\Omega_{AA})_{zz}$, $\sum_{B \neq A} (\Omega_{AB})_{xx}$ und $\sum_{B \neq A} (\Omega_{AB})_{zz}$

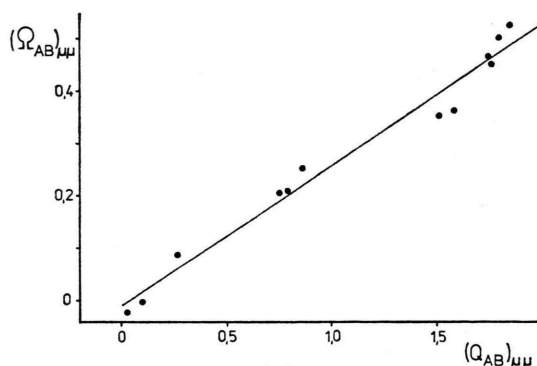


Abb. 2. Die berechneten Größen $(\Omega_{AB})_{\mu\mu}$ (in a.u.) (lokale Werte $(\Omega_{AA})_{\mu\mu}$ und Summe der Bindungsbeiträge $\sum_{B \neq A} (\Omega_{AB})_{\mu\mu}$) für $\mu = x$ und z von X_3PO mit $\text{X} = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$ in Abhängigkeit von den entsprechenden $(Q_{AB})_{\mu\mu}$ -Werten.

in Abhängigkeit von den entsprechenden in ΔE -Näherung berechneten Q -Werten aufgetragen. Die gefundene lineare Abhängigkeit (Ausgleichsrechnung mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,988)

$$(\Omega_{AB})_{\mu\mu} = 0,2693 (Q_{AB})_{\mu\mu} - 0,0113 \quad (6)$$

entspricht der Proportionalität (7), die durch Gleichsetzung der Beziehungen (1) und (3) erhalten wird:

$$(\Omega_{AB})_{\mu\mu} = \frac{1}{4 \Delta E} (Q_{AB})_{\mu\mu} \quad (7)$$

Damit wird eine mittlere Anregungsenergie $\Delta E = 0,9283 \text{ a.u.} = 25,3 \text{ eV}$ erhalten, die unabhängig vom Rest X und der Raumrichtung μ ist. Wenn man berücksichtigt, daß mit der CNDO/2-Methode Anregungsenergien (wie auch Kraftkonstanten [9]) etwa um den Faktor 3 zu groß berechnet werden (vgl. auch [4]), ist dieses Ergebnis befriedigend.

- [1] A.-R. Grimmer, *Spectrochim. Acta* **34A**, 941 (1978); A.-R. Grimmer u. D. Müller, *Z. Chem.* **16**, 496 (1976); J. D. Kennedy u. W. McFarlane, *J. C. S. Chem. Comm.* **1976**, 666; J. P. Albrand, A. Cogne u. J.-B. Robert, *Chem. Phys. Lett.* **48**, 524 (1977); A. Cogne, J.-B. Robert u. L. Wiesenfeld, *Chem. Phys. Lett.* **57**, 627 (1978); J.-B. Robert u. L. Wiesenfeld, *J. Magn. Res.* **38**, 357 (1980).
- [2] R. Radeaglia u. A.-R. Grimmer, *Z. phys. Chem. Leipzig*, im Druck.
- [3] T. Weller, D. Deininger u. R. Lochmann, *Z. Chem.* **21**, 105 (1981).
- [4] M. Karplus u. J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **38**, 2803 (1963); vgl. auch R. Radeaglia, *Z. Naturforsch.* **36a**, 763 (1981).

- [5] M. Karplus u. T. P. Das, *J. Chem. Phys.* **34**, 1683 (1961); J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **37**, 53 und 60 (1962); vgl. auch [4].
- [6] J. A. Pople u. D. L. Beveridge, *Approximate MO Theory*, McGraw-Hill, New York 1969.
- [7] L. Vilkov u. L. S. Khaikin, *Top. Curr. Chem.* **53**, 25 (1975); R. J. H. Clark u. D. M. Rippon, *Mol. Phys.* **28**, 305 (1974).
- [8] R. Ditchfield u. P. D. Ellis, *Top. Carbon-13 NMR Spectroscopy* **1**, 1 (1974).
- [9] M. Scholz u. H.-J. Köhler, *Quantenchemie, Band 3, Quantenchemische Näherungsverfahren und ihre Anwendung in der organischen Chemie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1981, S. 271.