

Der von uns bestimmte C—C-Abstand von 1,540 Å, der in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Wert von PAULING und BROCKWAY ist, entspricht — wie von uns erwartet — dem Mittelwert zwischen den C—C-Abständen in Äthan und Diamant.

Im Anschluß an diese Strukturbestimmung haben wir unsere früher angegebene graphische Beziehung über die Abhängigkeit des kovalenten Radius vom Hybridisierungsgrad¹ überprüft. Wenn wir den kovalenten Radius des sp³-hybridisierten C-Atoms gleich 0,772 Å, den des sp²-hybridisierten C-Atoms gleich 0,739 Å und den des sp-hybridisierten C-Atoms gleich 0,696 Å setzen, so ergibt sich durch Ausgleichsrechnung folgende Beziehung für den kovalenten Radius des Kohlenstoffatoms in Abhängigkeit vom Hybridisierungs-

parameter λ :

$$r_C(\lambda) = 0,5915 + 0,1042 \cdot \lambda; \quad (1)$$

dabei ist λ nach oben durch etwa den Wert 2,5 begrenzt. Eine Überprüfung dieser Beziehung setzt eine sehr genaue Kenntnis der Struktur der jeweiligen Moleküle voraus. Wo eine solche vorliegt, beobachtet man eine sehr gute Übereinstimmung, wie Tab. 3 zeigt. In allen Fällen stimmt die berechnete mit der beobachteten Bindungslänge auf besser als 0,01 Å überein. Lediglich bei den Fluorderivaten des Methans treten starke Abweichungen auf, die vermutlich durch die auch sonst immer wieder beobachteten besonderen Bindungseigenschaften des Fluoratoms hervorgerufen werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Bereitstellung von Sachmitteln.

Bestimmung der Struktur des Tertiärbutylfluorids mit Hilfe der Methode der Elektronenbeugung an Gasen

BERNHARD HAAS*, JOACHIM HAASE und WERNER ZEIL

Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Ulm (Medizinisch-Naturwissenschaftliche Hochschule) **

(Z. Naturforschg. 22 a, 1646—1648 [1967]; eingeg. am 2. August 1967)

In Fortsetzung unserer Arbeiten über molekülphysikalische Eigenschaften von am tertiären C-Atom substituierten Derivaten des Isobutans¹ haben wir Elektronenbeugungsmessungen zur Strukturbestimmung am Tertiärbutylfluorid durchgeführt.

Vom Tertiärbutylfluorid lagen bisher die aus Tab. 1 ersichtlichen Strukturdaten vor. Die Tabelle enthält Werte aus mikrowellenspektroskopischen Messungen von LIDE² sowie Werte aus Elektronenbeugungsmessungen von BASTIANSEN³. Beide Datensätze konnten von

	LIDE ²	BASTIANSEN ³
C _m —H	1,090 Å (angenommen)	1,093 Å (angenommen)
C _t —C _m	1,516 ± 0,005 Å	1,54 Å (angenommen)
C _t —F	1,43 ± 0,02 Å	1,38 ± 0,01 Å
∠ CCC	112° 42' ± 36'	111° ± 1,5°
∠ CCF	—	108° ± 1,5°
∠ CCH	—	111° 30'
∠ HCH	107° 54' ± 1°	—

Tab. 1. Zusammenstellung der bisher vorliegenden Strukturparameter des Tertiärbutylfluorids.

den genannten Autoren nicht ohne Annahmen gewonnen werden: LIDE hat den C—H-Abstand angenommen, da ihm nur 4 Trägheitsmomente zur Bestimmung der

Strukturparameter zur Verfügung standen. Da das tertiäre C-Atom sehr nahe am Schwerpunkt des Moleküls liegt, konnte außerdem dessen Lage nur auf etwa 0,02 Å genau bestimmt werden. Dadurch aber wird auch der C—F-Abstand entsprechend unsicher. Trotz der von LIDE angegebenen großen Fehlerbreite stimmt der C—F-Abstand nicht mit dem von BASTIANSEN angegebenen überein. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß BASTIANSEN sowohl für den C—H-Abstand als auch für den C—C-Abstand Annahmen machen mußte.

Da wir im Zusammenhang mit unseren unter¹ zitierten Arbeiten speziell am Kohlenstoff—Halogen-Abstand interessiert sind, erschien uns die hier vorgelegte Neubestimmung der Struktur des Tertiärbutylfluorids zweckmäßig.

Das verwendete Tertiärbutylfluorid wurde von uns synthetisiert. Die Messungen wurden mit Hilfe unserer bereits früher ausführlich beschriebenen Elektronenbeugungsanlage⁴ durchgeführt. Es wurden insgesamt 12 Photoplatten Typ Kodak B 40 bei zwei verschiedenen Kameralängen (250 und 1000 mm) und einer Strahlspannung von etwa 40 kV belichtet. Das Aufnahme- und Auswerteverfahren entsprach dem früher von uns angegebenen⁵.

Als Ergebnis der Auswertung wurde die in Abb. 1 gezeigte reduzierte molekulare Intensitätsfunktion erhalten. Hieraus wurde durch FOURIER-Transformation die experimentelle Radialverteilungsfunktion, die in Abb. 2 wiedergegeben ist, berechnet, die als Grundlage für die Strukturermittlung diente. Die aus der Radialverteilungsfunktion ermittelten Strukturparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Aus diesen Daten wurde gemäß den früher angegebenen Beziehungen⁵ die theoretische Intensitätsfunktion und die theoretische Radialverteilungsfunktion er-

* Derzeit Oregon State University, Corvallis, USA.

** Gültige Anschrift: (75) Karlsruhe, Hertzstr. 16, Bau 35 II. W. ZEIL, Angew. Chem. 73, 751 [1961].

² D. R. LIDE u. D. E. MANN, J. Chem. Phys. 29, 914 [1958].

³ O. BASTIANSEN u. L. SMEDVIK, Acta Chem. Scand. 7, 612 [1953]; siehe auch F. ANDERSEN, J. R. ANDERSEN, B. BAK, O. BASTIANSEN, E. RISBERG u. L. SMEDVIK, J. Chem. Phys. 21, 373 [1953].

⁴ W. ZEIL, J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrumentenk. 74, 84 [1966].

⁵ J. HAASE u. W. ZEIL, Z. Physik. Chem. Frankfurt 45, 202 [1965]; J. HAASE, W. STEINGROSS u. W. ZEIL, Z. Naturforschg. 22 a, 195 [1967].



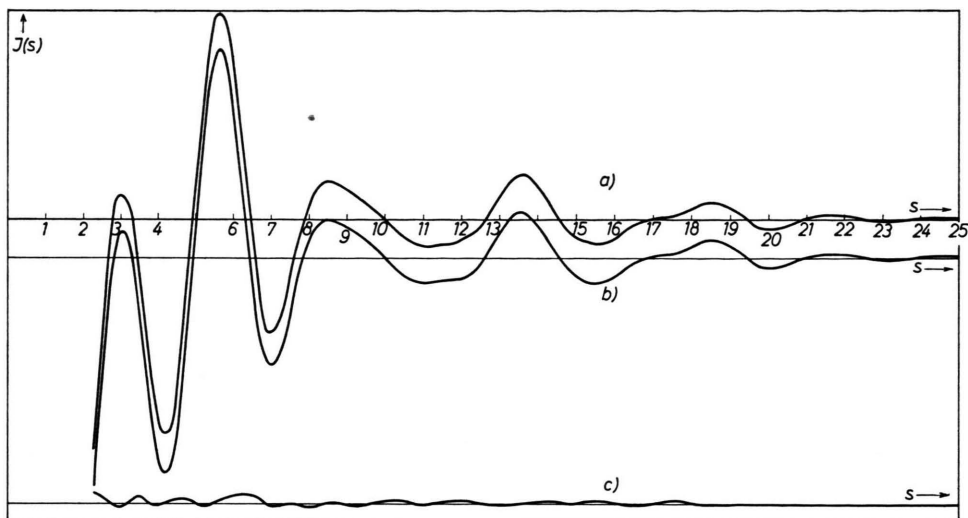


Abb. 1. Darstellung der (a) experimentellen und (b) theoretischen Intensitätsfunktionen des Tertiärbutylfluorids sowie (c) der Differenzkurve a-b.

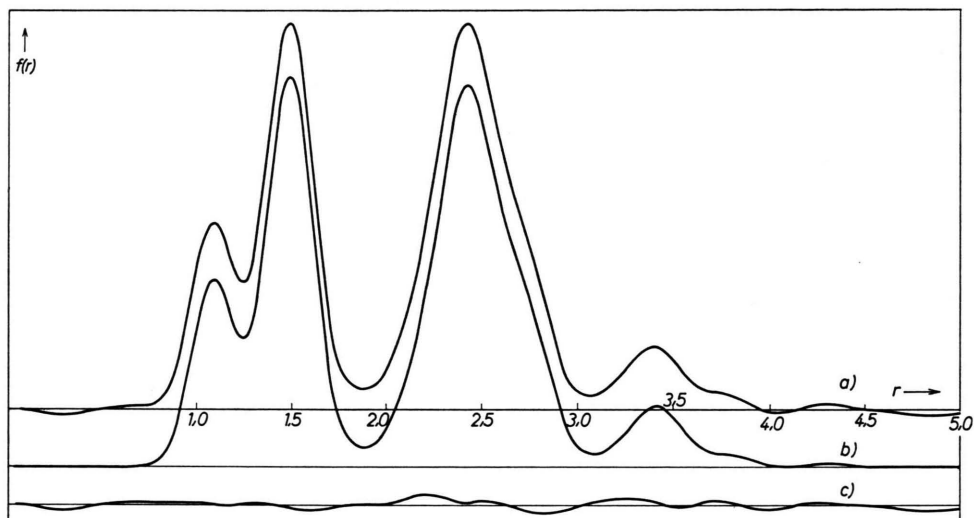


Abb. 2. Darstellung der (a) experimentellen und (b) theoretischen Radialverteilungsfunktionen sowie (c) der Differenzkurve a-b des Tertiärbutylfluorids.

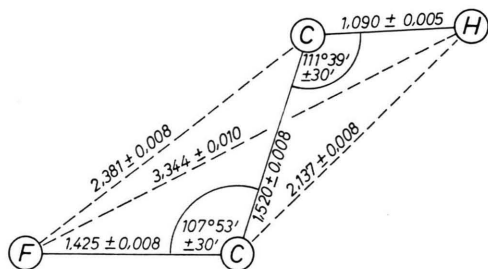


Abb. 3. Darstellung der Struktur des Tertiärbutylfluorids.

mittelt, die im Vergleich zu den experimentellen, ebenfalls in die Abbildungen 1 und 2 eingezeichnet sind. Beide Abbildungen enthalten weiterhin die Differenzkurven zwischen den experimentellen Kurven und den aus dem Modell erhaltenen theoretischen Funktionen.

	r_{ij} in Å	l_{ij} in Å
C_m-H	$1,090 \pm 0,005$	$0,085 \pm 0,005$
C_t-C_m	$1,520 \pm 0,008$	$0,080 \pm 0,008$
C_t-F	$1,425 \pm 0,008$	$0,080 \pm 0,008$
$C_t \dots H$	$2,173 \pm 0,008$	$0,106 \pm 0,010$
$C_m \dots C_m$	$2,506 \pm 0,006$	$0,093 \pm 0,008$
$F \dots C_m$	$2,381 \pm 0,008$	$0,090 \pm 0,008$
$F \dots H_c$	$2,657 \pm 0,008$	$0,090 \pm 0,010$
$C_m \dots H$	$2,790 \pm 0,010$	—
$F \dots H_t$	$3,344 \pm 0,010$	$0,095 \pm 0,010$
$C_m \dots H$	$3,464 \pm 0,010$	$0,086 \pm 0,010$
$\angle FCC$	$107^\circ 53' \pm 30'$	
$\angle CCH$	$111^\circ 39' \pm 30'$	
$\angle CCC$	$111^\circ 1' \pm 30'$	
$\angle HCH$	$107^\circ 13' \pm 30'$	

Tab. 2. Abstände und Schwingungsamplituden sowie berechnete Valenzwinkel des Tertiärbutylfluorids.

	LIDE ²	eigene Messungen
C _m -H	1,090 Å (angenommen)	1,090 ± 0,005 Å
C _t -C _m	1,516 ± 0,005 Å	1,520 ± 0,008 Å
C _t -F	1,43 ± 0,02 Å	1,425 ± 0,008 Å
∠CCC	112° 42' ± 36'	111° 1' ± 30'
∠HCH	107° 54' ± 1°	107° 13' ± 30'

Tab. 3. Gegenüberstellung der aus mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen von LIDE² und aus Elektronenbeugungsmessungen von uns erhaltenen Strukturdaten des Tertiärbtylfluorids.

Abb. 3 zeigt die aus der Radialverteilungskurve erhaltenen Atomabstände sowie die aus diesen errechneten Bindungslängen und Valenzwinkel.

Eine Gegenüberstellung der mikrowellenspektroskopischen Ergebnisse von LIDE² und unseren aus Elektronenbeugungsmessungen erhaltenen Werte gibt Tab. 3. Unsere Werte stimmen im wesentlichen mit denen von LIDE überein. Dies trifft insbesondere für den uns interessierenden C-F-Abstand zu. Lediglich wird von uns ein geringerer C-C-C-Winkel gefunden.

Aus den Daten der experimentellen Radialverteilungsfunktion ergab sich für die Struktur und Orientie-

⁶ D. R. LIDE, J. Chem. Phys. **33**, 1519 [1960].

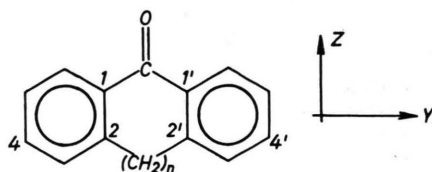
Polarisation des S₁(nπ) ← S₀-Übergangs in Benzophenonen

JÜRGEN DEHLER, FRIEDRICH DÖRR und REINER KIESSLING

Arbeitsgemeinschaft für Strukturchemie
und Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1648–1649 [1967]; eingeg. am 14. August 1967)

Der S₁(nπ) ← S₀-Übergang aromatischer Ketone bei etwa 28 000 cm⁻¹ ist auf die Anregung eines nichtbindenden 2p_y-Elektrons am Ketosauerstoff in den niedersten π*-Zustand des π-Elektronensystems zurückzuführen. Der reine Elektronenübergang ist als A₂ ← A₁-Übergang in Molekülen mit C_{2v}-Symmetrie verboten und wird erst durch Kopplung mit nicht-totalsymmetrischen Schwingungen in geringem Maß erlaubt.



Für ein Molekül mit C_{2v}-Symmetrie wurde am Beispiel des Anthrons (n=1) durch Messung des Polarisationsgrades der T₁(nπ) → S₀-Emission gefunden, daß

¹ F. DÖRR u. J. DEHLER, Tetrahedron Letters Heft 3, 189 [1965]; Heft 26, 2155 [1965].

² R. SHIMADA u. L. GOODMAN, J. Chem. Phys. **42**, 790 [1965]; **43**, 2027 [1965].

rung der Methylgruppen, die von LIDE nicht bestimmt werden konnten, folgendes:

Die Methylgruppen bilden eine gleichseitige Pyramide, deren Achse mit der Richtung der C-C-Bindung zusammenfällt und deren eine in einer Symmetrieebene des Moleküls liegende C-H-Bindung von der in derselben Ebene liegenden C-F-Bindung wegweist. Wir konnten also kein Abknicken der Methylgruppen feststellen, wie es von LIDE für das Isobutan⁶ diskutiert wurde und wie wir es beim (CH₃)₃SiCl durch eine kombinierte Untersuchung von Mikrowellenspektren und Elektronenbeugungsdiagrammen⁷ wahrscheinlich machen konnten. Aus der früher angegebenen Beziehung¹ zwischen Valenzwinkel und kovalentem Radius erhalten wir für den C-F-Abstand im Tertiärbtylfluorid den Wert von 1,420 Å, dem ein gemessener Wert von 1,425 Å gegenübersteht. Ebenso stimmt der C-C-Abstand, für den wir 1,513 Å bei einem Winkel von 111° 1' berechneten, gut mit dem gemessenen Wert von 1,520 Å überein.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung dieser Arbeit.

⁷ W. ZEIL und Mitarbeiter, nicht veröffentlicht.

die Hauptschwingungsbanden in y- und eine im Absorptionsspektrum nicht sichtbare Schwingungsserie in z-Richtung polarisiert sind. Die genau umgekehrten Verhältnisse ergaben sich für Benzophenon (n=0), dessen π-Elektronensystem sich von dem des Anthrons nur durch die nichtebene Anordnung der Phenylringe unterscheidet^{1,2}.

Zur Entscheidung der Frage, ob dieser Effekt auf den Verlust der C_{2v}-Symmetrie zurückzuführen ist oder ob das Symmetrieverbot für den S₁(nπ) ← S₀-Übergang wegen der lokalen C_{2v}-Symmetrie der CO-Gruppe erhalten bleibt und sich statt dessen die Schwingungskopplung im Benzophenon erheblich von der im Anthron unterscheidet, haben wir unsere Messungen auf Dibenzosuberone (n=2) und 4,4'-Dibrombenzophenon ausgedehnt.

Experimentelle Ergebnisse

Die Absorptions(A)-, Phosphoreszenz(P)- und Polarisationsgradspektren (APP und PP) wurden in 96-proz. Äthanol bei 80 °K aufgenommen (Abb. 1). Die bei der Messung der Polarisationsgradspektren jeweils konstant gehaltenen Wellenlängen sind durch Striche markiert. Bezüglich der verwendeten Apparatur wird auf³, bezüglich der Methode der Polarisationsgradspektroskopie auf⁴ verwiesen. Positive Polarisationsgrade bzw. Maxima im APP-Spektrum bedeuten parallele, negative Polarisationsgrade bzw. Minima senkrechte Polarisation zur z-polarisierten^{1,5} T₁(nπ) → S₀-

³ J. DEHLER u. F. DÖRR, Z. Angew. Phys. **19**, 147 [1965].

⁴ F. DÖRR, Angew. Chem. **78**, 457 [1966]; Intern. Ed. **5**, 478 [1966].

⁵ C. DIJKRAAF, Spectrochim. Acta **23 A**, 365 [1967].