

Untersuchungen über die Konstanz der CC-, CO- und CN-Abstände in freien Molekülen

Von F. ROGOWSKI, Braunschweig

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt
(Z. Naturforsch. 17 a, 933 [1962]; eingegangen am 22. August 1962)

In den letzten Jahren hat sich die Anzahl der strukturell-chemisch untersuchten freien Moleküle erheblich vermehrt, auch ist es vielfach gelungen, die Genauigkeit in den Angaben über Atomabstände zu verbessern. Es erschien daher interessant, dieses Material auf die Frage hin zu sichten, ob sich Abstände gleicher Atome in verwandten Umgebungen tatsächlich als konstant erweisen¹. Da am häufigsten organische Verbindungen bearbeitet worden sind, wurden die Abstände CC in der Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung, die Abstände CO in der Einfach- und der Doppelbindung und die Abstände CN in der Einfach- und der Dreifachbindung geprüft. In jedem fraglichen Molekül wurde die Länge verglichen mit der Länge in einem einfachsten Molekül. Als derartige Standardlängen wurden diejenigen in den folgenden, gut bekannten Verbindungen gewählt: C—C=1,54 Å im Äthan, C=C=1,34 Å im Äthylen, C≡C=1,20 Å im Acetylen, C—O=1,42 Å im Methanol, C=O=1,22 Å im Aceton, C—N=1,47 Å im Methylamin und C≡N=1,15 Å in der Blausäure. Häufig sind diese Abstände erheblich genauer angegeben worden; für die vorliegenden Zwecke reichen die hundertstel Å voll aus.

Es zeigt sich nun trotz der Heterogenität der Untersuchungsmethoden (Elektronenbeugung, RAMAN-, Ultra-rot- und Mikrowellenspektroskopie) und trotz des unterschiedlichen Alters der Messungen ein recht einheitliches Bild, dessen wichtigste Züge folgende sind:

(1) Im Bereich der genau vermessenen freien Moleküle, der sich bis zu einer Größe von etwa fünf oder sechs Gerüstatomen C, O und N erstreckt, treten im Vergleich zu den Prototypabständen unveränderte Atomabstände nur in gesättigten Ketten- oder Ringkohlenwasserstoffen, Halogenalkylen, Alkoholen oder Aminen auf.

(2) Enthält ein Molekül Doppel- oder Dreifachbindungen, so zeigen sich z. Tl. sehr große Abweichungen von den Prototyplängen. Diese bestehen in den meisten Fällen in Verkürzungen. Abstandsvergrößerungen sind dagegen nur selten beobachtet worden. Am häufigsten treten Verkürzungen bei Einfachbindungen ein. Doppelbindungsabstände werden selten und Dreifachbindungsabstände nie verkürzt. Die größten bisher festgestellten Verkürzungen betragen bei der CC-Einfachbindung 0,18 Å, bei der CO-Einfachbindung 0,07 Å und bei der CN-Einfachbindung 0,15 Å.

(3) Verkürzte Einfachbindungsabstände finden sich immer in der Nähe eines Atomabstandes, der Träger einer ungesättigten Bindung ist. Die stärkste verkür-

zende Wirkung — bis $\Delta l = 0,08$, sogar 0,09 Å — übt die CC-Dreifachbindung und in etwa gleich großem Maße die CN-Dreifachbindung aus. Nur etwa halb so groß ist die Verkürzung, die eine CC-Doppelbindung hervorzubringen vermag. Ihr folgt mit $\Delta l = 0,03$ bis 0,04 Å der Phenylring, wenn man ihn als eine einzige ungesättigte Bindung idealisieren darf. Auch die CO-Doppelbindung zeigt eine zwar kleine — maximal $\Delta l = 0,03$ Å —, aber einwandfrei nachweisbare und in verschiedenen Substanzen mehrfach wiederkehrende verkürzende Wirkung.

(4) In Kohlenstoffketten mit konjugierten ungesättigten Bindungen überlagern sich auf der in der Mitte befindlichen CC-Einfachbindung die verkürzenden Wirkungen der benachbarten ungesättigten Bindungen. Auf diese Weise kommen so hohe Verkürzungen wie die in (2) genannte von 0,18 Å zustande. Die Überlagerung scheint dann innerhalb des experimentell sicher erfaßbaren Bereiches additiv zu sein; denn die Δl -Werte von symmetrisch konjugierten Doppel-, Dreifach- oder C≡N-Verbindungen betragen meistens das Doppelte der Verkürzung bei Nachbarschaft nur einer ungesättigten Bindung. Verlängerungen der Abstände von ungesättigten Bindungen konnten auch in konjugierten Systemen nicht festgestellt werden.

(5) In der COO-Gruppe von Säuren oder Estern bestehen die gleichen Regelmäßigkeiten wie bei Kohlenstoffketten: Der —C—O-Abstand wird durch die CO-Doppelbindung verkürzt. Leider läßt sich der Abstand zum vierten Kohlenstoffliganden, wenn dieser ein Wasserstoffatom ist, nicht messen. In Verbindungen mit Kohlenstoff an dieser Stelle ist zu erkennen, daß sich die Wirkung der CO-Doppelbindung meistens in einer Verkürzung der CO-Einfachbindung erschöpft, während die CC-Einfachbindung unverkürzt ist. Die chemische Erfahrung, daß die CC-Einfachbindung resistenter als die CO-Einfachbindung ist, findet damit durch die Abstandsgrößen ihre Bestätigung.

(6) Über die Reichweite des verkürzenden Einflusses einer ungesättigten Bindung läßt sich aus den vorliegenden Messungen nur soviel entnehmen, daß in reinen Kohlenstoffketten eine Wirkung über die unmittelbar benachbarte CC-Einfachbindung hinaus noch nicht nachgewiesen ist, d. h. daß das Δl im übernächsten CC-Abstand nur kleiner als 0,02 Å sein kann. Die genaue Messung an geeigneten Molekülen, die mindestens vier Kohlenstoffatome enthalten müssen, bietet experimentell und bei der Auswertung erhebliche Schwierigkeiten. Auch ist zu bedenken, daß die immer vorhandenen CH-Längen in einem bisher noch so gut wie unbekannten Maße verkürzt sein können, so daß dadurch ähnlich wie in den Fällen von Säuren und Estern an den CC-Längen das Verkürzungspotential nicht in Erscheinung zu treten braucht.

(7) Ringverbindungen unterliegen wie Kettenmoleküle den Regeln (1) bis (6). Bemerkenswert sind die Abstandswerte im Benzol. Berücksichtigt man nämlich die durch eine CC-Doppelbindung hervorgerufene Verkürzung [vgl. dazu (2) und (3)] der CC-Einfachbindung, so findet man den experimentell wahrscheinlich gemachten Mittelwert von 1,40 Å.

¹ Die ausführliche Erörterung dieses Problems an Hand von fremden und eigenen Messungen erscheint in Fortschr. chem. Forschung 4, Heft 1 [1962].

