

## Kraftfeld- und CNDO-Rechnungen von Vanadium-*N*-chlorimid-trichlorid $\text{ClNVCl}_3$

Walter Kosmus\* und Kurt Kalcher

Institut für Anorganische und Analytische Chemie,  
Karl-Franzens-Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 19. Januar 1981. Angenommen 24. Februar 1981)

### *Force Constants and CNDO Calculations on N-Chlorimido-vanadium(V)trichloride*

Force field and CNDO calculations were performed on  $\text{ClNVCl}_3$ . These results give some evidence for the large  $\text{ClNV}$  bond angle and the short  $\text{ClN}$  distance. One can conclude that for the  $\text{ClN}$  bond a large  $\pi$  contribution must be assumed.

(*Keywords: N-Chlorimido-vanadium(V) trichloride; Force Constants; CNDO calculations*)

### Einleitung

Die Bindungsstruktur von Vanadium(*N*-chlorimid)-trichlorid weist einige Besonderheiten auf, die wert sind, näher untersucht zu werden. Vor allem sind wenige Verbindungen bekannt, die eine Übergangsmetall—Stickstoff-Doppelbindung enthalten, zum zweiten, das war unser Hauptinteresse, weicht die Chlor—Stickstoff-Bindung in ihrer Geometrie wesentlich von denen in ähnlichen Verbindungen ab. So wurde mit Hilfe der Elektronenbeugung<sup>1</sup> ein  $\text{N—Cl}$ -Abstand von 1,599 Å und ein  $\text{ClNV}$ -Winkel von 169,7° gefunden. Die für eine  $\text{Cl—N}$ -Bindung sehr kurze Bindungslänge und der große Winkel finden kein Analogon in Verbindungen, die die Gruppe  $\text{Cl—N=X}$  enthalten. Die Geometrie bleibt auch mit geringen Abweichungen im Festkörper, bedingt durch Packungseffekte, erhalten<sup>2</sup>.

Wir stellten uns die Frage, ob mit Hilfe der Kraftfeldrechnung und quantenchemischer Methoden Einblicke in die Bindungsstruktur zu erhalten seien. Ein vorläufiges, ungefähres Kraftfeld unter Annahme der  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie und Vernachlässigung der Tetraederwinkel war

berechnet worden<sup>1</sup>; für uns war es jedoch wesentlich — da wir einen Vergleich mit ähnlichen Verbindungen anstrebten —, die tatsächliche Symmetrie, nämlich  $C_s$ , dem Kraftfeld zugrunde zu legen. Durch die Größe des Moleküles bedingt, mußten die quantenchemischen Rechnungen auf semi-empirische Methoden beschränkt bleiben. Wir haben uns für die CNDO-Methode nach *Allen* und *Clack*<sup>3</sup> entschieden, die für Übergangsmetallverbindungen brauchbare Werte liefert.

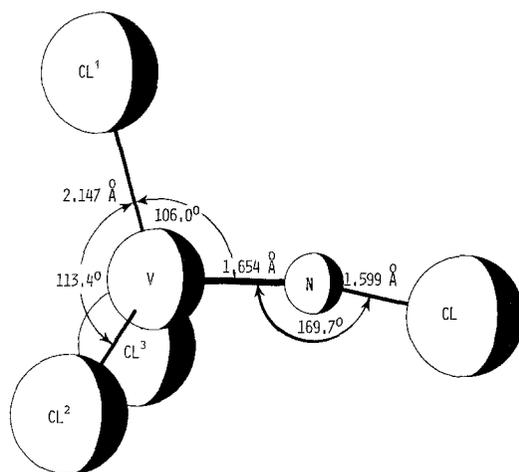


Abb. 1. Struktur des  $\text{Cl-N=VCl}_3$

## Ergebnisse und Diskussion

### *Symmetriekoordinaten und Kraftkonstanten*

Die Kraftkonstanten für das allgemeine Valenzkraftfeld wurden nach der *Wilson*schen GF-Matrix-Methode<sup>4</sup> berechnet. Als innere Koordination wurden definiert (Abb. 1):

$$\begin{array}{ll}
 R_1 = \Delta r (\text{VCl}^1) & R_8 = \Delta \alpha (\text{Cl}^1\text{VCl}^2) \\
 R_2 = \Delta r (\text{VCl}^2) & R_9 = \Delta \alpha (\text{NVCl}^1) \\
 R_3 = \Delta r (\text{VCl}^3) & R_{10} = \Delta \alpha (\text{NVCl}^2) \\
 R_4 = \Delta r (\text{NV}) & R_{11} = \Delta \alpha (\text{NVCl}^3) \\
 R_5 = \Delta r (\text{ClN}) & R_{12} = \Delta \alpha (\text{ClNV}) \\
 R_6 = \Delta \alpha (\text{Cl}^2\text{VCl}^3) & R_{13} = \tau (\text{ClNVCl}^1) \\
 R_7 = \Delta \alpha (\text{Cl}^1\text{VCl}^3) &
 \end{array}$$

Als experimentelle Geometrie der Gasphase (Abb. 1) wurde die Punktgruppe  $C_s$  bestimmt. Aus dieser Symmetrie verteilen sich die

zwölf Grundschnvingungen des Moleküles folgendermaßen auf die beiden Rassen:  $\Gamma_{\text{vib}} = 8 A' + 4 A''$ .

Als Symmetriekoordinaten, die diese Schnvingungen beschreiben, wurden festgelegt:

$$\begin{array}{ll}
 A' & S_1 = R_4 & S_2 = R_5 \\
 & S_3 = \sqrt{\frac{1}{6}} (2 R_1 - R_2 - R_3) & S_4 = \sqrt{\frac{1}{3}} (R_1 + R_2 + R_3) \\
 & S_5 = R_{12} & S_6 = \frac{R}{\sqrt{6}} (2 R_6 - R_7 - R_8) \\
 & & \\
 & S_7 = \sqrt{\frac{R r}{6}} (2 R_9 - R_{10} - R_{11}) & \\
 & S_8 = \sqrt{\frac{R}{3 R (4 - \sec a) + r}} \left[ \sqrt{4 - \sec^2 a} \cdot R \cdot (R_6 + R_7 + R_8) - r (R_9 + R_{10} + R_{11}) \right] & \\
 A'' & S_9 = \sqrt{\frac{1}{2}} (R_2 - R_3) & S_{10} = R_{13} \\
 & S_{11} = \frac{R}{\sqrt{2}} (R_7 - R_8) & S_{12} = \sqrt{\frac{R r}{2}} (R_{10} - R_{11}) \\
 \text{mit } R & = d(\text{VCl}) & r = d(\text{VN}) \\
 & & a = \frac{1}{2} \alpha (\text{ClVCl})
 \end{array}$$

Die Frequenzzuordnung wurde von *Strähle* und *Dehnicke* übernommen<sup>5</sup> und ist in Tab. 1 ersichtlich.

Die Kraftkonstanten wurden nach der Methode von *Chacon-Matzke*<sup>6</sup> für beide Rassen berechnet. Die durch die Symmetriekoordinaten erhaltenen Kraftkonstanten sind in Tab. 2 ersichtlich.

Tab. 3 gibt eine Zusammenstellung der auf innere Koordinaten abgebildeten ClN- und VCl-Kraftkonstanten wieder. Für die VCl-Valenzkraftkonstante ergibt sich nach der empirischen Regel von *Siebert*<sup>15</sup> ein Wert von 1,63 mdyn/Å. Mit 2,01 mdyn/Å liegt  $f(\text{ClV})$  zwar etwas höher als dieser Richtwert, jedoch genau in der Mitte zwischen den Werten von  $\text{O}=\text{VCl}_3$  und  $\text{VCl}_4$ . Daß der Wert gegenüber  $\text{OVCl}_3$  deutlich erhöht ist, liegt vor allem in der geringeren Elektronegativität der ClN-Gruppe gegenüber Sauerstoff. Es ist auf Grund der Kraftfeldrechnungen auf eine starke Beeinflussung der VCl-Bindung durch den

Tabelle 1. *Grundschwingungen des ClNVC1<sub>3</sub> (in cm<sup>-1</sup>)*

A'	$\nu_1$	1 110 cm <sup>-1</sup>	$\nu$	V = N
	$\nu_2$	500	$\nu$	N—Cl
	$\nu_3$	435	$\nu_{as}$	VCl <sub>3</sub>
	$\nu_4$	369	$\nu_s$	VCl <sub>3</sub>
	$\nu_5$	330	$\delta$	VNCl
	$\nu_6$	293	$\delta_{as}$	VCl <sub>3</sub>
	$\nu_7$	188	$\rho$	VCl <sub>3</sub>
	$\nu_8$	110	$\delta_s$	VCl <sub>3</sub>
A''	$\nu_9$	408	$\nu_{as}$	VCl <sub>3</sub>
	$\nu_{10}$	318	$\delta$	VNCl
	$\nu_{11}$	238	$\delta_{as}$	VCl <sub>3</sub>
	$\nu_{12}$	177	$\rho$	VCl <sub>3</sub>

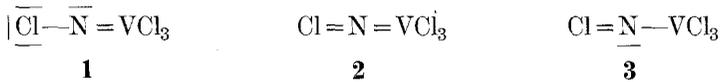
Tabelle 2. *Symmetriekraftkonstanten in modyn/Å (1 modyn/Å = 100 Nm<sup>-1</sup>)*

$F_{11} = 8,364$	$F_{33} = 1,981$	$F_{66} = 0,521$
$F_{12} = 1,648$	$F_{34} = 0,179$	$F_{67} = 0,041$
$F_{13} = 0,309$	$F_{35} = -0,027$	$F_{68} = 0,001$
$F_{14} = 0,481$	$F_{36} = -0,158$	$F_{77} = 0,491$
$F_{15} = 0,211$	$F_{37} = 0,173$	$F_{78} = -0,003$
$F_{16} = 0,052$	$F_{38} = 0,008$	$F_{88} = 0,107$
$F_{17} = 0,093$	$F_{44} = 2,718$	
$F_{18} = 0,021$	$F_{45} = 0,042$	$F_{99} = 1,607$
$F_{22} = 3,452$	$F_{46} = 0,037$	$F_{910} = 0,022$
$F_{23} = 0,377$	$F_{47} = 0,009$	$F_{911} = -0,086$
$F_{24} = 0,500$	$F_{48} = 0,030$	$F_{912} = 0,122$
$F_{25} = 0,210$	$F_{55} = 0,357$	$F_{1010} = 0,107$
$F_{26} = 0,063$	$F_{56} = 0,004$	$F_{1011} = 0,007$
$F_{27} = 0,147$	$F_{57} = -0,257$	$F_{1012} = 0,065$
$F_{28} = 0,038$	$F_{58} = 0,011$	$F_{1111} = 0,339$
		$F_{1112} = 0,046$
		$F_{1212} = 0,414$

Tabelle 3. *Vergleich der Valenzkraftkonstanten (modyn/Å) und Cl—N-Bindungsabstände (Å)*

	$f_{\text{ClN}}$	$R_{\text{ClN}}$	$f_{\text{VCl}}$	$f_{\text{ClNX}}$	Literatur
ClNVC1 <sub>3</sub>	3,45	1,599	2,01	0,357	diese Arbeit
O = VCl <sub>3</sub>	—	—	1,41	—	7
VCl <sub>4</sub>	—	—	2,53	—	8
VCl <sub>4</sub>	—	—	2,35	—	9
ClNCO	2,835	1,696	—	0,242	10, 11
ClNSO	2,635	1,700	—	—	12, 13
ClNCCl <sub>2</sub>	3,758	—	—	0,249	14
ClN	4,044	1,608	—	—	16

restlichen Substituenten am Vanadin zu schließen. Wie der Vergleich der Cl—N-Valenzkraftkonstanten zeigt, ist diese, ähnlich wie im *N*-Chlor-dichlormethylenimin ClNCCl<sub>2</sub> wesentlich erhöht. Nach der von *Goubeau*<sup>17</sup> erweiterten *Sieberts*chen Formel ergibt sich für eine Cl—N-Bindung ein Wert von 2,38 m dyn/Å. Man kann daher annehmen, daß die Cl—N-Bindung Doppelbindungscharakter aufweist, was durch Beimischung folgender *Lewis*-Strukturen **2** und **3** zur Grundstruktur **1** zu erwarten ist:



Berechnet man die Bindungsordnung nach *Siebert*<sup>15</sup>, so ergibt sich ein Wert von 1,22, was die obige Annahme unterstützt. Die spekulativen Überlegungen werden durch die experimentelle Geometrie unterstützt, die für die Cl—N-Bindung einen um 0,1 Å kürzeren Abstand, verglichen mit ähnlichen Verbindungen, zeigt. Ebenso spricht die fast lineare Anordnung für einen wesentlichen Anteil an den Strukturen **2** und **3**. Variiert man in der Kraftfeldrechnung den ClNV-Winkel, so weisen alle Valenzkraftkonstanten ein Maximum zwischen 166 und 170° auf. Es liegt daher der Schluß nahe, daß das angenommene Kraftfeld den geometrischen Verhältnissen dieses Moleküles gerecht wird.

#### CNDO-Rechnungen

Es wäre vermessen, von einer semiempirischen Methode mit minimaler Basis restlose Aufklärung der Bindungsverhältnisse zu verlangen. Selbst bei qualitativ aufwendigeren Rechnungen am hochsymmetrischen Vanadiumtetrachlorid mußten viele Fragen ungelöst bleiben<sup>18</sup>. Ein besonderes Problem semiempirischer Methoden ist die Auswahl der Parameter. Für Stickstoff und Chlor wurden die Orbital-exponenten und Parameter übernommen, wie sie von *Pople*<sup>19</sup> für die Standardversion des CNDO/2 vorgeschlagen wurden, jedoch unter Vernachlässigung der d-Funktionen am Chlor. Dies führt erfahrungsgemäß zu einer besseren Beschreibung des Valenzzustandes — 1<sup>20</sup>. Schwieriger ist die Parameterwahl für das Vanadin, da die verschiedenen Valenzzustände eine breite Variation zulassen. Um die Möglichkeiten einzuschränken, wurden die Bindungsparameter von *Burns*<sup>21</sup> übernommen und der Faktor für die Außerdiagonalelemente des „Core-Hamiltonian“ eins gesetzt.

Bei der Wahl der Orbitalexponenten wurde von den Tabellen von *Richardson*<sup>22</sup> ausgegangen. Eine systematische Variation der 3d- und

4s, p-Exponenten wurde in Hinblick auf eine Wiedergabe der experimentellen CINV-Geometrie durchgeführt. Wir gingen davon aus, daß ein richtiges Beschreiben der Geometrie auch ein realistisches Bild der Elektronenstruktur dieser Verbindung liefert. Als geeignetste Orbital-exponenten ergaben sich 2,58 für die d-Funktionen, 1,2 für die s- und p-Funktionen am Vanadin. Bei der Variation der Exponenten zeigte es sich, daß die Geometrie weniger vom s, p-Exponenten abhängt, jedoch äußerst empfindlich auf eine Änderung des d-Exponenten reagiert. Räumliche Kontraktion der 3d-Orbitale am Vanadin führt zu einer üblichen Cl—N—X-Bindungsstruktur mit einem Winkel CINV von ungefähr 120°, bei einer Verkleinerung des Exponenten unter den Wert 1,58 strebt das Molekül einer linearen CINV-Anordnung zu.

Die Rechnung mit den oben erwähnten Exponenten und Parametern ergibt ein Minimum bei  $r(\text{CIN}) = 1,588 \text{ \AA}$  und einen CINV-Winkel von 168°, das sind Abweichungen von  $-0,014 \text{ \AA}$  und  $-1,7^\circ$  von der experimentellen Geometrie. Die V—N- und V—Cl-Abstände werden um  $0,1 \text{ \AA}$  zu groß erhalten. Die Unterschiede in den Ladungsdichten zwischen der CNDO-Minimums- und experimentellen Geometrie betragen höchstens 0,02 Elementarladungen.

Tabelle 4. *Ergebnisse der CNDO-Rechnungen (a. u.)*

Winkel (CINV)	Atomladungen			
	Cl	N	V	Cl
180°	6,804	5,020	4,259	7,308
168°	6,805	5,021	4,259	7,308
120°	6,796	5,008	4,265	7,310
	Bindungsindices			
	Cl—N	N—V		V—Cl
180°	1,240	1,141		1,122
168°	1,236	1,156		1,076
120°	1,205	1,168		1,059
	Energien			
180°	— 81,85001			
168°	— 81,85012			
120°	— 81,83306			

In Tab. 4 sind Energien, Atomladungen und Bindungsindices nach *Wiberg* ersichtlich. Zur Diskussion der Bindungsstruktur werden drei Rechnungen, nämlich 180°, 168° und 120° CINV-Bindungswinkel herangezogen.

Auffallend ist der höhere Bindungsindex  $W(\text{CIN})$  gegenüber  $W(\text{VN})$ . Für  $W(\text{VN})$  würde man an Hand der Grundstruktur **1** einen

Wert um 2 erwarten, da jedoch der *Wiberg*-Bindungsindex nur den kovalenten Anteil der Bindung beschreibt, ist für die N—V-Bindung ein hoher ionischer Anteil anzunehmen. Durch die Bindungsindices wird vor allem das Beimischen von *Lewis*-Struktur **3** deutlich gemacht. Die hohe positive Ladung des Vanadin erklärt die Struktur der Addukte mit  $\text{SbCl}_5$  und Bipyridil<sup>23</sup>, wo koordinative Bindungen zum Vanadin hin ausgebildet sind. Die Ladungsstruktur  $(\text{Cl}_3\text{V})^- - (\text{N}=\text{Cl})^+$  läßt die Verbindung auch als Nitrenkomplex deuten, was bereits in der Literatur<sup>23</sup> vermutet wurde. Ebenso ergibt sich eine numerische Übereinstimmung des Bindungsindex der Cl—N-Bindung mit der Bindungsordnung aus den Kraftfeldrechnungen.

Weiters erklären die Bindungsindices den Trend zur fast linearen CINV-Anordnung. Bei Linearität haben  $W(\text{CIN})$  und  $W(\text{CIV})$ , bei  $120^\circ$   $W(\text{VN})$  den maximalen Wert. Der tatsächliche Winkel von  $168^\circ$  scheint die Balance zwischen Bindungsenergiegewinn der V—N- und Verlust der Cl—N- und V—Cl-Bindungen zu sein. Eine genauere Analyse der Dichtematrixelemente bzw. Eigenvektoren liefert folgendes Bild für die beiden Extreme: Bei linearer Geometrie ergibt sich für das Cl—N—V-Bindungsgerüst eine Bevorzugung der  $\pi$ -Struktur ( $p_\pi - p_\pi - d_\pi$ ) und ein Zurücktreten des  $\sigma$ -Anteils ( $p_z - p_z - d_{z^2}$ ). Bei einem angenommenen Bindungswinkel von  $120^\circ$  verschwindet der  $\pi$ -Anteil fast vollständig. In den Vordergrund tritt ein starkes  $\sigma$ -Gerüst mit einer fast idealen  $\sigma$ -Bindung, wie sie von den *N*-Chlor-pseudohalogeniden bekannt ist<sup>24</sup>, und einer starken  $p_z - d_{z^2} - \sigma - \text{N} - \text{V}$ -Überlappung. Die eigentliche Ursache für die fast lineare Anordnung scheint in den V—Cl-Bindungen zu liegen. Die N—V- $\pi$ -Überlappung begünstigt jenen Zustand am Vanadin, der eine optimale Überlappung mit den drei Chloratomen bewirkt. Dieser Gewinn an Bindungsenergie scheint mehr Einfluß zu besitzen als die Effekte, die zum sonstigen Bindungswinkel der Cl—N = X-Gruppe von  $120^\circ$  führen.

Im vorliegenden Fall scheint ein bislang wenig beachteter Typ der Chlor—Stickstoffbindung vorzuliegen, nämlich einer Bindung mit zusätzlichem p-p- $\pi$ -Bindungsanteil, nicht jedoch in Form einer d-p- $\pi$ -Wechselwirkung, wie oft in der Literatur angenommen wurde. Diese Annahme, abgeleitet aus den CNDO-Rechnungen, steht in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kraftfeldrechnungen und erklärt die ungewöhnliche Geometrie.

### Literatur

- <sup>1</sup> Oberhammer, H., Strähle, J., Z. Naturforsch. **A 30**, 296 (1975).
- <sup>2</sup> Strähle, J., Bärnighausen, H., Z. anorg. allg. Chem. **357**, 326 (1968).
- <sup>3</sup> Clack, D. W., Molec. Phys. **27**, 1513 (1974); Allen, G. C., Clack, D. W., Farrimond, M. S., J. Chem. Soc. **A 1971**, 2728.

- <sup>4</sup> *Wilson, E., Decius, J., Cross, P.*, Molecular Vibrations. New York: McGraw-Hill. 1970.
- <sup>5</sup> *Strähle, J., Dehnicke, K.*, Z. anorg. allg. Chem. **338**, 287 (1965).
- <sup>6</sup> *Chacon, O., Matzke, P.*, J. Mol. Struct. **9**, 243 (1971).
- <sup>7</sup> Cit. *Siebert, H.*, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1966.
- <sup>8</sup> *Grubb, E. L., Belford, R. L.*, J. Chem. Phys. **39**, 244 (1963).
- <sup>9</sup> *Morino, Y., Uehara, H.*, J. Chem. Phys. **45**, 4543 (1966).
- <sup>10</sup> *Eysel, H. H., Nachbaur, E.*, Z. anorg. allg. Chem. **381**, 71 (1971).
- <sup>11</sup> *Oberhammer, H.*, Z. Naturforsch. **26 a**, 280 (1971).
- <sup>12</sup> *Eysel, H. H.*, J. Mol. Struct. **5**, 275 (1970).
- <sup>13</sup> *Oberhammer, H.*, Z. Naturforsch. **A 25**, 1497 (1970).
- <sup>14</sup> *Kalcher, K., Kosmus, W.*, in Vorbereitung.
- <sup>15</sup> *Siebert, H.*, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 170 (1953).
- <sup>16</sup> *Colin, R., Jones, W. E.*, Can. J. Phys. **45**, 301 (1966).
- <sup>17</sup> *Goubeau, J.*, Angew. Chem. **69**, 77 (1957).
- <sup>18</sup> *Becker, C. A. L., Dahl, J. P.*, Theor. Chim. Acta (Berl.) **19**, 135 (1970).
- <sup>19</sup> *Pople, J. A., Beveridge, D. L.*, Approximate Molecular Orbital Theory. New York: McGraw-Hill. 1970.
- <sup>20</sup> *Kosmus, W.*, Z. Naturforsch. **33 a**, 1056 (1978).
- <sup>21</sup> *Burns, G.*, J. Chem. Phys. **42**, 1521 (1964).
- <sup>22</sup> *Richardson, J. W., Nieuwpoort, W. C., Powell, R. R., Edgell, W. F.*, J. Chem. Phys. **36**, 1057 (1962).
- <sup>23</sup> *Lörcher, K.-P., Strähle, J., Walker, I.*, Z. anorg. allg. Chem. **452**, 123 (1979).
- <sup>24</sup> *Kosmus, W., Nachbaur, E., Faegri, K.*, Faraday Trans. **72**, 802 (1976).