

Mikrowellenspektrum, Struktur und interne Rotation von 2,2,2-Trifluor-1,1,1-trichloräthan

R. HOLM, M. MITZLAFF und H. HARTMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt/M.

(Z. Naturforsch. 23 a, 1040—1042 [1968]; eingegangen am 29. April 1968)

The microwave spectrum of CF_3CCl_3 has been investigated in the region from 15 to 40 GHz. A least squares analysis of the rotational constants gave the following structural parameters:

$$d_{\text{C}-\text{C}} = (1,5394 \pm 0,001) \text{ \AA}, \quad d_{\text{C}-\text{F}} = (1,330 \pm 0,001) \text{ \AA}, \quad d_{\text{C}-\text{Cl}} = (1,7710 \pm 0,0009) \text{ \AA}, \\ \angle \text{C}-\text{C}-\text{F} = (109,55 \pm 0,25)^\circ, \quad \angle \text{C}-\text{C}-\text{Cl} = (109,55 \pm 0,25)^\circ.$$

The splitting of the torsional satellite may be explained by the theory of KOEHLER and DENNISON.

Die Aufnahme des Mikrowellenspektrums von CF_3CCl_3 erschien uns aus zwei Gründen lohnend: Erstens liegen noch keine Strukturdaten von diesem Molekül vor. Überhaupt ist von den sechsfach halogensubstituierten Derivaten des Äthans noch keines mikrowellenspektroskopisch vermessen worden. Bei der Strukturaufklärung durch Elektronenbeugung kann der C-C-Abstand nur mit einem großen Fehler festgelegt werden (vgl. Tab. 3). Bei ausreichendem Dipolmoment liefert die Mikrowellenspektroskopie erheblich genauere Resultate. Zweitens sind in der Reihe der Moleküle des Typs AX_3BY_3 mit Kohlenstoff, Silicium, Germanium und Zinn an Stelle von A oder B bisher nur Fälle mit $\text{X}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{H}$ ¹ oder $\text{X}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{Halogen}$ (Fluor, Chlor)¹⁻⁴ mikrowellenspektroskopisch untersucht worden. Es waren also entweder zwei leichte Gruppen oder eine leichte und eine schwere Gruppe gegeneinander um die A-B-Achse verdrehbar. CF_3CCl_3 bietet die einfachste Möglichkeit zum Studium der internen Rotation zweier schwerer Gruppen.

Experimentelles

Die Substanz wurde uns freundlicherweise vom Hauptlabor der Farbwerke Hoechst AG zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um eine farblose, bei 13 bis 14 °C schmelzende und bei 45 bis 46 °C siedende Flüssigkeit, deren Reinheitsgrad nach einer gaschromatographischen Analyse besser als 99,8% war.

Die Messungen wurden mit einem Stark-Mikrowellenspektrographen mit 20 kHz-Rechteckmodulation im Frequenzbereich von 15 bis 40 GHz ausgeführt. Als

Strahlungsquellen dienten frequenzstabilisierte Rückwärtswellenoszillatoren der Firmen CSF und Siemens AG. Die Ungenauigkeit in der Frequenzmessung beträgt bei den Linien der symmetrischen Spezies maximal 100 kHz, bei den asymmetrischen Spezies etwa 200 kHz. Die Meßzelle wurde auf -75 °C gekühlt. Mit einer Modulationsspannung von mehr als 200 V/cm waren die Linien der häufigen Isotopenkombinationen oberhalb 30 GHz so intensiv, daß bei Drucken von etwa 10^{-2} Torr gemessen werden konnte.

Spektren

Von den symmetrischen Spezies wurden insgesamt 14 Übergänge vermessen (Tab. 1). Da es sich um Übergänge mit $J > 6$ handelt, kann der Einfluß der Quadrupolkopplung der drei Chlorkerne vernachlässigt werden. Die Spektren lassen sich mit folgen-

Molekül	$J \rightarrow J+1$	ν_{gem}	B
$\text{CF}_3\text{CCl}_3^{35}$	6 → 7	15 560,400	1 111,457
	7 → 8	17 783,214	1 111,451
	8 → 9	20 006,280	1 111,459
	9 → 10	22 228,940	1 111,447
	12 → 13	28 897,587	1 111,446
	13 → 14	31 120,400	1 111,442
	14 → 15	33 343,108	1 111,437
	15 → 16	35 565,936	1 111,435
	16 → 17	37 788,626	1 111,430
	17 → 18	40 011,440	1 111,429
$\text{CF}_3\text{CCl}_3^{37}$	15 → 16	34 523,584	1 078,862
	16 → 17	36 681,215	1 078,859
	17 → 18	38 838,765	1 078,854
	18 → 19	40 996,281	1 078,850

Tab. 1. Absorptionsfrequenzen der symmetrischen Spezies (alle Angaben in MHz).

¹ Eine Übersicht findet sich bei: B. KIRTMANN, J. Chem. Phys. 37, 2516 [1962].

² M. MITZLAFF, R. HOLM u. H. HARTMANN, Z. Naturforsch. 22 a, 1415 [1967].

³ R. HOLM, M. MITZLAFF u. H. HARTMANN, Z. Naturforsch. 23 a, 307 [1968].

⁴ L. F. THOMAS, J. S. HECKS u. J. SHERIDAN, Z. Elektrochem. 61, 935 [1957].



den Rotations- und Zentrifugalaufweitungskonstanten beschreiben:

	B_0 [MHz]	D_J [kHz]
$\text{CF}_3\text{CCl}_3^{35}$	$1\,111,463 \pm 0,003$	$0,05 \pm 0,02$
$\text{CF}_3\text{CCl}_3^{37}$	$1\,078,899 \pm 0,005$	$0,06 \pm 0,02$

Eine vollständige Auflösung des Stark-Effektes gelang nicht, da die Übergänge mit $J < 6$ zu wenig intensiv waren. Aus diesen Untersuchungen läßt sich das Dipolmoment nur zu $\mu \leq 0,4 D$ abschätzen.

Indizierung	$\text{CF}_3\text{CCl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$		$\text{CF}_3\text{CCl}^{35}\text{Cl}_2^{37}$	
	ν_{gem}	ν_{ber}	ν_{gem}	ν_{ber}
$15_{1203} \rightarrow 16_{1204}$	35211,87	35211,35	34865,16	34865,40
$15_{1204} \rightarrow 16_{1205}$				
$15_{1005} \rightarrow 16_{1006}$				
$15_{1006} \rightarrow 16_{1007}$	35212,85	35212,62	34866,96	34866,84
$15_{0906} \rightarrow 16_{0907}$				
$15_{0907} \rightarrow 16_{0908}$				
$15_{0807} \rightarrow 16_{0808}$	35213,71	35213,60	34869,48	34869,50
$15_{0808} \rightarrow 16_{0809}$				
$15_{0708} \rightarrow 16_{0709}$				
$15_{0709} \rightarrow 16_{0710}$	35216,92	35217,02	34871,17	34871,81
$15_{0609} \rightarrow 16_{0610}$				
$15_{0610} \rightarrow 16_{0611}$				
$15_{0510} \rightarrow 16_{0511}$	35219,98	35220,26	34875,21	34875,52
$15_{0511} \rightarrow 16_{0512}$				
$15_{0411} \rightarrow 16_{0412}$				
$15_{0412} \rightarrow 16_{0413}$	35226,06	35226,50	34882,80	34882,95
$15_{0312} \rightarrow 16_{0313}$				
$15_{0213} \rightarrow 16_{0214}$				
$15_{0214} \rightarrow 16_{0215}$	35224,80	35225,09	34880,64	34880,73
$15_{0115} \rightarrow 16_{0116}$				
$15_{0015} \rightarrow 16_{0016}$				

Tab. 2. Übergang $J=15 \rightarrow 16$ der asymmetrischen Spezies von CF_3CCl_3 .

Tabelle 2 enthält die Absorptionsfrequenzen der asymmetrischen Spezies für $J=15 \rightarrow 16$. Bei den angegebenen Linien wurde keine Aufspaltung durch

die interne Rotation beobachtet. Die Frequenzen ν_{ber} sind mit den in Tab. 4 (Spalte RK_{gem}) enthaltenen Rotationskonstanten berechnet. Diese ergeben sich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate als beste Anpassung an die gemessenen Frequenzen ν_{gem} .

Struktur

Da Fluor nicht durch ein Isotop ersetzbar ist und keine C^{13} -angereicherte Substanz zur Verfügung stand, ist eine Strukturbestimmung nach der Methode von Kraitichman nicht möglich. Die beste Anpassung an die gemessenen Rotationskonstanten wurde mit den Strukturparametern aus Tab. 3 erreicht. Die damit berechneten Rotationskonstanten sind den gemessenen Werten in Tab. 4 gegenübergestellt.

Molekül		RK_{gem}	RK_{ber}
$\text{CF}_3\text{CCl}_3^{35}$	B_0	1111,490	1111,463
	A	1305,06	1308,66
$\text{CF}_3\text{CCl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$	B	1106,65	1106,65
	C	1093,82	1093,78
	A	1287,08	1276,40
$\text{CF}_3\text{CCl}^{35}\text{Cl}_2^{37}$	B	1096,13	1095,87
	C	1082,61	1082,91
	B_0	1078,844	1078,899

Tab. 4. Rotationskonstanten von CF_3CCl_3 in MHz.

Ein Vergleich mit einigen anderen Halogenderivaten des Äthans in Tab. 3 zeigt, daß innerhalb der Fehlergrenzen — die bei CF_3CF_3 und CCl_3CCl_3 nach der Elektronenbeugungsmethode allerdings recht groß sind — Übereinstimmung bezüglich der einzelnen Bindungslängen besteht. Der C—C-Abstand und die Struktur der CCl_3 -Gruppe entsprechen fast genau den Werten bei Methylchloroform.

Parameter		$\text{CF}_3\text{CCl}_3^a$	$\text{CF}_3\text{CF}_3^{5, b}$	$\text{CCl}_3\text{CCl}_3^{6, b}$	$\text{CH}_3\text{CF}_3^{4, a}$	$\text{CH}_3\text{CCl}_3^{3, a}$
$d_{\text{C-C}}$	Å	$1,5394 \pm 0,001$	$1,56 \pm 0,03$	$1,499 + 0,04$ $- 0,02$	$1,492^c$	$1,541 \pm 0,001$
$d_{\text{C-F}}$	Å	$1,330 \pm 0,001$	$1,32 \pm 0,01$		$1,348^c$	
$d_{\text{C-Cl}}$	Å	$1,7710 \pm 0,0009$		$1,763 \pm 0,01$		$1,7712 \pm 0,0008$
$\angle \text{C-C-F}$	°	$109,55 \pm 0,25$	$109,5 \pm 1,5$		$110,5$	
$\angle \text{C-C-Cl}$	°	$109,55 \pm 0,25$		$110,5 \pm 1,5$		$109,55 \pm 0,25$

Tab. 3. Vergleich der Strukturparameter von einigen Halogenderivaten des Äthans. ^a Mikrowellendaten. ^b Elektronenbeugungsdaten. ^c Die Autoren bemerken, daß eine gute Anpassung an die gemessenen Rotationskonstanten auch mit einem längeren C—C-Abstand und entsprechend kürzeren C—F-Abstand möglich ist.

⁵ D. A. SWICK u. J. L. KARLE, J. Chem. Phys. **23**, 1499 [1955].

⁶ Y. MORINO u. E. HIROTA, J. Chem. Phys. **28**, 185 [1958].

Interne Rotation

Neben der Linie im Schwingungsgrundzustand wurden bei jedem Übergang mehrere Satelliten beobachtet. Der weitaus intensivste Satellit liegt auf der Seite tieferer Frequenzen von der Linie des Grundzustandes; ihm ist eine Rotationskonstante $B_1 = 1\,110,34$ MHz zuzuordnen. Das Verhältnis der Intensitäten der Linie des Grundzustandes und des Satelliten beträgt $1,3 \pm 0,1$; dies entspricht bei -75°C und gleichem statistischem Gewicht einer Anregungsfrequenz $\Delta\omega = (36 \pm 11)$ cm^{-1} . Da im Raman-Spektrum⁷ Absorptionen erst oberhalb 180 cm^{-1} auftreten, ist zu vermuten, daß der Satellit vom ersten angeregten Zustand der ramaninaktiven Torsionsschwingung herrührt⁸.

Bei Drucken unter 4×10^{-2} Torr ist eine Aufspaltung des Satelliten in eine scharfe und eine deutlich breitere Linie zu beobachten. Bei der breiten Linie treten für $J > 9$ zwei Maxima auf, ohne daß es zu einer deutlichen Trennung zwischen ihnen kommt. Ein solches Verhalten ist nach KOEHLER und DENNISON⁹ für den Torsionssatelliten zu erwarten, wenn zwei Gruppen von vergleichbarem Trägheitsmoment gegeneinander drehbar sind: Jeder Torsionszustand besteht aus drei Unterniveaus, von denen für $K = 0$ zwei zusammenfallen. Die vollständige Aufhebung

der Entartung geschieht mit wachsendem K um so rascher, je geringer der Unterschied der Trägheitsmomente der beiden gegeneinander drehbaren Gruppen ist. Somit ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung bei Methylchloroform³ und Methyltrichlorsilan² eine Aufspaltung des Torsionssatelliten in zwei, bei CF_3CCl_3 in drei Linien zu erwarten.

Der Fehler bei der Intensitätsmessung ist zu groß, um einen zuverlässigen Wert für das Hinderungspotential anzugeben. Aus den Strukturparametern in Tab. 3 ergibt sich als Rotationskonstante bezüglich der Figurenachse für die CCl_3 ³⁵-Gruppe $A_1 = 0,058$ cm^{-1} , für die CF_3 -Gruppe $A_2 = 0,188$ cm^{-1} , für das Gesamtmolekül $A = 0,044$ cm^{-1} . Daraus errechnet sich das Hinderungspotential nach HERZBERG¹⁰

$$V_3 = \frac{(\Delta\omega)^2}{9} \frac{A}{A_1 A_2} \text{ cm}^{-1}$$

zu

$$V_3 = (585 \pm_{250}^{500}) \text{ cm}^{-1} = (1\,650 \pm_{750}^{1500}) \text{ cal/mol.}$$

Wir danken den Farbwerken Hoechst AG, die durch die großzügige Bereitstellung der Substanz diese Untersuchung ermöglichten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die personelle und sachliche Unterstützung zu besonderem Dank verpflichtet. Die Rechnungen wurden z. Tl. im Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, durchgeführt.

⁷ G. GLOCKLER u. C. SAGE, J. Chem. Phys. **9**, 387 [1941].

⁸ Auf Grund der niedrigen Anregungsenergie änderte sich das Intensitätsverhältnis bei Temperaturvariation praktisch nicht.

⁹ J. S. KOEHLER u. D. M. DENNISON, Phys. Rev. **57**, 1006 [1940].

¹⁰ G. HERZBERG, IR and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, D. Van Nostrand Company, New York 1945.