

# Die Molekülstruktur des Chlor-Isocyanats CINCO

HEINZ OBERHAMMER

Zentrum Chemie-Physik-Mathematik der Universität Ulm, Karlsruhe

(Z. Naturforsch. 26 a, 280—286 [1971]; eingegangen am 5. Dezember 1970)

Die Molekülstruktur des Chlor-Isocyanats in der Gasphase wurde mit Hilfe der Elektronenbeugung bestimmt. Dabei ergeben sich zwei mögliche Strukturmodelle, zwischen denen auf Grund der Elektronenbeugung alleine nicht unterschieden werden kann. Im Modell 1 ist die NCO-Gruppe linear, die N-C- und C-O-Bindungslängen weichen stark von den für ähnliche Moleküle bestimmten Werten ab. Im Modell 2 ist die NCO-Gruppe um einen Winkel von ca.  $10^\circ$  geknickt, die N-C- und C-O-Bindungslängen stimmen gut mit den für ähnliche Moleküle bestimmten Werten überein. Außerdem ergibt sich für das Strukturmodell 2 ein um ca.  $5^\circ$  kleinerer CINC-Winkel als für Modell 1. Unter Hinzunahme der aus mikrowellenspektroskopischen Messungen bekannten Rotationskonstanten kann eine Entscheidung zwischen den beiden Modellen zugunsten von Modell 2 getroffen werden. Auch semiempirische MO-Rechnungen sprechen für eine geknickte NCO-Gruppe in diesem Molekül.

Die Substanz wurde erstmals von NACHBAUR und GOTTARDI<sup>1</sup> durch thermische Depolymerisation der cyclischen Trichlorisocyanursäure dargestellt und uns zur Bestimmung der Molekülstruktur zur Verfügung gestellt. Ich möchte an dieser Stelle dafür herzlich danken.

Die Beugungsaufnahmen wurden mit dem Gasdiffraktograph KD-G2<sup>2</sup> bei einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 KV und zwei verschiedenen Kameralängen, nämlich 500 mm und 250 mm durchgeführt. Die mit Hilfe einer Eichbeugung an ZnO bestimmte Wellenlänge der gestreuten Elektronen betrug

$$\lambda = 0.049104 \pm 0.000010 \text{ \AA}$$

bzw.  $\lambda = 0.049092 \pm 0.000017 \text{ \AA}$

für die beiden Kameraabstände. Die Konstanz der Beschleunigungsspannung wurde während des Experimentes mit einem Digitalvoltmeter kontrolliert und die Schwankungen waren in jedem Falle kleiner als 0.023%. Bei 500 mm Kameraabstand wurde ein Streuwinkelbereich von  $s = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $s = 15.0 \text{ \AA}^{-1}$ , bei 250 mm Kameraabstand von  $s = 8.0 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $s = 30 \text{ \AA}^{-1}$  erfaßt ( $s = 4\pi/\lambda \sin \vartheta/2$ ).

Die Auswertung der photographischen Platten erfolgte nach dem üblichen Verfahren (siehe z. B.<sup>3</sup>). Die auf diese Weise bestimmte experimentelle modifizierte molekulare Intensitätsfunktion ist in Abb. 1 Kurve A gezeigt.

<sup>1</sup> E. NACHBAUR u. W. GOTTARDI, Monatsh. Chem. **97**, 115 [1966].

<sup>2</sup> W. ZEIL, J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrumentenkde. **74**, 84 [1966].

<sup>3</sup> H. OBERHAMMER, Z. Naturforsch. **25 a**, 1497 [1970].

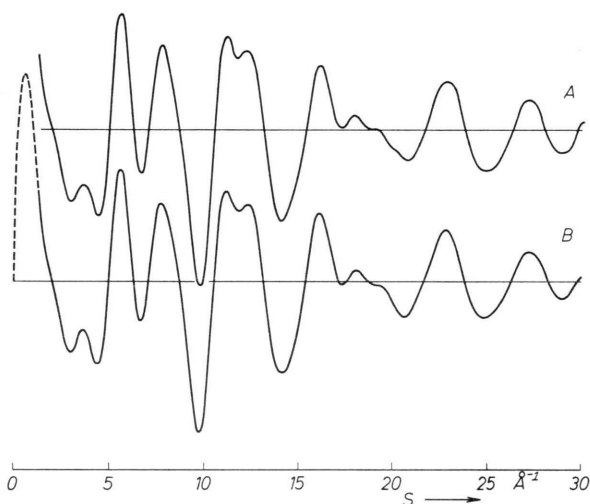


Abb. 1. Modifizierte molekulare Intensitätsfunktion. A:  $s M^{\text{expt}}(s)$ , B:  $s M^{\text{theo}}(s)$ , berechnet für Molekülmodell 2.

## Strukturbestimmung

Durch eine Fourier-Sinus-Transformation der modifizierten molekularen Intensitätsfunktion  $M^{\text{expt}}(s)$  erhält man die experimentelle Radialverteilungsfunktion

$$\text{RVF}^{\text{expt}}(r) = \int_0^{s_{\min}} s M^{\text{theo}}(s) \sin sr e^{-\gamma s^2} ds + \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s M^{\text{expt}}(s) \sin sr e^{-\gamma s^2} ds. \quad (1)$$

$s_{\min}$  und  $s_{\max}$  geben die Grenzen des im Experiment erfaßten Streuwinkelbereiches an, die künstliche Dämpfungskonstante  $\gamma$  wurde so gewählt, daß



$\exp(-\gamma s_{\max}^2) = 0.1$ . Im Bereich  $s = 0$  bis  $s = s_{\min}$  wurde die für ein Molekülmodell berechnete theoretische Intensitätsfunktion

$$M^{\text{theo}}(s) = \frac{\sum_{i \neq j} f_i(s) f_j(s) \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)] \frac{\sin s r_{ij}}{s r_{ij}} \exp\{-l_{ij}^2 s^2/2\}}{\sum_i \left[ f_i^2(s) + \frac{S_i(s)}{s^4} \right]} \quad (2)$$

eingesetzt. Die einzelnen Größen in Gl. (2) haben die übliche Bedeutung (siehe z. B. <sup>3</sup>), die Summation in Gl. (2) läuft über sämtliche Atome im Molekül.

Da in den Bereichen  $0 < r \leq 1 \text{ \AA}$  und  $r \geq 4 \text{ \AA}$  in diesem Molekül keine interatomaren Abstände auftreten, werden Abweichungen der  $\text{RVF}^{\text{expt}}(r)$  von der  $\text{RVF}^{\text{theo}}(r)$  in diesen Bereichen hauptsächlich durch fehlerhaft angenommene Untergrundstreuung verursacht. Diese Abweichungen werden daher durch Rücktransformation zur Bestimmung einer verbesserten Untergrundstreuung verwendet. Gleichzeitig wurden die geometrischen Parameter und Schwingungsamplituden für dieses Molekül so lange variiert, bis zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller Radialverteilungsfunktion erreicht war. In  $\text{RVF}^{\text{expt}}(r)$  liegt das Maximum des ersten Peaks, der dem N–C- und C–O-Abstand entspricht, bei ca. 1.19 Å. Da beide Abstände ungefähr den gleich großen Beitrag zu diesem Peak liefern, kann auf Grund dieses Peaks alleine nicht festgestellt werden, welcher von den beiden der kürzere und welcher der längere ist. Jedoch wird bei Berücksichtigung der übrigen Peaks der  $\text{RVF}^{\text{expt}}(r)$  klar, daß unter Annahme einer linearen NCO-Kette der N–C-Abstand der kürzere und der C–O-Abstand der längere sein muß, da sonst die übrigen Peaks nicht angepaßt werden könnten.

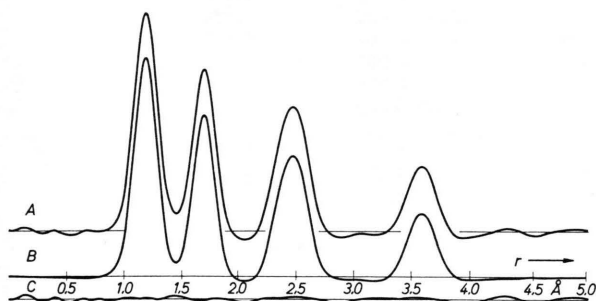


Abb. 2. Radialverteilungsfunktion. A:  $\text{RVF}^{\text{expt}}(r)$ , B:  $\text{RVF}^{\text{theo}}(r)$ , berechnet für Molekülmodell 2, C: Differenzkurve  $\text{RVF}^{\text{expt}}(r) - \text{RVF}^{\text{theo}}(r)$ .

Die Verbesserung der auf Grund der Radialverteilungsanalyse abgeleiteten Strukturparameter (geometrische Parameter und Schwingungsamplituden) wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (MkF) durchgeführt, wobei  $s M^{\text{theo}}(s)$  an  $s M^{\text{expt}}(s)$  angepaßt wurde. Für diese Verbesserung wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewandt. In jedem Falle mußte angenommen werden, daß die Schwingungsamplituden für den N–C- und C–O-Abstand gleich groß sind, da eine getrennte Verfeinerung dieser Schwingungsamplituden in beiden MkF-Verfahren zu große Korrelationen zwischen einzelnen Parametern verursachte. Dadurch würde einwandfreie Konvergenz der MkF-Analyse verhindert werden. Auf Grund der aus spektroskopischen Daten berechneten Schwingungsamplituden (Tab. 3, Spalte C) ist ersichtlich, daß diese Annahme sehr gut erfüllt ist. In beiden MkF-Verfahren wurde dieselbe Gewichtsmatrix verwendet, und zwar eine Diagonalmatrix mit den folgenden Elementen:

$$\begin{aligned} W_i &= \exp\{-a(4 - s_i)\} & \text{für } 1,4 \leq s_i \leq 4,0, \\ W_i &= 1 & \text{für } 4,0 < s_i < 25,0, \\ W_i &= \exp\{-b(s_i - 25)\} & \text{für } 25,0 \leq s_i \leq 30,0. \end{aligned}$$

Die Konstanten  $a$  und  $b$  wurden so bestimmt, daß sich  $W_i(s_{\min}) = 0,25$  und  $W_i(s_{\max}) = 0,1$  ergab.

Im ersten Verfahren wurden neben den Schwingungsamplituden für sämtliche interatomaren Abstände nur die zur Berechnung der Kartesischen Koordinaten der einzelnen Atome notwendigen geometrischen Parameter als unabhängige Variable zugelassen. Bei Annahme einer linearen NCO-Gruppe wurden dazu die drei Bindungslängen dieses Moleküls und der CINC-Winkel gewählt. Unabhängig von der Wahl der Ausgangswerte für  $r_{\text{N-C}}$  und  $r_{\text{C-O}}$  ergeben sich dabei die in Spalte A der Tab. 1 angegebenen Werte für die geometrischen Parameter.

Tab. 1. Geometrische Parameter für beide Strukturmodelle, wie sie sich nach dem ersten MkF-Verfahren ergeben. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

	A (Modell 1)	B (Modell 2)
Cl–N	$1.700 \pm 0.002$	$1.700 \pm 0.002$
N–C	$1.151 \pm 0.006$	$1.227 \pm 0.005$
C–O	$1.225 \pm 0.006$	$1.156 \pm 0.006$
$\angle$ CINC	$123.1 \pm 0.5^\circ$	$118.2 \pm 0.6^\circ$
$\angle$ NCO	linear	$171.0 \pm 2.1^\circ$
$\sigma_a$	0.057	0.054

<sup>a</sup> Summe der Fehlerquadrate,

$$\sigma = \sum_i \{ W_i [s_i \cdot M^{\text{theo}}(s) - s_i \cdot M^{\text{expt}}(s)]^2 \}.$$

Das ist auch der Fall, wenn  $r_{N-C} = 1,22 \text{ \AA}$  und  $r_{C-O} = 1,15 \text{ \AA}$  als Startparameter eingesetzt werden.

In einem weiteren Schritt wurde die Annahme einer linearen NCO-Kette aufgegeben und der NCO-Winkel als weiterer unabhängiger Parameter zugelassen. Das Ergebnis dieser MkF-Analyse ist abhängig von der Wahl der Ausgangswerte für die einzelnen geometrischen Parameter. Werden die in Spalte A der Tab. 1 angegebenen Werte für  $r_{N-C}$  und  $r_{C-O}$  und  $\angle NCO \geq 170^\circ$  eingesetzt, so erhält man wieder die in Spalte A aufgeführten geometrischen Parameter mit einer innerhalb der Fehlergrenze linearen NCO-Gruppe ( $\angle NCO = 178,6 \pm 3,1^\circ$ ). Wählt man jedoch  $r_{N-C}$  und  $r_{C-O}$  gleich groß (beide  $1,19 \text{ \AA}$ ), so ergeben sich unabhängig von der Wahl des Startwertes für  $\angle NCO$  die in Spalte B der Tab. 1 angegebenen Werte für die geometrischen Parameter, d. h. eine nicht lineare NCO-Gruppe und einen um ca.  $5^\circ$  kleineren CINC-Winkel. Die Knickung erfolgt in die trans-Stellung, d. h. das Sauerstoffatom ist vom Chloratom weggeknickt. Alle in Tab. 1 angegebenen Abstände und Winkel sind  $r_g$ -Werte<sup>4</sup>.

Im zweiten MkF-Verfahren wurden alle sechs interatomaren Abstände dieses Moleküls als unabhängige geometrische Parameter zugelassen. Dadurch wird keine Annahme hinsichtlich der Struktur dieses Moleküls getroffen. Die Ergebnisse für die geometrischen Parameter sind bei diesem MkF-Verfahren wieder abhängig von der Wahl der Startparameter. Werden  $r_{N-C} = 1,15 \text{ \AA}$  und  $r_{C-O} = 1,22 \text{ \AA}$

als Ausgangswerte eingesetzt, wie sie sich im ersten Verfahren bei Annahme einer linearen NCO-Kette ergaben, so erhält man die in Spalte A der Tab. 2 angegebenen Werte für die interatomaren Abstände. Der Bindungswinkel am Stickstoff kann aus dem Dreieck Cl–N–C und aus dem Dreieck Cl–N...O bestimmt werden, und berechnet sich zu

$$\angle CINC = 122,6 \pm 0,8^\circ$$

bzw.

$$\angle CINC = 123,6 \pm 1,0^\circ.$$

Diese Ergebnisse entsprechen also wieder innerhalb der Fehlergrenzen einer linearen NCO-Kette. Der auf Grund dynamischer Effekte auftretende Bastiansen-Morino-Shrinkage-Effekt (für eine genaue Beschreibung siehe Anm. <sup>5</sup>) für den N...O-Abstand  $\delta = (r_{N-C} + r_{C-O}) - r_{N...O}$  ergibt sich zu  $\delta = 0,002 \text{ \AA}$ .

Verwendet man in diesem MkF-Verfahren

$$r_{N-C} = 1,22 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad r_{C-O} = 1,15 \text{ \AA}$$

als Startwerte, so erhält man die in Spalte B der Tab. 2 angegebenen Werte für die interatomaren Abstände. Diese können nicht mehr mit einer linearen NCO-Gruppe erklärt werden. Aus dem Dreieck Cl–N–C erhält man einen CINC-Winkel von  $118,1 \pm 0,9^\circ$ . Der NCO-Winkel kann bei Annahme einer ebenen Struktur für dieses Molekül aus zwei verschiedenen Kombinationen der interatomaren Abstände berechnet werden. Er ergibt sich zu

$$171,3 \pm 1,8^\circ \quad \text{bzw.} \quad 169,5 \pm 4,2^\circ.$$

Die Annahme einer ebenen Struktur ist auf Grund des von HOCKING und GERRY<sup>6</sup> aus mikrowellen-

Tab. 2. Geometrische Parameter für beide Strukturmodelle, wie sie sich nach dem zweiten MkF-Verfahren ergeben. Spalte D gibt die durch Kombination von Elektronenbeugung und Mikrowellenspektroskopie abgeleiteten Parameter an. Alle Bindungslängen sind in  $\text{\AA}$  angegeben.

	A (Modell 1) $r_g$ -Werte	B (Modell 2) $r_g$ -Werte	C (Modell 2) $r_a$ -Werte	D EB+MW
Cl–N	$1.700 \pm 0.003$	$1.700 \pm 0.003$	$1.698 \pm 0.003$	1.698
N–C	$1.148 \pm 0.008$	$1.228 \pm 0.007$	$1.226 \pm 0.007$	1.228
C–O	$1.228 \pm 0.008$	$1.158 \pm 0.008$	$1.154 \pm 0.008$	1.174
N...O	$2.374 \pm 0.006$	$2.376 \pm 0.005$	$2.373 \pm 0.005$	
Cl...C	$2.523 \pm 0.005$	$2.523 \pm 0.006$	$2.522 \pm 0.006$	
Cl...O	$3.587 \pm 0.008$	$3.588 \pm 0.009$	$3.588 \pm 0.009$	
$\angle CINC$	$122,6 \pm 0,8^\circ$ $123,6 \pm 1,0^\circ$	$118,1 \pm 0,9^\circ$	$118,2 \pm 0,9^\circ$	$118,2^\circ$
$\angle NCO$	linear	$171,3 \pm 1,8^\circ$ $169,5 \pm 4,2^\circ$	$171,2 \pm 1,8^\circ$ $170,7 \pm 4,2^\circ$	$169,6^\circ$
$\sigma^a$	0.054	0.052		

<sup>a</sup> Siehe Erklärung zu Tab. 1.

<sup>4</sup> K. KUCHITSU, Bull. Chem. Soc. Japan **40**, 498 [1967].

<sup>5</sup> S. J. CYVIN, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes, Universitets Forlaget, Oslo 1968.

<sup>6</sup> W. H. HOCKING u. M. C. L. GERRY, Chem. Com. London 1970, 448.

spektroskopischen Messungen bestimmten Trägheitsdefektes berechnigt, für den ein Wert von  $0,36 \text{ Amu } \text{\AA}^2$  angegeben wird, und der unabhängig von der Isotopensubstitution am Chloratom ist.

Die für Modell 2 sich ergebende Abweichung von der Linearität der NCO-Gruppe kann nicht durch dynamische Effekte allein erklärt werden. Bei Annahme einer im Gleichgewichtszustand linearen NCO-Gruppe ergäbe sich in diesem Falle ein Shrinkage-Effekt von ca.  $0,07 \text{ \AA}$  für den Cl...O-Abstand.

Die Schwingungsamplituden für die verschiedenen interatomaren Abstände sind für beide möglichen Modelle in Tab. 3 zusammengestellt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus den beiden verwendeten MkF-Verfahren. Die einzelnen Werte aus den beiden Verfahren stimmen innerhalb der Standardabweichungen überein. Unter Verwendung der von EYSEL und NACHBAUR<sup>7</sup> bestimmten Kraftkonstantenmatrix wurden die Schwingungsamplituden auch aus den spektroskopischen Daten berechnet. Die Ergebnisse dafür sind ebenfalls in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Schwingungsamplituden für beide Strukturmodelle. In Spalte C sind die aus spektroskopischen Daten berechneten Werte angegeben. Alle Schwingungsamplituden sind in  $\text{\AA}$  angegeben.

	A Modell 1	B Modell 2	C spektroskopisch
l <sub>Cl-N</sub>	$0.058 \pm 0.003$	$0.055 \pm 0.003$	0.051
l <sub>N-C</sub>	$0.039 \pm 0.007$	$0.038 \pm 0.006$	0.037
l <sub>C-O</sub>	$0.039 \pm 0.007$	$0.038 \pm 0.006$	0.036
l <sub>N...O</sub>	$0.052 \pm 0.012$	$0.042 \pm 0.011$	0.042
l <sub>Cl...C</sub>	$0.061 \pm 0.009$	$0.058 \pm 0.008$	0.071
l <sub>Cl...O</sub>	$0.098 \pm 0.009$	$0.095 \pm 0.009$	0.097

Außerdem wurden die interatomaren Abstände, die in den Spalten A und B der Tab. 2 als  $r_g$ -Werte angegeben sind, in  $r_a$ -Werte umgerechnet<sup>4</sup>:

$$r_a = r_g - \frac{\langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle}{2 r_g} - \delta r - \dots \quad (3)$$

Der Zentrifugalverzerrungsterm  $\delta r$  wurde dabei vernachlässigt, da er um eine Größenordnung kleiner ist als der Korrekturterm auf Grund der senkrechten Schwingungsamplituden  $\langle \Delta x^2 \rangle$  und  $\langle \Delta y^2 \rangle$ . Es ist

notwendig, die  $r_a$ -Werte zu kennen, um Elektronenbeugungsergebnisse mit mikrowellenspektroskopisch gemessenen Rotationskonstanten verknüpfen zu können. Die  $r_a$ -Werte für Molekülmodell 2 sind in Tab. 2 angegeben.

### Diskussion der Ergebnisse

Die Strukturbestimmung mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen ergibt für das Chlor Isocyanat zwei mögliche Strukturmodelle. Allgemein muß festgestellt werden, daß die Kenntnis aller interatomaren Abstände nicht in allen Fällen genügen muß, um die Struktur eines Moleküls eindeutig festzulegen. In dem hier untersuchten Molekül tritt die Schwierigkeit auf, daß es zwei Möglichkeiten gibt, den in der RVF( $r$ ) unter einem Peak liegenden N-C- und C-O-Abständen Bindungslängen zuzuordnen. Da für beide möglichen Strukturmodelle die Summe der Fehlerquadrate zwischen experimenteller und theoretischer Intensitätsfunktion annähernd gleich groß ist (Tab. 1 und 2), d. h. beide Modelle die experimentelle Streuintensität fast gleich gut beschreiben, ist eine eindeutige Entscheidung auf Grund dieser Ergebnisse nicht möglich.

Im Modell 1 (Spalte A in Tab. 1 und Tab. 2) ist entsprechend der üblichen Annahme die NCO-Gruppe innerhalb der Fehlergrenze linear. Die C-O-Bindungslänge mit einem Wert von ca.  $1,23 \text{ \AA}$  ist um ca.  $0,08 \text{ \AA}$  größer als die N-C-Bindungslänge. In den bisher untersuchten Molekülen mit C-O-Doppelbindungen, in denen das Kohlenstoffatom sp-hybridisiert ist, wurden derart große Werte für den C-O-Doppelbindungsabstand nie festgestellt. In CO<sub>2</sub> beträgt<sup>8</sup> dieser Bindungsabstand  $1,160 \text{ \AA}$ , in Kohlenstoffsuboxyd<sup>9</sup>  $1,166 \pm 0,002 \text{ \AA}$  und in Eisenpentakarbonyl<sup>10</sup>  $1,145 \pm 0,003 \text{ \AA}$ . Nur in Molekülen mit sp<sup>2</sup>-hybridisiertem Kohlenstoff entsprechen die C-O-Doppelbindungsabstände ungefähr dem für Modell 1 gefundenen Wert, z. B.  $1,209 \pm 0,003 \text{ \AA}$  in Formaldehyd<sup>11</sup> oder  $1,217 \pm 0,003 \text{ \AA}$  in der Ameisensäure<sup>12</sup>. Der für das Modell 1 gefundene N-C-Abstand von ca.  $1,15 \text{ \AA}$  entspricht ziemlich genau dem von SUTTON<sup>13</sup> angegebenen Wert für eine

<sup>7</sup> H. EYSEL u. E. NACHBAUR, im Druck.

<sup>8</sup> G. HERZBERG u. L. HERZBERG, J. Opt. Soc. Amer. **43**, 1037 [1953].

<sup>9</sup> A. ALMENNINGEN, S. P. ARNESEN, O. BASTIANSEN, H. M. SEIP u. R. SEIP, Chem. Phys. Lett. **1**, 569 [1968].

<sup>10</sup> B. BEAGLY, D. W. J. CRUICKSHANK, P. M. PINDER u. A. G. ROBIETTE, Acta Cryst. **B 25**, 737 [1969].

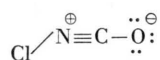
<sup>11</sup> C. KATO, S. KONAKA, T. IJIMA u. M. KIMURA, Bull. Chem. Soc. Japan **42**, 2148 [1969].

<sup>12</sup> A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN u. T. MOTZFELD, Acta Chim. Scand. **23**, 2848 [1969].

<sup>13</sup> L. E. SUTTON, Tables of Interatomic Distances, The Chemical Society, Burlington House, London W 1 1958.



N–C-Dreifachbindung. Die geometrischen Parameter im Molekülmodell 1 könnten also nur durch starke Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur



erklärt werden. Die in Tab. 5 angegebenen Werte für die Ladungsverteilung, wie sie sich auf Grund semiempirischer MO-Rechnungen ergibt, sprechen aber gegen die Beteiligung dieser Grenzstruktur.

Bisher wurden nur wenige Moleküle, die eine NCO-Gruppe enthalten, hinsichtlich ihrer Struktur untersucht. Die Bindungsabstände für die NCO-Gruppe in einer Reihe von Molekülen sind in Tab. 4 zusammengestellt. Mit einer Ausnahme ist in allen Fällen der N–C-Abstand länger als der C–O-Bindungsabstand. SiH<sub>3</sub>NCO stellt insofern eine Ausnahme dar, als der Bindungswinkel am Stickstoff in diesem Molekül 180° beträgt. Auf Grund der im Vergleich zu ähnlichen Molekülen ungewöhnlichen Werte für die Bindungsabstände  $r_{\text{N-C}}$  und  $r_{\text{C-O}}$  ist also Modell 1 unwahrscheinlich.

Tab. 4. N–C- und C–O-Bindungsängen für einige Moleküle, die eine NCO-Gruppe enthalten. Angaben sind in Å.

Molekül	N–C	C–O	Methode	Lit.
HNCO	1,207 ± 0,01	1,171 ± 0,01	MW	<sup>15</sup>
CH <sub>3</sub> NCO	1,19 ± 0,03	1,18 ± 0,03	EB	<sup>16</sup>
SiH <sub>3</sub> NCO	1,150 ± 0,01	1,179 ± 0,01	MW	<sup>17</sup>
SiCl <sub>3</sub> NCO	1,219 ± 0,007	1,139 ± 0,005	EB	<sup>18</sup>

Im Molekülmodell 2 (Spalte B in Tab. 1 und Tab. 2) ist die NCO-Gruppe leicht geknickt, und die Werte für den N–C- und C–O-Abstand sind verglichen mit Modell 1 in etwa vertauscht. Diese Bindungsängen stimmen mit den entsprechenden Werten in anderen Molekülen bedeutend besser überein (Tab. 4). Ein Vergleich mit anderen Molekülen hinsichtlich des NCO-Winkels kann nicht durchgeführt werden, da diese Gruppe in allen Untersuchungen linear angenommen wurde.

HOCKING und GERRY<sup>6</sup> geben für das Chlor Isocyanat geometrische Parameter auf Grund ihrer mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen an. Dabei wurden für die NCO-Gruppe dieselben geometrischen Parameter angenommen, die im Falle

des HNCO bestimmt wurden (siehe Tab. 4). Die Schwerpunktskoordinaten des Chloratoms wurden nach der Substitutionsmethode aus den Rotationskonstanten für <sup>35</sup>Cl <sup>14</sup>N <sup>12</sup>C <sup>16</sup>O und <sup>37</sup>Cl <sup>14</sup>N <sup>12</sup>C <sup>16</sup>O berechnet. Daraus ergibt sich ein Cl–N-Abstand von 1,688 ± 0,02 Å und ein ClNC-Winkel von 123,7 ± 1,0°. Diese Parameter stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den für Modell 1 bestimmten Werten überein.

Die von HOCKING und GERRY<sup>6</sup> angegebenen Rotationskonstanten für nur zwei Isotopenkombinationen genügen nicht, die Struktur dieses Moleküls ohne weitere Annahmen festzulegen. Bei Annahme einer ebenen Struktur, was auf Grund des Trägheitsdefektes möglich ist, sind dazu fünf unabhängige Parameter erforderlich. Von den sechs gemessenen Rotationskonstanten können jedoch nur vier als unabhängige Meßgrößen betrachtet werden, d. h. es müssen Annahmen über einen Teil der geometrischen Parameter getroffen werden, um die restlichen Parameter aus den Rotationskonstanten berechnen zu können.

Da für beide auf Grund der Elektronenbeugungsergebnisse möglichen Modelle die Werte für den Cl–N- und Cl...C-Abstand übereinstimmen (Tab. 2), wurden diese als bekannt angenommen und die Rotationskonstanten durch Variation der drei restlichen unabhängigen Strukturparameter angepaßt. Die Ergebnisse dafür sind in Spalte D der Tab. 2 angegeben. Mit Ausnahme des Wertes für den C–O-Abstand liegen die den Rotationskonstanten angepaßten Werte für die geometrischen Parameter innerhalb der Fehlergrenzen der Elektronenbeugungsergebnisse für das Molekülmodell 2. Die entsprechenden Rotationskonstanten sind in Tab. 6 mit den experimentellen Größen verglichen.

Man erhält also auch auf Grund der Mikrowellenergebnisse eine Struktur mit einer geknickten NCO-Gruppe, wenn als zusätzliche Annahmen zwei Strukturparameter aus den Elektronenbeugungsergebnissen übernommen werden. Bei der Auswahl dieser beiden zusätzlichen Annahmen wurde keine Festlegung auf ein bestimmtes Modell vorgenommen.

Eine vollständige Strukturbestimmung auf Grund mikrowellenspektroskopischer Messungen ist nur

<sup>15</sup> L. H. JONES, J. N. SHOOLERY, R. G. SHULMAN u. D. M. YOST, J. Chem. Phys. **18**, 990 [1950].

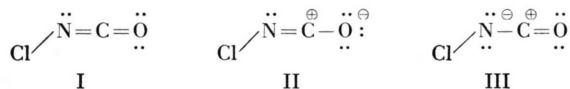
<sup>16</sup> E. H. EYSTER, R. H. GILLETTE u. L. O. BROCKWAY, J. Am. Chem. Soc. **62**, 3236 [1940].

<sup>17</sup> M. C. L. GERRY, J. C. THOMSON u. T. M. SUGDEN, Nature London **211**, 846 [1966].

<sup>18</sup> R. L. HILDEBRANDT u. S. H. BAUER, J. Mol. Struct. **3**, 325 [1969].

möglich, wenn die Rotationskonstanten weiterer Isotopenkombinationen bekannt sind.

Das Vorliegen einer leicht geknickten NCO-Gruppe kann durch die folgenden drei mesomeren Grenzstrukturen erklärt werden:



Die Annahme, daß die Grenzstrukturen II und III in bestimmtem Maße beteiligt sind, stimmt gut mit der in Tab. 5 angegebenen Ladungsverteilung überein. Aus diesen Werten kann geschlossen werden, daß die mesomeren Grenzstrukturen II und III gleich stark beteiligt sind.

Tab. 5. Ladungsverteilung in CINCO aus CNDO/2 Rechnungen.

Atom	Cl	N	C	O
Ladung	0,0	-0,2	+0,4	-0,2

### MO-Rechnungen

SCF-LCAO-MO-Rechnungen wurden in der CNDO/2-Näherung (*complete neglect of differential overlap*)<sup>14</sup> für beide oben angegebenen Molekülmodelle durchgeführt. Bei diesem Verfahren werden sämtliche Valenzelektronen berücksichtigt. Die Slater-Koeffizienten für die 3d-Orbitale am Chlor wurden einmal den Slater-Koeffizienten für die 3s- und 3p-Orbitale gleichgesetzt, und einmal null gesetzt. Diese beiden Grenzfälle zeigen, daß manche Größen wie z. B. das Dipolmoment sehr stark, andere Größen wie z. B. die Ladungsverteilung oder die Energiedifferenzen zwischen verschiedenen geometrischen Strukturen hingegen sehr schwach von der Wahl dieser Koeffizienten abhängen. Die Ladungsverteilung im Molekül (Tab. 5) ist bis zur ersten Stelle nach dem Dezimalpunkt unabhängig vom betrachteten Molekülmodell und vom Slater-Koeffizienten für die 3d-Orbitale am Chlor.

Wie auf Grund der üblicherweise gleich groß angenommenen Elektronegativitäten von Chlor und Stickstoff zu erwarten, hat die Cl-N-Bindung nach den Ergebnissen der MO-Rechnungen rein kovalenten Charakter. Dieses Ergebnis stimmt gut mit der Beobachtung von HOCKING und GERRY<sup>6</sup> überein, die für die Quadrupolkopplungskonstante  $q_{zz}$  am

Tab. 6. Rotationskonstanten für CINCO. Die angepaßten Werte entsprechen den in Tab. 2, Spalte D, angegebenen Strukturparametern.

Rotations- achse	Rotationskonstanten MHz experimentell (Hocking + Gerry)	MHz angepaßt (Tab. 2, Spalte D)
A <sup>35</sup> Cl	51561,0	51564,3
<sup>37</sup> Cl	51241,5	51273,4
B <sup>35</sup> Cl	3130,68	3127,70
<sup>37</sup> Cl	3057,70	3054,98
C <sup>35</sup> Cl	2945,17	2948,83
<sup>37</sup> Cl	2879,48	2883,08

Chloratom einen Wert von -118,3 MHz fanden. Dieser Wert, der allerdings wegen der dort gemachten Annahmen hinsichtlich der Struktur des Moleküls nur als vorläufig betrachtet werden kann, ist sogar größer als der für das freie Chloratom (-109,6 MHz).

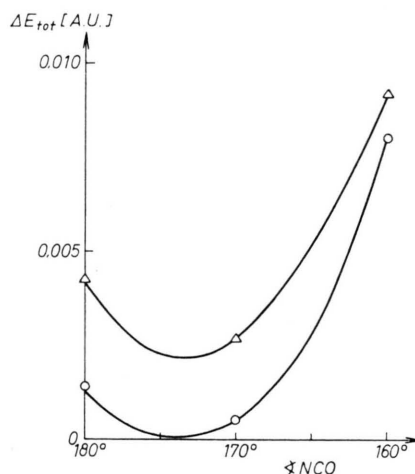


Abb. 3. Gesamtenergie in Abhängigkeit von  $\angle \text{NCO}$ ;  
○ Slater-Koeffizient für 3d-Orbitale an Chlor ist gleich dem Slater-Koeffizient für 3s und 3p;  
△ Slater-Koeffizient für 3d-Orbitale an Chlor ist null.

Aus den MO-Rechnungen ergibt sich zwischen den beiden Molekülmodellen ein Unterschied in den Gesamtenergien von ca. 0,6 eV derart, daß das Modell 2 energetisch günstiger ist. Unter Beibehaltung der für das Modell 2 erhaltenen Bindungsabstände und des CINC-Winkels wurden mehrere Rechnungen mit verschiedenem NCO-Winkel durchgeführt. Das Minimum der elektronischen Energie liegt, wie zu erwarten, bei linearer Anordnung der NCO-Gruppe. Die Gesamtenergie hat jedoch wegen abnehmender elektrostatischer Abstoßung der Atomrümpfe bei geknickter NCO-Gruppe ihr Minimum bei einem Knick-

<sup>14</sup> J. A. POPLÉ u. G. A. SEGAL, J. Chem. Phys. **43**, S 136 [1965].

winkel von  $173,9^\circ$  bzw.  $173,1^\circ$  (Abb. 3), abhängig von der Wahl des Slater-Koeffizienten für die 3d-Orbitale am Chlor. Die Abknickung erfolgt in die trans-Stellung. Diese Werte stimmen auffallend gut mit dem experimentellen Ergebnis überein, allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß bei diesen Rechnungen die Annahme gemacht wurde, die übrigen geometrischen Parameter würden sich bei Änderung des NCO-Winkels nicht ändern. Die Ener-

giedifferenz zwischen der linearen Anordnung und dem NCO-Winkel bei Energieminimum ergibt sich zu 0,035 eV bzw. 0,046 eV.

Mein Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Elektronenbeugungsanlage Herrn Prof. W. ZEIL als Leihgabe zur Verfügung gestellt hat, Herrn Dipl.-Phys. F. GLEISBERG für die Durchführung der spektroskopischen Rechnungen und Herrn Prof. W. ZEIL und Herrn Prof. E. NACHBAUR für anregende Diskussionen.