

# Kraftkonstanten von N-Chlor-Dichlormethylenimin $\text{Cl}-\text{N}=\text{CCl}_2$

K. Kalcher und W. Kosmus

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz

Z. Naturforsch. **36a**, 391–394 (1981); eingegangen am 24. Februar 1981

Professor Josef Goubeau zum 80. Geburtstage am 31. März 1981 gewidmet

Force Constants of  $\text{Cl}-\text{N}=\text{CCl}_2$

GVFF and ab initio calculations are reported for  $\text{ClNCCl}_2$ . The force constants for the Cl-N and C-Cl bonds show significantly higher values than those of similar compounds,  $f_{\text{CN}}$  is lower. The charge distribution obtained by ab initio calculations support these results.

Innerhalb der Reihe von Verbindungen, die die Gruppe  $\text{Cl}-\text{N}=\text{X}$  enthalten, hat das N-Chlor-dichlormethylenimin (Cyantrichlorid) sowohl in chemischer wie in spektroskopischer Hinsicht wenig Aufmerksamkeit gefunden. Der strukturelle Vergleich mit ähnlichen Molekülen, wie  $\text{ClNCO}$ ,  $\text{ClNSO}$  und  $\text{ClNNN}$ , könnte den Schluß zulassen, bei  $-\text{N}=\text{CCl}_2$  handle es sich um eine der Klasse der Pseudohalogene zugehörige Gruppe. Diese Annahme konnte durch Untersuchungen über das chemische Verhalten nicht bestätigt werden [1]. Da von einigen Chlorpseudohalogenen Kraftfeld- bzw. ab initio Rechnungen durchgeführt wurden, war es wünschenswert, auch von  $\text{ClNCCl}_2$  entsprechende Rechnungen auszuführen. Allerdings ist bis jetzt die experimentelle Geometrie dieser Verbindung nicht bekannt, auf Grund von Cl-NQR-Spektren gibt es nur Hinweise auf eine planare Struktur.

## Das Kraftfeld von $\text{ClNCCl}_2$

Das allgemeine Valenzkraftfeld (GVFF) wurde nach der Wilsonschen GF-Matrix-Methode [2] erstellt. Ein vorläufiges allgemeines Kraftfeld war berechnet worden, doch veranlaßte die Potentialenergieverteilung nach einer Verbesserung des Kraftfeldes zu suchen. Auf Grund der fehlenden experimentellen Geometrie wurden CNDO-Rechnungen durchgeführt, wobei sämtliche Atomabstände und Bindungswinkel bis zum Energieminimum variiert wurden. Dieses Ergebnis bildete die Grundlage für sämtliche weiteren Rechnungen. Als CNDO-Verfahren wurde das

Sonderdruckanforderungen an Dr. K. Kalcher und Dr. W. Kosmus, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Karl-Franzens-Universität Graz, A-8010 Graz, Schubertstraße 1, Österreich.

nach Pople [3] verwendet, jedoch unter Vernachlässigung der d-Funktionen am Chlor, was zu einer besseren Beschreibung dieses Valenzzustandes führt [4]. Als CNDO-Minimumsgeometrie (Abb. 1) ergibt sich eine planare Anordnung aller 5 Atome in Übereinstimmung mit den Cl-NQR-Spektren, die für das Molekül drei nicht äquivalente Cl-Atome zeigen [5]. Vergleichsweise zeigt auch die fluoranaloge Verbindung N-Chlor-difluormethylenimin  $\text{ClNCF}_2$  im  $^{19}\text{F}$ -NMR zwei in ihrer chemischen Verschiebung unterschiedliche Fluoratome [6]. Aus Symmetrieverlegungen läßt sich ebenfalls analog dem Äthylen eine ebene Anordnung für den Grundzustand folgern.

Das Molekül ist der Punktgruppe  $C_s$  zugehörig, die neun Normalschwingungen verteilen sich auf die beiden irreduziblen Darstellungen wie folgt:  $7A' + 2A''$ . In Abb. 2 sind die inneren Koordinaten dargestellt, aus denen die nachstehenden 10 Symmetriekoordinaten konstruiert wurden:

$$\begin{aligned} A' \quad S_1 &= \Delta r_2, \\ S_2 &= 1/\sqrt{2}(\Delta r_3 - \Delta r_4), \\ S_3 &= \Delta r_1, \\ S_4 &= 1/\sqrt{2}(\Delta r_3 + \Delta r_4), \\ S_5 &= 1/\sqrt{3} \sqrt[3]{r_1 r_2 r_3} (\Delta \alpha_{11} - \Delta \alpha_{12} + \Delta \beta), \end{aligned}$$

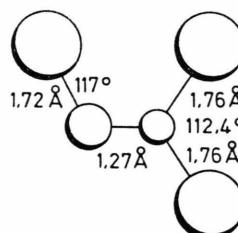


Abb. 1. CNDO-Minimumsgeometrie.

0340-4811 / 81 / 0400-0394 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

$$\begin{aligned}
 S_6 &= 1/\sqrt{6} \sqrt{r_2 r_3} (2\Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_{11} - \Delta\alpha_{12}), \\
 S_7 &= 1/3 \sqrt[3]{r_1 r_2 r_3} (\Delta\alpha_1 + 2\Delta\alpha_{11} - 2\Delta\beta), \\
 S_r &= 1/\sqrt{18} \sqrt[3]{r_1 r_2 r_3} \\
 &\quad \cdot (2\Delta\alpha_1 + \Delta\alpha_{11} + 3\Delta\alpha_{12} + 2\Delta\beta), \\
 A'' S_8 &= \gamma, \\
 S^9 &= \tau.
 \end{aligned}$$

Im vorläufigen Kraftfeld [7] wurde zwecks Vermeidung der Redundanz die Beschreibung der Schwingungen auf 9 innere Koordinaten beschränkt, in der vorliegenden Arbeit wurde jedoch zur vollständigeren Darstellung zusätzlich die innere Koordinate  $\alpha_1$  definiert. Außerdem führt die Annahme der out of plane wag  $\gamma$  und der Torsion  $\tau$  zu einer wesentlich besseren Beschreibung der Schwingungen aus der Ebene ( $A''$ ) als der Darstellung durch Kombinieren zweier Torsionen wie in [7].

Wegen der großen Kopplung zwischen der Cl-N-C-Deformation und der CCl<sub>2</sub> rock-Schwingung wurden die inneren Koordinaten  $\alpha$  mit  $\beta$  kombiniert. So verbesserte sich die Potentialenergieverteilung durch diese neue Definition der Symmetriekoordinaten wesentlich.

In Tab. 1 sind die Schwingungsfrequenzen aus den IR und Raman-Spektren und deren Zuordnung ersichtlich. Diese weicht von der in der Literatur angegebenen ab. Burke und Mitchell [8] ordnen eine Grundschwingung einer Bande bei 545 cm<sup>-1</sup> zu, die aber, wie gezeigt wurde [7] auf gelöstes Chlor zurückzuführen ist. Zur Berechnung der F-Matrix wurden die Spektren der <sup>13</sup>C und <sup>15</sup>N isotopenmarkierten Verbindungen herangezogen.

Die G-Matrix wurde nach dem Wilsonschen S-Vektorverfahren [2] nach Schachtschneider [9] erstellt. Die Berechnung der F-Matrix erfolgte mit dem

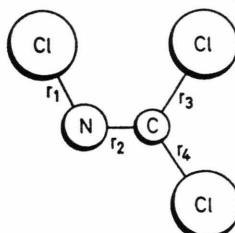


Abb. 2. Innere Koordinaten von Cyantrichlorid.

- $\alpha_1$  Winkel Cl—C—Cl,
- $\alpha_{11}$  Winkel N—C—Cl<sub>cis</sub>,
- $\alpha_{12}$  Winkel N—C—Cl<sub>trans</sub>,
- $\beta$  Winkel Cl—N—C,
- $\gamma$  out of plane N—CCl<sub>2</sub>,
- $\tau$  Torsion Cl—N—C—Cl<sub>trans</sub>.

Tab. 1. Schwingungsfrequenzen (cm<sup>-1</sup>) und ihre Zuordnung.

	Lit. [9]	Lit. [7]	<sup>15</sup> N	<sup>13</sup> C	Zuordnung
$A'$	$\nu_1$	1575	1571	1554	C=N stretch
	$\nu_2$	959	959	958	CCl <sub>2</sub> stretch as
	$\nu_3$	746	747	733	N—Cl stretch
	$\nu_4$	614	615	605	CCl <sub>2</sub> stretch s
	$\nu_5$	390	396	393	CCl <sub>2</sub> rock (+ δClNC)
	$\nu_6$	202	288	286	CCl sciss
	$\nu_7$	545	202	201	CINC def (+ CCl <sub>2</sub> def)
	$A''$	288	523	520	CCl <sub>2</sub> wag
	$\nu_9$	522	213	209	C=N tors

Programm von Chacon-Matzke [10]. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2 und 3.

Die berechneten Frequenzen sind in extrem guter Übereinstimmung mit den beobachteten. Die Potentialenergieverteilung, die bei sämtlichen Schwingungen über 70% liegt, spricht für die Qualität des angenommenen Kraftfeldes.

Vergleicht man die auf innere Koordinaten transformierten Kraftkonstanten des Cyantrichlorids mit

Tab. 2. Symmetriekraftkonstanten in mdyn/A (1 mdyn/A = 100 Nm<sup>-1</sup>).

$F_{11}$ — 9.219	$F_{33}$ — 3.758	$F_{66}$ — 0.348
$F_{12}$ — 0.055	$F_{34}$ — 0.358	$F_{67}$ — 0.049
$F_{13}$ — 0.368	$F_{35}$ — 0.361	$F_{77}$ — 0.249
$F_{14}$ — 0.794	$F_{36}$ — 0.096	
$F_{15}$ — 0.326	$F_{37}$ — 0.188	$F_{88}$ — 0.210
$F_{16}$ — 0.196	$F_{44}$ — 4.642	$F_{89}$ — 0.022
$F_{17}$ — 0.174	$F_{45}$ — 0.184	$F_{99}$ — 0.254
$F_{22}$ — 4.224	$F_{46}$ — 0.128	
$F_{23}$ — 0.495	$F_{47}$ — 0.034	
$F_{24}$ — 0.108	$F_{55}$ — 1.859	
$F_{25}$ — 0.935	$F_{56}$ — 0.042	
$F_{26}$ — 0.028	$F_{57}$ — 0.130	
$F_{27}$ — 0.144		

Tab. 3. Experimentelle und berechnete Schwingungsfrequenzen (cm<sup>-1</sup>) Abweichungen in Prozenten, Potentialenergieverteilung.

	exp	ber	$\Delta$ (%)	$E_{\text{pot}}$ (%)
$\nu_1$	1571	1571.40	0.03	88.8
$\nu_2$	959	959.24	0.03	81.7
$\nu_3$	747	747.19	0.03	82.5
$\nu_4$	615	615.16	0.03	74.4
$\nu_5$	396	396.10	0.03	71.0
$\nu_6$	288	288.07	0.02	83.3
$\nu_7$	202	202.05	0.02	77.8
$\nu_8$	523	523.13	0.02	92.7
$\nu_9$	213	213.05	0.02	92.7

Tab. 4. Zusammenstellung von Valenzkraftkonstanten (mdyn/Å).

	Cl–N	N–C	C–Cl	Lit.
$\text{ClNCCl}_2$	3.757	9.219	4.542 cis 4.325 trans	diese Arbeit
$\text{ClNCO}$	2.845	13.228		[11]
$\text{ClNSO}$	2.64			[12]
$\text{ClNO}$	1.27			[13]
$\text{ClNO}_2$	2.46			[14]
$\text{ClNVC}_3$	2.86			[15]
$\text{OCCl}_2$		3.490		[16]
$\text{SCCl}_2$		3.316		[16]
$\text{C}_2\text{Cl}_4$		3.23		[17]
$\text{C}_3\text{Cl}_4$		3.39		[18]
$\text{C}_4\text{Cl}_4$		3.47		[18]

denen ähnlicher Verbindungen (Tab. 4) [11 – 18], so sind folgende Besonderheiten augenscheinlich:

Die Valenzkraftkonstanten der Cl–N- und C–Cl-Bindungen sind um ca. 1 mdyn/Å erhöht, während  $f_{\text{CN}}$  beträchtlich niedriger, ca. 4 mdyn/Å, liegt.

Ein Hinweis für diese Unterschiede findet sich bereits im IR und Raman-Spektrum des Cyantrichlorids, wo die entsprechenden Banden in den Frequenzen deutlich erhöht bzw. erniedrigt erscheinen. Zur Erklärung dieser Abweichungen können die in Abb. 3 angegebenen Lewis-Strukturen herangezogen werden. Durch das Beimischen der beiden mesomeren Grenzstrukturen 2 und 3 zur Grundstruktur 1 lässt sich ohne weiteres die Erhöhung der Kraftkonstanten der Chlorbindungen bzw. die Erniedrigung der N–C-Valenzkraftkonstante begründen. Auf eine mögliche Beteiligung solcher Strukturen an der Cl–N-Bindung hat schon Goubeau [19] hingewiesen. Weiter deuten die Strukturen 2 und 3 mit ihren Ladungstrennungen auf eine starke Intensität der Cl–N-Schwingung im IR hin, was auch tatsächlich beobachtet wird. Im Vergleich dazu besitzt  $\nu_{\text{CN}}$  des  $\text{ClNCO}$  keine Intensität [11].

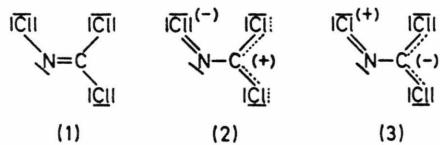
Ein besonderes Problem stellt sich der Kraftfeldrechnung durch die ungleiche Masseverteilung im Molekül. Die schweren Chloratome liegen als periphere Substituenten vor, während die leichten Atome

C und N das Zentrum des Moleküls bilden. Durch die Trägheit der schweren Massen kommt es zu einer starken Kopplung zwischen den  $\text{CCl}_2$ -Deformationen und den Strettschwingungen. Betrachtet man eine Auslenkung des Kohlenstoffatoms aus seiner Ruhelage, so beteiligen sich die daran gebundenen Chloratome kaum an dieser Bewegung, was zu einer Änderung des  $\text{CCl}_2$ -Bindungswinkels führt. Ersichtlich sind diese Kopplungen an den merklichen Beträgen der Außerdiagonalglieder  $F_{51} - F_{54}$ ,  $F_{61}$  und  $F_{71} - F_{73}$ .

Bei der diskutierten Strukturfrage war nun von Interesse, ob ab initio Rechnungen diese Überlegungen unterstützen.

### Ab initio LCGO-MO-SCF Rechnungen

Wegen der Größe des Moleküls und seiner geringen Symmetrie waren die ab initio Rechnungen gewissen Einschränkungen unterworfen. Erstens konnten nur kleine Basissätze eingesetzt werden, so für Chlor ein (11, 7, 1) Satz von Gauß-Funktionen [20] kontrahiert zu (4, 3, 1), für Stickstoff und Kohlenstoff ein (7, 3) Satz [21] kontrahiert zu (4, 2). Zweitens wurde keine Geometrieeoptimierung durchgeführt, sondern die CNDO-Minimumsgeometrie herangezogen. Um einen Hinweis auf die Größe der Rotationsbarriere zu erhalten, wurden unter Beibehaltung der übrigen Geometrieparameter Rechnungen jener Konformation durchgeführt, wo das Chloratom am Stickstoff um  $90^\circ$  aus der Ebene gedreht ist („staggered“). Da diese Anordnung einen open shell Zustand darstellt, wurde zur Berechnung des tiefstliegenden Singlett bzw. Triplet-Zustandes die RHF-Methode nach Roothaan [22] herangezogen. Wegen der erwähnten Restriktionen sollten die erhaltenen Energiewerte nur als obere Schranken angesehen werden. Als Rechenmethode diente eine modifizierte Version [23] des Programmsystems MOLECULE entwickelt von Almløf [24]. Tabelle 5 zeigt die Energieverhältnisse und die Atomladungen für  $\text{ClNCCl}_2$  planar und staggered, wobei letztere als Mullikan gross charges berechnet wurden. Zwischen dem planaren Grundzustand und dem Singlett-Zustand der nicht planaren Konfiguration ergibt sich eine Energiebarriere von 137 kcal/M (= 574 kJ/M); zwischen dem Grundzustand und dem Triplet-Zustand liegt eine Energiedifferenz von 88 kcal/M (= 368 kJ/M). Bei Herausdrehen des Chloratoms am Stickstoff aus der  $\text{NCCl}_2$ -Ebene wird die  $\Pi$ -Bin-

Abb. 3. Lewis-Strukturen des  $\text{ClNCCl}_2$ .

Tab. 5. Energiebeiträge der Konformeren in a.u., atomic gross charges.

	planar ( <sup>1</sup> A)	eclipsed ( <sup>1</sup> A)	eclipsed ( <sup>3</sup> A)
Totalenergie	-1464.8033	-1464.5880	-1464.6628
$E_1$	-2682.4221	-2674.9860	-2677.7631
$E_2$	895.6124	892.0143	894.7166
Kern-Kern	322.0665	318.3836	318.3836
Cl	17.090	17.091	17.088
N	7.079	7.051	7.034
C	5.728	5.738	5.774
Cl cis	17.076	17.060	17.052
Cl trans	17.077		

dung zwischen N und C gelöst. Dadurch bedingt ist für die verbleibende Einfachbindung sicher eine Bindungsverlängerung zu erwarten. Außerdem ist ein merklicher Korrelationsbeitrag anzunehmen. Jedoch lassen die erhaltenen Werte den Schluß zu, daß die Rotationsbarriere erst bei höheren Temperaturen eine freie Drehbarkeit des N-Chlors zuläßt. Tatsächlich wird keine völlige Inversion bis zum Schmelzpunkt im NQR-Spektrum beobachtet [5]. Die berechnete Atomladung des Chlors am Stickstoff fügt sich gut in die lineare Beziehung zwischen Ladung und Ionisierungspotential der einsamen Elektronen-

paare am Chlor [25] ein. Das Photoelektronenspektrum von  $\text{CINCCl}_2$  [26] zeigt als niedrigstes Ionisierungspotential einen Peak von 11,25 eV. Die ab initio Rechnung ordnet diese Bande unter Annahme des Koopmans' Theorem einem MO zu, das vornehmlich aus einsamen Elektronenpaaren des Chlors gebildet wird.

### Schlußfolgerungen

Die aus den ab initio Rechnungen erhaltenen Ladungsordnungen sowie die Kraftkonstanten bestätigen das Beimischen der Strukturen 2 und 3 aus Abb. 3 zur Grundstruktur 1. Zum Unterschied von den Chlorpseudohalogenverbindungen  $\text{CINSO}$ ,  $\text{CINCO}$  und  $\text{CINNN}$  besitzt das  $\text{CINCCl}_2$  ein negativ geladenes Chloratom am Stickstoff. Die Ladungsverteilung im gesamten Molekül birgt die Ladungsstruktur von Chlorcyan und Chlor als Substituenten entsprechend den Ausgangsverbindungen seiner präparativen Darstellung. Dadurch hat auch der Trivialname Cyantrichlorid eine gewisse Berechtigung. Hingegen zeigen Chlorpseudohalogene eine Ladungsalternanz in der Weise  $+\text{Cl}-\text{N}+\text{R}_1-\text{R}_2$  [26, 27], was eine Erklärung für das Fehlen von Pseudohalogeneigenschaften des  $\text{CINCCl}_2$  sein könnte.

- [1] E. Nachbaur u. K. Kalcher, in Vorbereitung.
- [2] E. Wilson, J. Decius u. P. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw Hill, New York 1955.
- [3] J. A. Pople u. D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw Hill, New York 1970.
- [4] W. Kosmus, Z. Naturforsch. **33a**, 1056 (1978).
- [5] A. Lötz u. J. Voitländer, Z. Naturforsch. **29a**, 346 (1974).
- [6] D. E. Young, L. Anderson, W. Fox, Chem. Comm. **1970**, 305.
- [7] K. Kalcher, Phil. Diss. Univ. Graz 1979.
- [8] J. Burke u. R. Mitchell, Spectrochim. Acta **28A**, 1649 (1972).
- [9] J. Schachtschneider u. R. Snyder, Spectrochim. Acta **19**, 117 (1963).
- [10] O. Chacon u. P. Matzke, J. Mol. Struct. **9**, 243 (1971).
- [11] H. H. Eysel u. E. Nachbaur, Z. anorg. allg. Chem. **381**, 71 (1971).
- [12] H. H. Eysel, J. Mol. Struct. **5**, 275 (1970).
- [13] L. H. Jones u. R. R. Ryan, L. B. Asprey, J. Chem. Phys. **49**, 581 (1968).
- [14] D. L. Bernitt, R. H. Miller u. I. C. Hisatsune, Spectrochim. Acta **23A**, 237 (1967).
- [15] H. Oberhammer u. J. Strähle, Z. Naturforsch. **30a**, 296 (1975).
- [16] A. Fadini, O. Glemser, B. Krebs, S. Cyvin, J. Brunvoll, B. Cyvin, I. Elvebredd, G. Hagen, B. Vizi u. A. Müller, Z. Naturforsch. **23a**, 1656 (1968).
- [17] K. Ramaswamy u. P. Ramanathan, J. Mol. Struct. **51**, 127 (1979).
- [18] G. Diaz Fleming, Privatmitteilung.
- [19] J. Goubeau, Angew. Chem. **78**, 565 (1966).
- [20] S. Huzinaga, J. Chem. Phys. **50**, 1371 (1969).
- [21] L. Gianolio, R. Pavani u. E. Clementi, Gazz. Chim. Ital. **108**, 181 (1978).
- [22] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **32**, 179 (1960).
- [23] K. Faegri u. R. Manne, Mol. Phys. **31**, 1037 (1976).
- [24] J. Almlöf, Int. J. Quantum Chem. **8**, 915 (1974).
- [25] K. Faegri u. W. Kosmus, J. Mol. Struct. **66**, 217 (1980).
- [26] P. Prosser, Privatmitteilung.
- [27] W. Kosmus, E. Nachbaur u. K. Faegri, Faraday Trans. II, **72**, 802 (1976).