

Kernquadrupolresonanzspektroskopische Untersuchungen an Chloracetylenen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$ ($\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)

6. Mitteilung über molekulophysikalische Untersuchungen zur Kenntnis der Bindungseigenschaften in Acetylenen¹

WERNER ZEIL und BERNHARD HAAS

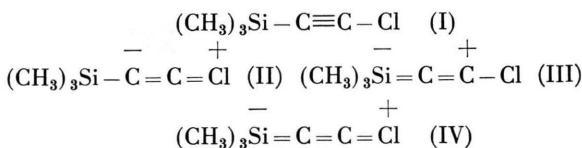
Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Ulm *
(Medizinisch-Naturwissenschaftliche Hochschule)

(Z. Naturforschg. 22 a, 2011–2014 [1967]; eingegangen am 8. August 1967)

Herrn Professor Dr. phil. PAUL GÜNTHER zum 75. Geburtstag gewidmet

An einer Reihe von Chloracetylenen der Elemente der 4. Hauptgruppe wurden die Kernquadrupolresonanzspektren des ^{35}Cl -Atoms vermessen. Aus diesen wurde die Kernquadrupolkopplungs-konstante und nach der Theorie von TOWNES und DAILEY der π -Bindungsgrad der C–Cl-Bindung ermittelt. Die erhaltenen Resultate, die für eine starke Delokalisierung der π -Elektronen im Falle der Silicium-, Germanium- und Zinn-Verbindungen sprechen, werden mit anderen molekulophysikalischen Daten von Halogenacetylenen verglichen. Als Ergebnis resultiert, daß die von der Mesomerielehre geforderte Delokalisierung der π -Elektronen vorliegt und diese verstärkt wird, wenn Atome mit unbesetzten d-Orbitalen der Acetylengruppe benachbart sind.

Im Sinne der Mesomerielehre sind die π -Elektronen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung in der Lage, sowohl mit den p-Elektronen benachbarter Halogenatome als auch mit den unbesetzten d-Orbitalen von Nachbaratomen – geeignete Symmetrie vorausgesetzt – in Wechselwirkung zu treten. Diese Wechselwirkung wird z. B. für den Fall des Trimethylsilylchloracetylen durch folgende mesomeren Strukturen beschrieben:



Allgemein gesagt, bedeutet dies eine Delokalisierung der π -Elektronen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung über die gesamte lineare Gruppe hinweg.

Eine exakte physikalische Beweisführung für eine derartige Delokalisierung der π -Elektronen ist unseres Wissens bisher noch nicht erfolgt, obwohl eine große Reihe von chemischen und physikalischen Be-

funden darauf hindeuten. So haben auch von uns früher durchgeführte RAMAN-spektroskopische Intensitätsmessungen² sowie Messungen der kernmagnetischen Resonanzspektren an Derivaten des Tertiärbutylacetylen und Trimethylsilylacetylen³ Hinweise auf die Delokalisierung der π -Elektronen im oben angeführten Sinne ergeben. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen, die wir am Tertiärbutylacetylen, Tertiärbutylchloracetylen, Trimethylsilylacetylen und Trimethylsilylchloracetylen mit anschließender Berechnung von Kraftkonstanten⁴ durchführten, stimmen ebenfalls mit der Annahme überein, daß die π -Elektronen der Dreifachbindung sowohl mit den Halogenatomen als auch mit den Siliciumatomen in Wechselwirkung treten können.

In Fortführung unserer Untersuchungen zu dem Problem der Delokalisierung von π -Elektronen in dem oben angeführten Sinne haben wir auch die Kernquadrupolresonanzspektren des ^{35}Cl -Atoms von Chloracetylenen des genannten Verbindungstyps aufgenommen. Folgende Verbindungen wurden von

* Gültige Anschrift: 75 Karlsruhe, Hertzstraße 16, Bau 35 II.
1 Molekulophysikalische Untersuchungen zur Kenntnis der Bindungseigenschaften in Acetylenen:

1. Mitteilung: H. HEEL u. W. ZEIL, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 962 [1960].
2. Mitteilung: W. ZEIL, M. WINNEWISSE, H.-K. BODENSEH u. H. BUCHERT, Z. Naturforschg. **15 a**, 1011 [1960].
3. Mitteilung: W. ZEIL, H. PFÖRTNER, B. HAAS u. H. BUCHERT, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 476 [1963].

4. Mitteilung: W. ZEIL u. H. BUCHERT, Z. physik. Chem. N.F. **38**, 47 [1963].

5. Mitteilung: H.-K. BODENSEH, R. GEGENHEIMER, J. MENNICKE u. W. ZEIL, Z. Naturforschg. **22 a**, 523 [1967].
Siehe auch: J. HAASE, W. STEINGROSS u. W. ZEIL, Z. Naturforschg. **22 a**, 195 [1967].

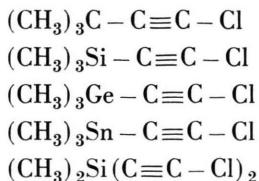
2 W. ZEIL, H. PFÖRTNER, B. HAAS u. H. BUCHERT, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 476 [1963].

3 W. ZEIL u. H. BUCHERT, Z. physik. Chem. N.F. **38**, 47 [1963].

4 W. HÜTTNER u. W. ZEIL, unveröffentlicht.



uns untersucht:



Die Germanium- und Zinn-Verbindungen wurden von uns speziell für diese Versuchsreihen synthetisiert. Über die Synthese dieser Verbindungen sowie ihre Schwingungsspektren wurde bereits a.a.O. berichtet⁵.

Die Kernquadrupolresonanz-Spektren des ³⁵Cl-Atoms der aufgeführten Verbindungen wurden mit einem von uns entwickelten und gebauten Kernquadrupolresonanz-Spektrometer⁶ vermessen. Dieses Spektrometer arbeitet nach dem Prinzip des Autodynoscillators⁷. Es kann zwischen 6 und 45 MHz kontinuierlich durchstimmbar betrieben werden. Hierzu stehen zwei getrennte Oszillatoreinschübe zur Verfügung, wobei die Frequenz durch Motorabstimmung langsam variiert wird. Die zur Erzeugung der

Signale notwendige Modulationsfrequenz beträgt 280 Hz, die von einem Sinusgenerator erzeugt wird. Dieser steuert einen Rechteckgenerator an, der einen Rechteckstrom von etwa 2 A in der Modulationsspule erzeugt. Die Signalspannung des Autodynoscillators, bedingt durch die Güteänderung seines Schwingkreises, wird hochfrequenzmäßig verstärkt und dann demoduliert. Die so erhaltene Niederfrequenz wird weiter verstärkt und über einen Schmalbandverstärker, dessen Bandbreite 6 Hz beträgt, einem phasenempfindlichen Gleichrichter zugeführt, dessen Ausgangsspannung von einem Registrierschreiber aufgezeichnet wird.

Das Blockschaltbild der gesamten Anlage ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Wie erwähnt, haben wir aus Intensitätsgründen lediglich die ³⁵Cl-Resonanzen vermessen. Die ³⁷Cl-Resonanzen konnten teilweise beobachtet werden, jedoch wurde wegen ihres geringen Signal : Rausch-Verhältnisses von einer Vermessung der Frequenzen abgesehen.

Das Tertiärbutylchloracetylen zeigte bei der Temperatur der flüssigen Luft zwei Linien bei etwa

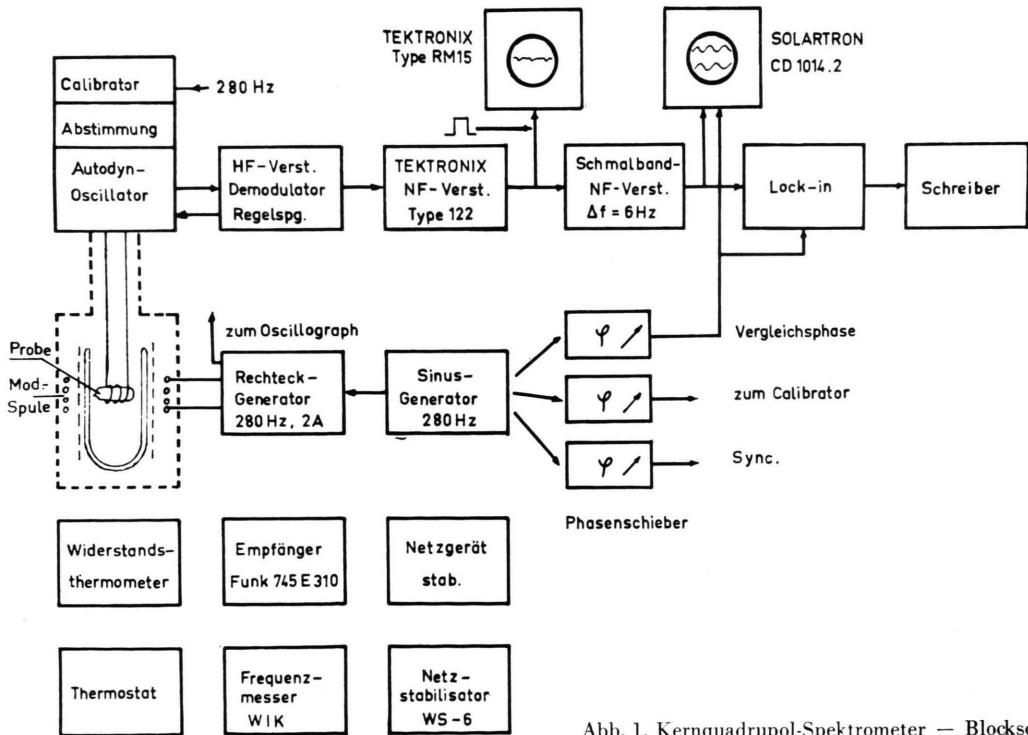


Abb. 1. Kernquadrupol-Spektrometer — Blockschaltbild.

⁵ W. STEINGROSS u. W. ZEIL, J. Organometallic Chem. 6, 109 [1966].

⁶ A. SCHMITT, J. MENNICKE u. W. ZEIL, unveröffentlicht.

⁷ Siehe z. B. R. V. POUND u. W. D. KNIGHT, Rev. Sci. Instrum. 21, 219 [1950].

39 MHz. Bei dieser Verbindung war es außerordentlich schwierig die Resonanzen zu beobachten, da die Verbindung im allgemeinen glasig erstarrte. Erst nach mehrmaliger sorgfältiger Reinigung und langem Temperiern der erstarrten Substanz gelang es, einen kristallinen Zustand zu erzeugen, der die Aufnahme der Resonanzsignale gestattete. Im Gegensatz dazu gelang es leicht, die Resonanzlinien von Trimethylsilylchloracetylen, Trimethylgermanylchloracetylen und Trimethylstannylchloracetylen zu erhalten. Diese Verbindungen zeigten allerdings jeweils nur ein Signal. Die Linienbreite der Signale nahm vom Silyl- zum Stannylchloracetylen hin ab.

Die genauen Werte der gemessenen Frequenzen zusammen mit den Meßtemperaturen und den nach der Beziehung

$$\nu = \frac{e Q q}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$$

berechneten Kernquadrupolkopplungskonstanten zeigt Tab. 1.

	<i>T</i> (°C)	<i>ν</i> (MHz)	<i>eQq</i> (MHz)
(CH ₃) ₃ C—C≡C—Cl	—192,5	39,122 39,169	—78,244 —78,388
(CH ₃) ₃ Si—C≡C—Cl	—191	38,169	—76,338
(CH ₃) ₂ Si(C≡C—Cl) ₂	—192	38,499 38,537	—76,998 —77,074
(CH ₃) ₃ Ge—C≡C—Cl	—193	38,199	—76,398
(CH ₃) ₃ Sn—C≡C—Cl	—193	37,989	—75,978

Tab. 1. Kernquadrupolresonanz und Kopplungskonstante des ³⁵Cl.

Bei der Berechnung der Kernquadrupolkopplungskonstanten mußte, da ja keine Einkristallmessungen vorlagen, der Asymmetrieparameter η vernachlässigt werden. Unter der Unsicherheit dieser Vernachlässigung leiden zwangsläufig die abschließenden Diskussionen dieser Arbeit, da — obwohl die untersuchten Moleküle die Symmetrie C_{3v} besitzen — auf Grund des Kristallfeldeffektes mit einem endlichen Wert des Asymmetrieparameters zu rechnen ist.

Tabelle 1 zeigt, daß beim Übergang vom Tertiärbutylchloracetylen zum Trimethylsilylchloracetylen sich die Kernquadrupolkopplungskonstante um beinahe 2 MHz erniedrigt, während sie sich bei Germanyl- und Zinnacetylen nur wenig von derjenigen der Siliciumverbindung unterscheidet. Der Wert für Dimethyldichloräthynilsilan liegt etwas höher als der Wert der analogen Trimethylverbindung. Aus

diesem Verhalten glauben wir den qualitativen Schluß ziehen zu können, daß bei den Si-, Ge- und Sn-Verbindungen eine Wechselwirkung der π -Elektronen mit den als Akzeptor wirkenden Atomen Si, Ge, Sn auftritt und daß diese Wechselwirkung, die ja modellmäßig in einem partiellen Übertritt der π -Elektronen in die unbesetzten d-Orbitale der genannten Atome besteht, gleichzeitig auf die Wechselwirkung der π -Elektronen der Acetylenbindung mit den p-Elektronen des Chloratoms rückwirkt. Dieses Verhalten resultiert dann in einer Erhöhung des π -Bindungsgrades der C—Cl-Bindung und damit in einer Erniedrigung der Kernquadrupolkopplungskonstante gegenüber der des Tertiärbutylchlorids.

Um über diese qualitative Interpretation hinaus eine quantitative Aussage zu erhalten, haben wir versucht — ausgehend von der Theorie von TOWNES und DAILEY⁸ — zu einer Abschätzung des π -Bindungsgrades der Kohlenstoff-Halogen-Bindung in den von uns untersuchten Halogenacetylenen zu gelangen. Hierzu haben wir folgende Beziehung verwandt:

$$e Q q_{\text{Mol}} = [1 - s^2 + d^2 - I - \frac{\pi}{2} \cdot (1 - \varepsilon)] e Q q_{\text{Atom}}$$

(s = *s*-Hybridisierungsgrad, d = *d*-Hybridisierungsgrad, I = Ionencharakter, π = π -Bindungsgrad, ε = Abschirmungskonstante für Cl⁺).

Wenn man die *d*-Hybridisierung zunächst vernachlässigt und den Abschirmungsfaktor nach TOWNES und DAILEY mit 0,15 einsetzt, bleiben immer noch zwei Größen unbestimmt, nämlich der *s*-Hybridisierungsgrad und der Ionencharakter. Nach TOWNES und DAILEY kann man den Grad der *s*-Hybridisierung vernachlässigen, wenn das Cl-Atom weniger als 0,25 Einheiten elektronegativer ist als das Atom, an das es gebunden ist. Da — wie wir in einer früheren Arbeit zeigen konnten⁹ — die Elektronegativität des sp-hybridisierten C-Atoms oder, besser, der Acetylengruppierung etwa gleich 3,1 ist, kann man bei der üblichen Annahme der Elektronegativität für das Cl-Atom von 3,0 die *s*-Hybridisierung vernachlässigen. Als Ionencharakter erhält man aus dem Diagramm von TOWNES und DAILEY bei Annahme der genannten Elektronegativitäten einen Wert von etwa 2%.

Mit diesen Annahmen ermittelt man für den π -Bindungsgrad der von uns untersuchten Chloracetylene folgende Werte:

⁸ C. H. TOWNES u. B. P. DAILEY, J. Chem. Phys. **17**, 782 [1949].

⁹ H. HEEL u. W. ZEIL, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 962 [1960].

	π -Bindungsgrad in Prozent
$(CH_3)_3C - C \equiv C - Cl$	68
$(CH_3)_3Si - C \equiv C - Cl$	72
$(CH_3)_2Si(C \equiv C - Cl)_2$	71
$(CH_3)_3Ge - C \equiv C - Cl$	72
$(CH_3)_3Sn - C \equiv C - Cl$	73

Das qualitative Bild, das sich aus den Kernquadrupolkopplungskonstanten ergab, wird wieder bestätigt, obwohl die Abschätzung mit groben Vereinfachungen belastet ist. Si-, Ge- und Sn-Acetylene zeigen kaum einen Unterschied, während der berechnete Wert für das Tertiärbutylchloracetylen um etwa 4–5% tiefer liegt.

Wir können also unter der Voraussetzung, daß die gemachten Annahmen erlaubt sind, schließen, daß die Wechselwirkung der π -Elektronen der Acetylenbindung mit den unbesetzten d-Orbitalen der Silicium-, Germanium- oder Zinnatome auch zu einer verstärkten Wechselwirkung mit den Halogenatomen Anlaß gibt. Das bedeutet, daß in diesen Fällen eine stärkere Delokalisierung der π -Elektronen stattfindet oder – in der Sprache der Mesomerielehre ausgedrückt – daß Struktur IV stark beteiligt ist.

In Tab. 2 sind für Vergleichszwecke alle bisher bekannten Kernquadrupolkopplungskonstanten sowie die Kraftkonstanten der $C \equiv C$ -Bindung und der $\equiv C - Cl$ -Bindung von Chloracetylenen zusammengestellt. Außerdem enthält die Tabelle die $C - Cl$ -Bindungslängen.

Die höchste Kernquadrupolkopplungskonstante findet sich beim Chloracetylen, die niedrigste beim Trimethylstannylchloracetylen. Die Tabelle zeigt weiter, daß die Kraftkonstanten der $C \equiv C$ -Bindung beim Übergang von den reinen Acetylenen zu den Chloracetylenen jeweils um etwa den Betrag von 0,6 bis 0,8 $dyn\ cm^{-1}$ sinkt. Dies kann verstanden werden durch die Delokalisierung der π -Elektronen in Richtung Chloratom. Bei den Siliciumverbindungen tritt ein weiteres Absinken dieser Kraftkonstanten auf, was nun durch die Wechselwirkung der π -Elektronen auch mit den unbesetzten d-Orbitalen des Siliciums interpretiert werden kann. Parallel dazu beobachtet man beim Übergang von der Kohlenstoff- zu der Siliciumverbindung ein Ansteigen der $C - Cl$ -Kraftkonstanten sowie eine Verkürzung der $C - Cl$ -Bindungslänge. Dies kann durch Zunahme des Doppelbindungsgrades dieser Bindung – wie sie sich aus den Kernquadrupolkopplungskonstanten ergibt – erklärt werden.

Alle bisher von uns durchgeführten Untersuchungen stehen also in Übereinstimmung mit der von der Chemie geforderten Positivierung der Halogenatome einerseits und der Wechselwirkung der π -Elektronen mit den unbesetzten d-Orbitalen andererseits.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung und dem Verband der chemischen Industrie – Fonds der chemischen Industrie – für Unterstützung dieser Arbeit.

	eQq (MHz) gasförmig	fest	$f_{C \equiv C}$ ($dyn\ cm^{-1}$)	$f_{C - Cl}$ ($dyn\ cm^{-1}$)	$d_{C - Cl}$ (\AA)
H—C≡C—H			15,8 ^e		
H—C≡C—Cl	— 79,65 ^a		15,1 ^e	5,49 ^e	1,637 ^f
CH ₃ —C≡C—H			15,8 ^e		
CH ₃ —C≡C—Cl	— 79,6 ^b		15,2 ^e	5,51 ^e	1,637 ^b
(CH ₃) ₃ C—C≡C—H			15,6 ^e		
(CH ₃) ₃ C—C≡C—Cl	— 79,5 ^c	— 78,29 ^d	14,8 ^e	5,50 ^e	1,638 ^g
(CH ₃) ₃ Si—C≡C—H			14,7 ^e		
(CH ₃) ₃ Si—C≡C—Cl			13,9 ^e	5,96 ^e	1,630 ^h
(CH ₃) ₃ Ge—C≡C—Cl	— 76,39 ^d				
(CH ₃) ₃ Sn—C≡C—Cl	— 76,40 ^d				
	— 75,98 ^d				

^a A. A. WESTENBERG, J. H. GOLDSTEIN u. J. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. 17, 1319 [1949].

^b C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. 23, 2037 [1955].

^c H.-K. BODENSEH, R. GEGENHEIMER, J. MENNICKE u. W. ZEIL, Z. Naturforschg. 22 a, 523 [1967].

^d Diese Arbeit.

^e W. HÜTTNER u. W. ZEIL, unveröffentlicht.

^f J. K. TAYLOR u. J. SHERIDAN, Trans. Faraday Soc. 59, 2661 [1963].

^g H.-K. BODENSEH, R. GEGENHEIMER, J. MENNICKE u. W. ZEIL, Z. Naturforschg. 22 a, 195 [1967]. — J. HAASE, W. STEINGROSS u. W. ZEIL, Z. Naturforschg. 22 a, 195 [1967].

^h W. ZEIL, J. HAASE u. M. DAKKOURI, unveröffentlicht.

Tab. 2. Molekülphysikalische Daten von Chloracetylenen.