Zur Abhängigkeit des molekularen elektrischen Feldgradienten q_{zz} von der mittleren Molekülpolarisierbarkeit $\bar{\alpha}$.

PAUL MACHMER *

Département de physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège,
Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique

(Z. Naturforsch. 23 b, 295—298 [1968]; eingegangen am 31. März 1967)

Empirically a linear correlation is established between the average polarisability of the non-spherical molecules CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 and the molecular electric fieldgradient q_{zz} at the chlorine nuclei as determined by "pure quadrupole spectroscopy". As a consequence of this, a linear relationship between the raman-active $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}(\pi)A_1$ frequency and the "pure quadrupole resonance frequency" of these molecules is also found. In the case of ideal sphere-like molecules, for theoretical reasons, a linear relationship between the molecular electric field gradient and the inverse of the polarisability is proposed. The validity of this correlation is checked in the series of the compounds CCl_4 , SiCl_4 , GeCl_4 and SnCl_4 . From the results obtained it is concluded that the correlations put forward are strongly dependent upon the molecular shape.

Unter der Einwirkung elektrostatischer Felder der Größenordnung 17–50 kV/cm spaltet ein Kernquadrupol-Resonanzsignal¹ in zwei Komponenten auf (Stark-Effekt²), wobei für eine Reihe von strukturell ähnlichen Substanzen der Frequenzabstand $\Delta\nu$ zwischen den beiden Stark-Komponenten eine lineare Funktion der Polarisierbarkeit der untersuchten Moleküle² ist. Im Zusammenhang mit diesem Befund² interessiert die Fragestellung, ob nur unter den Bedingungen des Stark-Effektes die Polarisierbarkeit der Moleküle mit deren kernquadrupol-spektroskopischen Daten in Beziehung gesetzt werden kann oder ob DUCHESNES² Beobachtung ein funktioneller Zusammenhang zu Grunde liegt, der unabhängig von der experimentellen Anordnung ist. Unter dem Gesichtspunkt dieser allgemeineren Problemstellung werden in der vorliegenden Arbeit alle bisher in der Literatur^{3–6} veröffentlichten kernquadrupol-spektroskopischen Meßergebnisse ausgewertet. Zur Ableitung von empirischen Regeln aus dem gegenwärtig vorhandenen Versuchsmaterial ist jedoch nicht nur die Kenntnis der Kernquadrupol-Resonanzfrequenz, sondern auch der Polarisierbarkeit einer Molekel notwendig. Zur Zeit sind diese Daten nur für wenige Substanzen

vollständig vorhanden; aus diesem Grunde können in der vorliegenden Untersuchung nur die verschiedenen Chlormethane und die Tetrachloride der Elemente der 4. Hauptgruppe des Periodensystems berücksichtigt werden.

Von einschränkenden experimentellen Bedingungen unabhängig ist der Zusammenhang zwischen dem

Abb. 1. Linearer Zusammenhang zwischen dem molekularen elektrischen Feldgradienten q_{zz} und der mittleren Molekülpolarisierbarkeit $\bar{\alpha}$ im Falle der nicht-kugelsymmetrischen Moleküle CH_3Cl , CH_2Cl_2 und CHCl_3 .

* Gegenwärtige Anschrift: Department of Chemistry, The University, Leicester.

¹ H. G. DEHMELT u. H. KRÜGER, Naturwissenschaften 37, 111 [1950].

² J. DUCHESNE, M. READ u. P. CORNIL, J. Phys. Chem. Solids 24, 1338 [1963].

³ E. I. FEDINE u. G. K. SEMINE, J. Chim. Structure (URSS) 1, 464 [1960].

⁴ S. L. SEGEL u. R. G. BARNES, Catalog of Nuclear Quadrupole Interactions and Resonance Frequencies (U.S.A. E. C. Research and Development Report), Iowa State University, 1965.

⁵ P. MACHMER, M. READ u. P. CORNIL, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 262 B, 605 [1966].

⁶ P. MACHMER, Z. Naturforsch. 21 b, 1025 [1966].

⁷ H. A. STUART, Die Struktur des freien Moleküls, Springer-Verlag, Berlin 1952, S. 440.

molekularen elektrischen Feldgradienten q_{zz} und der Molekölpolarisierbarkeit⁷ der Verbindungen CH_3Cl , CH_2Cl_2 und CHCl_3 . Nach Abb. 1 ist im Falle der verschieden substituierten Chlormethane der molekulare elektrische Feldgradient q_{zz} am Kernort des Chlorisotopes 35 eine lineare Funktion der mittleren Molekölpolarisierbarkeit⁷ dieser Verbindungen.

Die in Abb. 1 benützten numerischen Werte für q_{zz} und $\bar{\alpha}$ wurden der Tab. 1 entnommen (s. Anhang). Als Berechnungsgrundlage für die molekularen elektrischen Feldgradienten q_{zz} dienten die entsprechenden Kernquadrupol-Resonanzfrequenzen^{8a-d} des Chlorisotopes 35.

Es ist erwähnenswert, daß auch zwischen der Elektronenpolarisation⁹ und dem molekularen elektrischen Feldgradienten eine lineare Abhängigkeit besteht.

In derselben Substanzreihe ist ein Zusammenhang zwischen den Kernquadrupol-Resonanzfrequenzen^{8a-d} des Chlorisotopes 35 und den Raman-aktiven $\nu_{\text{C-Cl}}(\pi)A_1$ -Schwingungsfrequenzen¹⁰ nachweisbar (s. Abb. 2).

Dieser Befund ist nicht überraschend, wenn man berücksichtigt, daß das Auftreten der Raman-Frequenzen von der Molekölpolarisierbarkeit abhängt, die ihrerseits – gemäß den obigen Ausführungen – mit dem molekularen elektrischen Feldgradienten verknüpft ist. Die in Abb. 2 benützten Raman-Frequenzen wurden ebenfalls der im Anhang wiedergegebenen Tab. 1 entnommen.

In der Reihe der verschiedenen Chlorderivate des Methans nimmt Tetrakohlenstoff eine Sonderstellung ein. Diese Tatsache läßt vermuten, daß im Falle kugelsymmetrischer Moleküle andere Regeln notwendig sind, um die Abhängigkeit des molekularen elektrischen Feldgradienten q_{zz} von der Molekölpolari-

Abb. 2. Linearer Zusammenhang zwischen der Kernquadrupol-Resonanzfrequenz und der $\nu_{\text{C-Cl}}(\pi)A_1$ -Raman-Schwingungsfrequenz im Falle der nicht-kugelsymmetrischen Moleküle CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 .

sation zu erfassen. Eine neue Korrelation kann auf Grund folgender Überlegung abgeleitet werden:

Nach CLAUSIUS-MOSOTTI¹¹ ist die Polarisierbarkeit kugelförmiger Molekeln in erster Näherung eine Funktion der 3. Potenz des Molekölradius R :

$$\alpha = R^3. \quad (1)$$

Andererseits ist der molekulare elektrische Feldgradient q_{zz} am Atomkern des Chlors eine Funktion des Kehrwertes der 3. Potenz des mittleren Abstandes r zwischen dem Quadrupolkern und dem $3p_z$ Valenzelektron des Chlors:

$$q_{zz} = (-2) \cdot \frac{2 \cdot l}{2 \cdot l + 3} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle. \quad (2)$$

Durch Kombination der Gln. (1) und (2) ergibt sich:

$$q_{zz} \sim (-2) \cdot \frac{2 \cdot l}{2 \cdot l + 3} \cdot \left(\frac{1}{\alpha} \right). \quad (3)$$

Substanz	Kernquadrupol-Resonanzfrequenz des ³⁵ Cl [MHz]	Molek.elekt.r. Feldgradient q_{zz} [cm ⁻³]	Mittlere Molekölpolarisierbarkeit α [cm ³]	Elektronenpolarisation ($P_E + P_A$) [cm ³]	$\nu_{\text{Cl}}(\pi)A_1$ Ramanfrequenz [cm ⁻¹]
CH_3Cl	34,029 ^{8a}	$24,75 \cdot 10^{24}$	$4,56 \cdot 10^{-24}$ ⁷	13,6 ⁹	732 ¹⁰
CH_2Cl_2	35,991 ^{8a-c}	$26,17 \cdot 10^{24}$	$6,48 \cdot 10^{-24}$ ⁷	20 ⁹	700 ¹⁰
CHCl_3	38,25 ^{8a, b, d}	$27,81 \cdot 10^{24}$	$8,23 \cdot 10^{-24}$ ⁷	26,6 ⁹	667,4 ¹⁰

Tab. 1. Die mittlere Molekölpolarisierbarkeit α und die Kernquadrupol- bzw. $(\pi)A_1$ Raman-Frequenzen der Verbindungen CH_3Cl , CH_2Cl_2 und CHCl_3 .

^{8a}) R. LIVINGSTON, J. physic. Chem. **57**, 496 [1953]. b) H. GUTOWSKY u. D. McCALL, J. chem. Physics **32**, 549 [1960]. c) R. POUND u. G. WATKINS, Progr. nuclear Physics **2**, 21 [1952]. d) R. LIVINGSTON, Physic. Rev. **82**, 289 [1951].

⁹) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 1. Band, 3. Teil, S. 514/515.

¹⁰) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 1. Band, 2. Teil, S. 260 und 267; ibid., 1. Band, 3. Teil, S. 627.

Substanz	Kernquadrupol- Resonanzfre- quenz des ^{35}Cl (77°K) [MHz]	Molek.elekt. Feldgradient q_{zz} [cm $^{-3}$]	Elektronen- polarisation ($P_E + P_A$) [cm 3]
CCl_4	40,6 $^{8a, b, d}$ (Mittelwert)	$29,52 \cdot 10^{24}$	28,2 9
SiCl_4	20,46 8a	$14,88 \cdot 10^{24}$	28,7 9
GeCl_4	25,746 8a	$18,72 \cdot 10^{24}$	33 9
SnCl_4	24,294 8a	$17,66 \cdot 10^{24}$	45,5 9

Tab. 2. Die Elektronenpolarisation und Kernquadrupolresonanz-Frequenz der Verbindungen CCl_4 , SiCl_4 , GeCl_4 und SnCl_4 .

Anmerkung: Zur Berechnung der molekularen elektrischen Feldgradienten q_{zz} diente folgende Formel 17 :

$$\nu = \frac{e^2 Q q_{zz}}{2h}$$

Dabei bedeutet: e =elekt. Elementarladung ($4,80286 \cdot 10^{-10}$ esE). Q =elekt. Kernquadrupolmoment des ^{35}Cl ($-7,9 \cdot 10^{-2}$ Barn). q_{zz} =molekularer elekt. Feldgradient. h =Plancksches Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-27}$ erg sec). ν =Kernquadrupol-Resonanzfrequenz.

Nach (3) ist zu erwarten, daß im Falle kugelförmiger Moleküle der molekulare elektrische Feldgradient q_{zz} dem Kehrwert der Molekülpolarisierbarkeit proportional ist. Für diese Beziehung wurde die unter (3) angegebene Formulierung gewählt, um zum Ausdruck zu bringen, daß der Quotient $1/\alpha$ das kugelförmige Molekül als Ganzes betrifft, während $\langle 1/r^3 \rangle$ eine charakteristische Größe eines einzelnen Chloratoms des kugelförmigen Tetrachlorides ist.

Im folgenden wird die Gültigkeit der Beziehung (3) an Hand der homologen Reihe CCl_4 , SiCl_4 , GeCl_4 und SnCl_4 geprüft. Zur graphischen Darstellung werden die Elektronenpolarisations-Werte P_E der genannten Tetrachloride 9 herangezogen, da die Werte der Molekülpolarisation nicht in allen Fällen bekannt sind. Dieses Verfahren ist berechtigt, da auf Grund der Gleichung

$$P_E + P_A = \frac{n_\infty^3 - 1}{n_\infty^3 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} \cdot N_L \cdot \alpha$$

die Elektronenpolarisation der Molekülpolarisierbarkeit proportional ist. Abb. 3 zeigt den molekularen elektrischen Feldgradienten kugelförmiger Moleküle 8a als Funktion der Elektronenpolarisation.

Abb. 3. Linearer Zusammenhang zwischen dem molekularen elektrischen Feldgradienten q_{zz} und dem Kehrwert der Elektronenpolarisation P_E im Falle kugelsymmetrischer Moleküle.

Wie man der Abb. 3 entnehmen kann, beschreibt die Funktion (3) zufriedenstellend die Abhängigkeit des molekularen elektrischen Feldgradienten q_{zz} von der Elektronenpolarisation bzw. von der Molekülpolarisation, da die Meßpunkte auf einer Geraden liegen. Eine Abweichung von der Korrelationsgeraden ist nur beim SiCl_4 zu beobachten. Diese Anomalie ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß SiCl_4 im festen Zustand besonders stark von der Kugelsymmetrie abweicht, die für dieses Molekül im gasförmigen Zustand charakteristisch ist. In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß die Kernquadrupolspektren der Tetrachloride der Elemente der 4. Hauptgruppe nur in fester Phase registriert werden können (bei 77°K), so daß unter diesen Umständen mit dem Auftreten von Molekülen zu rechnen ist, die nicht mehr streng kugelsymmetrisch sind. In l. c. $^{12a-d}$ wird nicht nur auf diese Möglichkeit hingewiesen, sondern auch andere Deutungsmöglichkeiten werden diskutiert.

Die in der vorliegenden Arbeit deutlich gemachten Gesetzmäßigkeiten zeigen, daß die Molekülsymmetrie entscheidend bestimmt, welcher Formalismus am besten geeignet ist, um die Abhängigkeit des molekularen elektrischen Feldgradienten q_{zz} von der Molekülpolarisierbarkeit zu beschreiben. Abschlie-

11 R. CLAUSIUS, Mechanische Wärmetheorie, 2. Band, S. 94 [1874]; O. F. MOSOTTI, Mem. di Math. e Fis. in Modena, 24 II, S. 49 [1850]; R. BECKER, Theorie der Elektrizität, 1. Band, S. 62, 15. Auflage, Leipzig 1949.

12 a) W. HÜCKEL, Structural Chemistry of Inorganic Compounds, S. 471, Elsevier, Amsterdam 1951; b) T. P. DAS u. E. L. HAHN, Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Solid State Physics, Supplement 1, S. 101, Academic Press, London—New York 1958.

ßend soll darauf hingewiesen werden, daß diese Resultate die Untersuchungen anderer Autoren ergänzen, die auf dem Gebiet der Kernquadrupolspektroskopie bereits folgende Zusammenhänge aufdecken konnten:

In jüngster Zeit fand GERDIL¹³ einen Zusammenhang zwischen Kernquadrupol-Resonanzfrequenzen und IR-Absorptionsfrequenzen (in Fortführung von

früheren Arbeiten LUCKENS¹⁴ und WHITEHEADS); weiterhin berichtete IREDALE¹⁵ im Jahre 1956 über einen Zusammenhang zwischen Kernquadrupol-Resonanzfrequenzen und polarographischen Halbwellenpotentialen, während es bereits 1954 BRAY¹⁶ gelang, die Kernquadrupol-Kopplungskonstanten substituierter Chlorbenzole mit den Hammettschen σ -Werten der Substituenten in Beziehung zu setzen.

¹³ R. GERDIL, Nature [London] **212**, 922 [1966].

¹⁴ E. A. C. LUCKEN u. M. A. WHITEHEAD, J. chem. Soc. [London] **1961**, S. 2459.

¹⁵ T. IREDALE, Nature [London] **177**, 36 [1956].

¹⁶ P. J. BRAY u. R. G. BARNES, J. chem. Physics **22**, 1787 [1954]; **27**, 551 [1957]; H. C. MEAL, J. Amer. chem. Soc. **74**, 6121 [1952]; E. TSVETKOV, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 2521.

¹⁷ T. P. DAS u. E. L. HAHN, Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Solid State Physics, Supplement 1, S. 18, Academic Press, London—New York 1958.

„Anomale“ ¹H-Kontaktverschiebungen paramagnetischer Bis(π -cyclopentadienyl)-metall-Komplexe *

H. P. FRITZ, H. J. KELLER und K. E. SCHWARZHANS

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **23 b**, 298—302 [1968]; eingegangen am 3. Juli 1967)

Bislang wurden die „anormalen“ ¹H-Kontaktverschiebungen paramagnetischer Bis(π -cyclopentadienyl)-metall-Komplexe durch einen Delokalisierungs-Mechanismus zu deuten versucht. Es läßt sich zwanglos zeigen, daß daneben eine direkte Wechselwirkung zwischen Metall- und Wasserstoff-Bahnfunktionen der Ringliganden wirksam sein muß. Deshalb ist die Berechnung von ρ (mit den bekannten Beziehungen) für diese Verbindungsklasse nicht möglich.

Die Analyse der ¹H-KMR-Spektren paramagnetischer Verbindungen erlaubt bekanntlich in günstig gelagerten Fällen, die Verteilung der ungepaarten Elektronen über das gesamte Molekül und damit indirekt den elektronischen Grundzustand des Systems zu bestimmen. Die hochsymmetrischen, paramagnetischen Bis(π -cyclopentadienyl)-metall-Komplexe gehören zu den ersten Verbindungen für die sog. Kontaktverschiebungen überhaupt nachweisbar waren und für die der Grad der Delokalisierung der freien Metallelektronen über die Ringliganden schon frühzeitig eingehend diskutiert wurde². Die beobachteten „anormalen“ ¹H-KMR-Spektren (Tab. 1), bei denen die entgegengesetzten Vorzeichen der Ver-

schiebungen bei V(π -C₅H₅)₂ und Cr(π -C₅H₅)₂ einerseits und bei Co(π -C₅H₅)₂ und Ni(π -C₅H₅)₂ andererseits auffallen, standen jedoch offensichtlich im Widerspruch zu der damals vorgeschlagenen Elektronenanordnung im Grundzustand dieser Komplexe³. Später wurde versucht, diese Diskrepanz einmal durch Annahme eines besonderen Polarisierungs-Mechanismus⁴, zum anderen Mal bei [(C₆H₆)₂Cr]J bzw. [(CH₃-C₆H₅)₂Cr]J durch Hyperkonjugation⁵ zu beheben. In allen bisherigen Deutungsversuchen wurde aber vorausgesetzt, daß die Übertragung der freien Spindichte vom Zentralmetall auf die Liganden durch Delokalisierung ungepaarter d-Elektronen über die koordinative Ligand-Metall-Bindung erfolgt.

* LI. Mitteilung der Reihe „Spektroskopische Untersuchungen an organometallischen Verbindungen“, L. Mitteilung s. Ref. ^{1a}, zugleich XI. Mitteilung der Reihe „Spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen“, X. Mitteilung s. Ref. ^{1b}.

^{1a} H. P. FRITZ u. D. SELLMANN, Z. Naturforsch. **22 b**, 610 [1967].

^{1b} H. J. KELLER, Z. Naturforsch. **23 b**, im Erscheinen.

² H. M. MCCONNELL u. C. H. HOLM, J. chem. Physics **27**, 314 [1957]; **28**, 749 [1958].

³ Zusammenfassende Darstellung etwa: A. F. COTTON u. G. WILKINSON, Progr. Inorg. Chem. **1**, 1 [1959].

⁴ D. A. LEVY u. L. E. ORGEL, J. molecular Physics **3**, 583 [1961].

⁵ Y. S. KARIMOW, V. M. TSCHIBRIKIN u. I. F. SCHTSCHEGOLEW, J. phys. Chem. Solids **24**, 1683 [1963].