Die Struktur des Radikals CCl_3 The Structure of the CCl_3 Radical

RALF STEUDEL

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin-Charlottenburg

(Z. Naturforsch. 26 b, 475—476 [1971]; eingegangen am 11. Februar 1971)

Das Radikal CCl_3 wurde mit Hilfe der Matrix-Technik 1967 erstmals isoliert^{1,2} und mit dieser Methode auch als Zwischenprodukt zahlreicher Gasphasenreaktionen nachgewiesen³. Zu seiner Identifizierung dienten IR- und ESR-Spektren⁴ sowie die Rekombination zu C_2Cl_6 und die Reaktion mit Br_2 zu CCl_3Br .

Die Struktur des CCl_3 war von Anfang an umstritten, obwohl die Entscheidung zwischen den Symmetrien C_{3v} und D_{3h} mit Hilfe des IR-Spektrums möglich sein sollte. Moleküle dieser Typen besitzen vier Normalschwingungen, davon zwei Valenzschwingungen. Im Fall der Symmetrie C_{3v} (trigonale Pyramide) sind beide Valenzschwingungen (ν_1 und ν_3) IR-aktiv, beim trigonal-ebenen Molekül (D_{3h}) jedoch nur die asymmetrische Schwingung ν_3 . Diese Schwingung wurde übereinstimmend^{1,2} für das $^{12}\text{CCl}_3$ bei etwa 898 cm^{-1} gefunden, was später auch von anderer Seite bestätigt wurde⁵. Dagegen konnte die von ANDREWS² angegebene Absorption $\nu_1 = 674\text{ cm}^{-1}$ weder von uns^{1,4} noch von ROGERS et al.⁵ bestätigt werden, so daß sie wohl einer Verunreinigung zugeschrieben werden muß. Die aufgrund der fehlerhaften Zuordnung von ANDREWS angenommene C_{3v} -Symmetrie ist daher offenbar zu verwerfen und durch die alternative D_{3h} -Struktur zu ersetzen. Diese Schlußfolgerung setzt aber voraus, daß ν_1 im C_{3v} -Fall intensiv genug ist, daß sie unter Matrixtechnik-Bedingungen beobachtbar ist. Ein Vergleich mit dem IR-Spektrum des analogen NCl_3 , das C_{3v} -Symmetrie besitzt, zeigt indessen, daß ν_1 dort nur als sehr schwache Absorption verglichen mit ν_3 auftritt⁶.

Daher scheint es wünschenswert, weitere Beweise für die D_{3h} -Symmetrie des CCl_3 zu sammeln. Dazu eignet sich ein Vergleich der Wellenzahlen und Kraftkonstanten in der Verbindungsreihe $\text{BCl}_3 - \text{CCl}_3 - \text{NCl}_3$.

Die Wellenzahlen in Tab. 1 zeigen deutlich, daß das CCl_3 dem planaren BCl_3 näher steht als dem pyramidalen NCl_3 , dessen Valenzwinkel zu 108° abgeschätzt wurde⁶. Die starke Änderung des Wertes von ν_3 beim Übergang vom $^{13}\text{CCl}_3$ zum $^{14}\text{NCl}_3$ kann nur mit einer Änderung der Hybridisierung am Zentralatom gedeutet werden.

ACl_3	$^{10}\text{BCl}_3$	$^{11}\text{BCl}_3$	$^{12}\text{CCl}_3$	$^{13}\text{CCl}_3$	$^{14}\text{NCl}_3$	$^{15}\text{NCl}_3$
ν_3 [cm^{-1}]	993	954	898	869	643	627
$\Delta\nu$	39	56	29	226	16	
Lit.	7	7			6	6

Tab. 1. Valenzschwingung ν_3 der Trichloride des Bors, Kohlenstoffs und Stickstoffs ($\Delta\nu$ ist die Differenz der jeweils darüber stehenden, benachbarten Wellenzahlen).

Auf der Grundlage des Allgemeinen Valenzkraftfeldes kann man mit Hilfe der Näherungsformel $\lambda_3 = F_{33} \cdot G_{33}$ die Kraftkonstante F_{33} berechnen⁸. λ_3 ist der Eigenwert der asymmetrischen Valenzschwingung, G_{33} ist das entsprechende Element der G -Matrix, das den Valenzwinkel α enthält. Nimmt man für das CCl_3 einmal die Struktur des BCl_3 und einmal die des NCl_3 an, so erhält man die in Tab. 2 zusammengestellten Werte, die den Literaturwerten^{6,9} für BCl_3 und NCl_3 gegenübergestellt sind.

Genauere Berechnungen der Kraftkonstanten aus den auf $\pm 0,5\text{ cm}^{-1}$ genau bekannten Wellenzahlen ν_3 zeigen, daß die Differenz $F_{33}(^{12}\text{CCl}_3) - F_{33}(^{13}\text{CCl}_3)$ für $\alpha = 120^\circ$ ein Minimum erreicht, was die D_{3h} -Symmetrie dieses Moleküls beweist.

Um die Genauigkeit der so erhaltenen Werte F_{33} des CCl_3 abzuschätzen, wendet man die Näherungsformel zweckmäßig auch auf die Modellmoleküle BCl_3 und NCl_3 an. Beim BCl_3 erhält man mit $3,26\text{ mdyn}/\text{\AA}$ einen um etwa 5% zu kleinen Wert, beim NCl_3 resultiert mit $2,00\text{ mdyn}/\text{\AA}$ ein um 20% zu kleiner Wert. Ursache dieser Abweichungen, die auch bei analogen Verbindungen auftreten, ist die Kopplung der asymmetrischen Valenzschwingung mit anderen Normalschwingungen. Da innerhalb der beiden Paare $\text{BCl}_3 - \text{CCl}_3$ und $\text{CCl}_3 - \text{NCl}_3$ die Atommassen nahezu gleich sind und die Geometrie als ähnlich angenommen wird, muß man die gleichen

Valenzwinkel	F_{33} [$\text{mdyn}/\text{\AA}$]	
	120°	108°
BCl_3	3,4	—
$^{12}\text{CCl}_3$	3,10	3,46
$^{13}\text{CCl}_3$	3,10	3,45
NCl_3	—	2,50

Tab. 2. Kraftkonstanten F_{33} für die Trichloride des B, C und N.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. STEUDEL, Institut f. Anorgan. u. Analytische Chemie d. T.U. Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135.

¹ R. STEUDEL, Tetrahedron Letters [London] 1967, 1845; 1967, 4699; Z. anorg. allg. Chem. 360, 143 [1968].

² L. ANDREWS, J. phys. Chem. 71, 2761 [1967]; J. chem. Physics 48, 972 [1968].

³ R. STEUDEL, Z. Naturforsch. 23b, 1163 [1968].

⁴ R. STEUDEL, Habilitationsschrift, Techn. Univ. Berlin 1969, S. 78.

⁵ E. E. ROGERS, S. ABRAMOWITZ, M. E. JACOX u. D. E. MILLIGAN, J. chem. Physics 52, 2198 [1970].

⁶ L. BAYERSDORFER, U. ENGELHARDT, J. FISCHER, K. HÖHNE u. J. JANDER, Z. anorg. allg. Chem. 366, 169 [1969].

⁷ L. P. LINDEMAN u. M. K. WILSON, J. chem. Physics 24, 242 [1956].

⁸ H. J. BECHER u. K. BALLEIN, Z. physik. Chem. NF 54, 302 [1967].

⁹ R. MATTES u. H. J. BECHER, Z. physik. Chem. NF 61, 177 [1968].

Abweichungen auch für $F_{33}(\text{CCl}_3)$ erwarten und die Werte in Tab. 2 entsprechend erhöhen:

Modell D_{3h} ($\alpha = 120^\circ$)	Modell C_{3v} ($\alpha = 108^\circ$)
$F_{33}(\text{CCl}_3)$: 3,2 mdyn/Å	4,3 mdyn/Å

Aus den Kraftkonstanten F_{33} erhält man die Valenzkraftkonstanten f , wenn man die beim CCl_3 unbekannte Wechselwirkungskonstante f' vom BCl_3 bzw. NCl_3 übernimmt ($F_{33} = f - f'$):

$f'(\text{BCl}_3) = 0,4$ mdyn/Å	$f'(\text{NCl}_3) = 0,2$ mdyn/Å
$f(\text{CCl}_3) = 3,6$ mdyn/Å	$f(\text{CCl}_3) = 4,5$ mdyn/Å

Um diese Absolutwerte der Valenzkraftkonstanten beurteilen zu können, muß man berücksichtigen, daß die Kraftkonstanten f besonders bei Kohlenstoffverbindungen außer vom Bindungsgrad stark vom s-Anteil der Hybridorbitale am C-Atom abhängen. Beispielsweise erhöht sich der s-Anteil in der Reihe $\text{CH}-\text{CH}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_2$ von 0 auf 50%, was mit einer Erhöhung von $f(\text{CH})$ um 44% verbunden ist¹⁰. Daher muß man für das $\text{CCl}_3(C_{3v})$ einen Wert $f(\text{CCl})$ erwarten, der dem im CCl_4 oder anderen sp^3 -hybridisierten C-Cl-Verbindungen entspricht. Im Falle des D_{3h} -Modells sollte $f(\text{CCl})$ dagegen etwas größer sein als im CCl_4 . Die Vergleichswerte in Tab. 3 zeigen, daß die für das D_{3h} -Modell berechnete Valenzkraftkonstante $f = 3,6$ mdyn/Å gut den Erwartungen entspricht. Dagegen ist der für das C_{3v} -Modell ($\alpha = 108^\circ$) errechnete Wert

völlig unannehmbar, so daß dieses Modell auch auf diese Weise ausgeschlossen werden kann. Dies gilt auch für $\alpha < 108^\circ$, da f dann noch größer wird, und für Winkel, die in der Nähe des Tetraederwinkels liegen. Für den Bereich $112^\circ < \alpha < 120^\circ$ läßt sich jedoch keine eindeutige Aussage machen. Da es aber keinen Grund gibt, für das CCl_3 einen derart ungewöhnlichen Valenzwinkel anzunehmen, kann man die Symmetrie D_{3h} unter Berücksichtigung aller Argumente als gut begründet ansehen.

Die restlichen Normalschwingungen des CCl_3 lassen sich näherungsweise berechnen, wenn man $f = 3,6$ und $f' = 0,4$ mdyn/Å ansetzt und die übrigen Kraftkonstanten¹⁰ vom BCl_3 übernimmt. Man erhält dann: $\nu_1(A_1') = 459$, $\nu_2(A_2'') = 440$ und $\nu_4(E') = 241 \text{ cm}^{-1}$.

Verbindung	Winkel (ClCCl)	s-Anteil der Hybridorbitale am C-Atom [%]	$f(\text{CCl})$	Lit.
CCl_2	100°	15	2,86	11
CCl_4	$109,5^\circ$	25	3,25	9
CCl_3	120°	33	3,6	
ClCN	linear	50	5,2	12

Tab. 3. Valenzkraftkonstanten $f(\text{CCl})$ einiger Kohlenstoffchloride [in mdyn/Å].

¹⁰ H. SIEBERT, „Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorg. Chemie“, S. 35 u. 54, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966.

¹¹ L. ANDREWS, J. chem. Physics **48**, 979 [1968].

¹² A. RUOFF, Spectrochim. Acta [London] **26 A**, 545 [1970].

Untersuchungen an biochemisch wirksamen Ligandensystemen, III¹

¹H-NMR-Spektren von 1-(2-Aminoäthyl)aziridin-Komplexen

¹H-n.m.r. Spectra of 1-(2-aminoethyl) aziridine Complexes

H. P. FRITZ und G. HIERL

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **26 b**, 476–478 [1971]; eingegangen am 10. Februar 1971)

Unter den cytostatisch wirksamen Alkylantien beanspruchen β -Chloräthylamin- und Aziridin-Derivate besondere Bedeutung. Die erste Verbindungsklasse ist

mit der zweiten über ihre wirksame Stufe, das Aziridin-System verwandt. Um gesicherte Identifizierungsmöglichkeiten zu erhalten, haben wir eine Reihe von Aziridin-Komplexen und das Aziridin-Kation IR-spektroskopisch untersucht². Im Verlauf der darauffolgenden ¹H-NMR-Untersuchung fiel auf, daß beim Stehenlassen wäßriger oder alkoholischer Lösungen solcher Aziridin-Komplexe (zu deren Darstellung vgl. etwa l. c.³) bzw. von Lösungen von Salzen von Metallen (wie Zn, Cd, Co, Ag usw.) und Aziridin in stöchiometrischen Verhältnissen sich der Ligand zu 1-(2-Aminoäthyl)-aziridin, „diin“, dimerisiert⁴. Dieses Amin liegt dann koordiniert in Komplexen vor, läßt sich jedoch leicht frei erhalten. Die Geschwindigkeit der Dimerisierung nimmt mit abnehmendem pH-Wert der Lösungen stark zu. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Ausbeuten der Dimerisierung von 13%⁵ bzw. 23%⁶ an „diin“ ist die Ausbeute praktisch quantitativ.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. P. FRITZ, Anorg.-Chem. Labor der Techn. Universität München, D-8000 München 2, Arcisstraße 21.

¹ II. Mitt. dieser Reihe: P. BARZ u. H. P. FRITZ, Z. Naturforsch. **25 b**, 199 [1970].

² H. P. FRITZ u. G. HIERL, Z. anorg. allg. Chem. **371**, 229 [1969].

³ T. B. JACKSON u. J. O. EDWARDS, J. Amer. chem. Soc. **83**, 355 [1961].

⁴ H. P. FRITZ, G. HIERL u. F. TIEDT, Proc. XIII. I.C.C.C., Cracow-Zakopane, Vol. II, 125.

⁵ H. BESTIAN, in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Ausgabe, Bd. 11/2, S. 261, Thieme-Verlag, Stuttgart 1958.

⁶ G. D. JONES, J. org. Chemistry **9**, 125 [1944].