

Potentialfeld- und Kraftkonstanten von *cis*- und *trans*-Difluordiazin

Von

G. Shanmugasundaram*

Department of Chemistry, College of Engineering, Guindy, Madras-25, India
und

G. Nagarajan

Department of Physics, Allen University, Columbia, South Carolina, USA

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Oktober 1967)

An *cis*-Difluordiazin planarer Konfiguration mit C_{2v} -Symmetrie und an *trans*-Difluordiazin planarer Konfiguration mit zentrosymmetrischer Struktur mit C_{2h} -Symmetrie wurde eine Schwingungs- und Strukturanalyse unter Verwendung eines modifizierten Valenzkraftfeldes mit sechs Kraftkonstanten ausgeführt. Die Berechnung der Kraftkonstanten erfolgte nach gruppentheoretischen Methoden auf der Grundlage der Ergebnisse neuerer Struktur- und verfeinerter Schwingungsanalysen. Die Ergebnisse werden mit den an Molekülen mit ähnlichen chemischen Bindungen und angenähert identischen Kernabständen erhobenen verglichen.

Potential Field and Force Constants of cis- and trans-Difluorodiazines

Vibrational and structural analysis of *cis*-difluorodiazine possessing a planar configuration with C_{2v} symmetry and of *trans*-difluorodiazine possessing a planar configuration of centrosymmetrical structure with C_{2h} symmetry has briefly been made. A modified six-force constant valence force field has been employed and the force constants have been evaluated from the recent structural and refined vibrational data for both *cis*- and

* Derzeitige Anschrift: Department of Chemistry, Clemson University, Clemson, South Carolina, USA.

trans-difluordiazines by the group theoretical method. A brief discussion of the results has been made in relation to other molecules having similar chemical bonds with nearly identical internuclear distances.

Einleitung

Difluordiazin ist erstmalig von *Haller*¹ dargestellt worden. Nach den Ergebnissen der von *Bauer*², *Armstrong* und Mitarb.^{3, 4} und *Kaczkowski* und *Wilson*⁵ durchgeführten Elektronenbeugungs-, Mikrowellen- und ähnlichen Untersuchungen ist das Difluordiazinmolekül eben gebaut und existiert sowohl in einer *cis*- wie auch in einer *trans*-Konfiguration. Infrarotspektroskopische Untersuchungen in der Gasphase sind von *Colburn* und Mitarb.⁶ und von *Sanborn*⁷ ausgeführt worden, die auch für die *cis*- und *trans*-Formen die Grundschwingungen zuordneten und berechneten.

Weitere infrarotspektroskopische Untersuchungen und Diskussionen der Struktur dieses Moleküls stammen von *Ettinger* und Mitarb.⁸ sowie von *Sanborn*⁹. Die Zuordnung der ¹¹F-NMR-Spektren der beiden isomeren Difluordiazine durch *Noggle* und *Baldeschiwieler*¹⁰ stand mit der Annahme von *trans*- und *cis*-Konfigurationen für diese beiden Moleküle im Einklang. *King* und *Overend*^{11, 12} haben erst kürzlich die Infrarot- und Ramanspektren untersucht, und die Zuordnung der Grundschwingungen auf der Grundlage der *trans*- und *cis*-Konfigurationen des Moleküls verfeinert.

In der vorliegenden Arbeit wurde unter Verwendung der Ergebnisse dieser Strukturuntersuchungen, der verfeinerten Schwingungsanalyse und eines modifizierten Valenzkraftfeldes mit 6 Konstanten eine Abschätzung der Kraftkonstanten des *trans*- und *cis*-Difluordiazins mit Hilfe der gruppentheoretischen Methode von *Wilson*¹³ durchgeführt. Die Ergebnisse

¹ *J. F. Haller*, Ph. D. Thesis, Cornell University, 1942.

² *S. H. Bauer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 3104 (1947).

³ *G. T. Armstrong*, *S. Marantz* und *C. F. Coule*, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 3798 (1959).

⁴ *G. T. Armstrong* und *S. Marantz*, Natl. Bureau of Standards, Report Nr. 7303, June (1961).

⁵ *R. L. Kaczkowski* und *E. B. Wilson, Jr.*, *J. Chem. Physics* **39**, 1030 (1963).

⁶ *C. B. Colburn*, *F. A. Johnson*, *A. Kennedy*, *K. McCullum*, *L. C. Metzger* und *C. O. Parker*, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 6397 (1959).

⁷ *R. H. Sanborn*, *J. Chem. Physics* **33**, 1855 (1960).

⁸ *R. Ettinger*, *F. A. Johnson* und *C. B. Colburn*, *J. Chem. Physics* **34**, 2187 (1961).

⁹ *R. H. Sanborn*, *J. Chem. Physics* **34**, 2188 (1961).

¹⁰ *J. H. Noggle* und *J. D. Baldeschiwieler*, *J. Chem. Physics* **37**, 182 (1962).

¹¹ *S. T. King* und *J. Overend*, *Spectrochim. Acta* **22**, 689 (1966).

¹² *S. T. King* und *J. Overend*, *Spectrochim. Acta* **23 A**, 61 (1967).

¹³ *E. B. Wilson, Jr.*, *J. Chem. Physics* **7**, 1047 (1939); **9**, 76 (1941).

der vorliegenden Untersuchung würden für die Abschätzung der Normalschwingungen verwandter Moleküle mit ähnlichen chemischen Bindungen sehr wertvoll sein.

Symmetriekoordinaten

cis-Difluordiazin besitzt ebenen Bau und eine C_{2v} -Symmetrie, *trans*-Difluordiazin ist ebenfalls eben gebaut und besitzt eine zentrosymmetrische Struktur mit C_{2h} -Symmetrie. Aus Symmetriebetrachtungen und Auswahlregeln¹⁴ folgen für die beiden Moleküle 6 Freiheitsgrade der Schwingung, die jedoch nur 6 Grundschnwingungen darstellen. Letztere sind wie folgt auf die verschiedenen irreduziblen Darstellungen verteilt:

$$\begin{array}{ll} 3 A_1 + A_2 + 2 B_1 & \text{für das } cis\text{-Difluordiazin} \\ 3 A_g + A_u + 2 B_u & \text{für das } trans\text{-Difluordiazin.} \end{array}$$

Die geraden Schwingungsrasen sind ramanaktiv und symmetrisch in bezug auf das Symmetriezentrum, die ungeraden hingegen infrarotaktiv und in bezug auf das Symmetriezentrum asymmetrisch. Das *trans*-Difluordiazinmolekül besitzt somit ein Symmetriezentrum und ein gegenseitiges Ausschließungsprinzip hat gute Gültigkeit. Die Frequenzen ν_1 , ν_2 und ν_3 der Grundschnwingungen der Schwingungsrasse A_1 des *cis*-Difluordiazins oder der Schwingungsrasse A_g des *trans*-Difluordiazins entsprechen der N=N-Valenzschwingung, der symmetrischen N—F-Valenzschwingung, und der symmetrischen $N=\widehat{N}$ -F-Deformationsschwingung; die Frequenz ν_4 der Schwingungsrasse A_2 des *cis*-Difluordiazins oder der Schwingungsrasse A_u des *trans*-Difluordiazins entspricht einer Torsion; die Frequenzen ν_5 und ν_6 der Schwingungsrasse B_1 des *cis*-Difluordiazins oder der Schwingungsrasse B_u der *trans*-Form entsprechen der asymmetrischen N—F-Valenz- und der asymmetrischen $N=\widehat{N}$ -F-Deformationsschwingung. Im *cis*-Difluordiazin sind die drei Schwingungen der Schwingungsrasse A_1 und die beiden der Schwingungsrasse B_1 sowohl infrarot- als auch ramanaktiv, die Schwingungsrasse A_2 jedoch nur im Ramanpektrum erlaubt und im Infrarotpektrum verboten. Die Ramanlinien der Schwingungsrasse A_1 sind vollständig polarisiert, die der A_2 und B_1 depolarisiert. In jedem Fall wurden sechs innere Koordinaten zur Beschreibung der sechs Schwingungsfreiheitsgrade ausgewählt (vgl. hierzu Abb. 1 bzw. 2); mit Hilfe dieser inneren Koordinaten wurde das nachstehende System von Symmetriekoordinaten konstruiert, das den Bedingungen der Normalität, Orthogonalität und Transformation der betreffenden Schwingungsarten genügt:

¹⁴ G. Herzberg, „Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules“, D: van Nostrand, New York (1960).

<i>cis</i> -Difluordiazin	<i>trans</i> -Difluordiazin
$S_1(A_1) = \Delta d$	$S_1(A_g) = \Delta d$
$S_2(A_1) = (\Delta r_1 + \Delta r_2)/\sqrt{2}$	$S_2(A_g) = (\Delta r_1 + \Delta r_2)/\sqrt{2}$
$S_3(A_1) = \sqrt{rd} (\Delta \theta_1 + \Delta \theta_2)/\sqrt{2}$	$S_3(A_g) = \sqrt{rd} (\Delta \theta_1 + \Delta \theta_2)/\sqrt{2}$
$S_4(A_2) = \sqrt{rd} \Delta \phi$	$S_4(A_u) = \sqrt{rd} \Delta \phi$
$S_5(B_1) = (\Delta r_1 - \Delta r_2)/\sqrt{2}$	$S_5(B_u) = (\Delta r_1 - \Delta r_2)/\sqrt{2}$
$S_6(B_1) = \sqrt{rd} (\Delta \theta_1 - \Delta \theta_2)/\sqrt{2}$	$S_6(B_u) = \sqrt{rd} (\Delta \theta_1 - \Delta \theta_2)/\sqrt{2}$

Darin bedeutet Δr die Abweichung der N—F-Bindungslänge vom Gleichgewichtswert, Δd die der N=N-Bindung, $\Delta \theta$ die Änderung des Winkels zwischen den N—F- und N=N-Bindungen und $\Delta \phi$ die Änderung der Torsion zwischen den N—F-Bindungen um die N=N-Bindungen herum.

Das Potentialfeld

Im allgemeinsten Ausdruck für die harmonische potentielle Energie dieser beiden Moleküle beträgt die Zahl der Bindungskraftkonstanten 10, während die Anzahl der Grundschnvingungen nur 6 ist. Selbst bei Kenntnis der Grundschnvingungen isotopenmarkierter Molekülspecies wäre es nicht leicht, sie alle eindeutig abzuschätzen. Aus diesem Grunde wurden vier Wechselwirkungsbindungskraftkonstanten höherer Ordnung vernachlässigt, indem nur sechs Bindungskraftkonstanten in den Kreis der Betrachtungen einbezogen wurden. Der hier verwendete Ausdruck für die potentielle Energie der *cis*- und *trans*-Difluordiazine lautet:

$$2V = f_d (\Delta d) + f_r \Sigma (\Delta r_i)^2 + rd f_\theta \Sigma (\Delta \theta_i)^2 + rd f_\phi (\Delta \phi) + \\ + 2 \sqrt{rd} f_{r\theta} \Sigma (\Delta d_i) (\Delta \theta_i) + 2 \sqrt{rd} f_{r\phi} \Sigma (\Delta r_i) (\Delta \theta_i).$$

Darin bedeuten: f_d die Kraftkonstante der N=Valenzschwingung, f_r die der N—F-Valenzschwingung, f_θ die der N=N—F-Deformationsschwingung, f_ϕ die der out-of-plane-Deformationsschwingung, $f_{r\theta}$ die Kraftkonstante der Wechselwirkung zwischen der N—F-Valenzschwingung und der N=N—F-Deformationsschwingung, und $f_{d\theta}$ schließlich die Kraftkonstante der Wechselwirkung zwischen der N—N-Valenzschwingung und der N=N—F-Deformationsschwingung. In dem oben angeführten Ausdruck für die potentielle Energie wurden die Winkelverschiebungs-koordinaten (angle displacement coordinates) mit den Gleichgewichts-Kernabständen r bzw. d multipliziert, um die Dimensionen der sich auf die Winkeldeformationen beziehenden Kraftkonstanten an die Dimensionen der sich auf die Kernabstände beziehenden Kraftkonstanten abzustimmen.

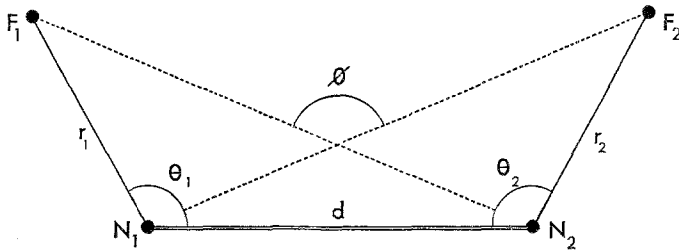


Abb. 1. Geometrische Darstellung der inneren Koordinaten des *cis*-Difluordiazinmoleküls. Die Ziffern geben die Werte der Gleichgewichtskonfiguration an

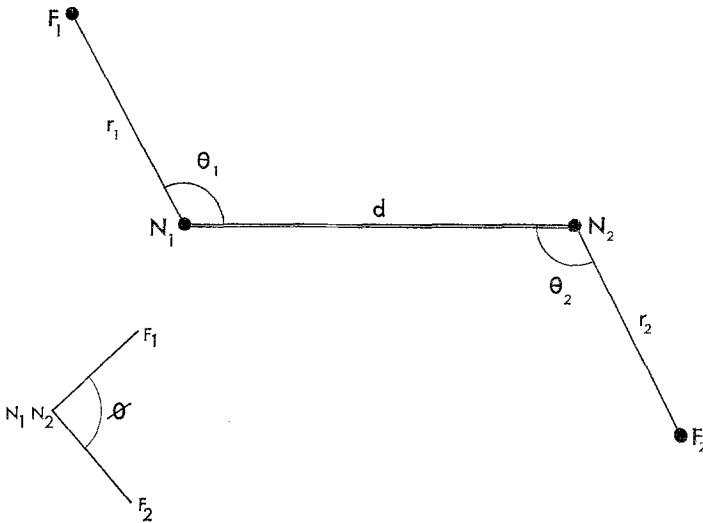


Abb. 2. Geometrische Darstellung der inneren Koordinaten des *trans*-Difluordiazinmoleküls. Die Ziffern geben die Werte der Gleichgewichtskonfiguration an. Der Diederwinkel ϕ (oberes Bild) wird zwischen den Winkeln

$$N_2 = \widehat{N_1 - F} \text{ und } N_1 = \widehat{N_2 - F} \text{ gesehen}$$

Die die potentielle Energie des Systems darstellenden Matrixelemente F wurden für die verschiedenen irreduziblen Darstellungen durch Multiplikation erhalten und lauten für *cis*- und *trans*-Difluordiazin wie folgt:

$$F_{11} = f_d, F_{22} = f_r, F_{33} = rd f_\theta, F_{13} = F_{31} = \sqrt{2rd} f_{d\theta}, F_{23} = F_{32} = \sqrt{rd} f_{r\theta}, F_{44} = rd f_\phi, F_{55} = fr, F_{66} = rd f_0, \text{ und } F_{56} = F_{63} = \sqrt{rd} f_{r0}.$$

Alle anderen Wechselwirkungsbindungskraftkonstanten wurden aus Gründen der Einfachheit der Lösung der Säkulargleichungen der ebenen Schwingungen vernachlässigt.

Die Kraftkonstanten

Die von *King* und *Overend*^{11, 12} für *cis*- und *trans*-Difluordiazin angegebenen Grundschnwingungen sind in cm^{-1} in den Tab. 1 und 2 angeführt. Die von *Kaczkowski* und *Wilson*⁵ auf Grund von Mikrowellenuntersuchungen ermittelten Strukturdaten für *cis*-Difluordiazin sind: N—F 1,384 Å, N=N 1,214 Å und $\text{N=}\widehat{\text{N}}\text{—F}$ 114°28'. *Bauer*² fand mit Hilfe von Elektronenbeugungsuntersuchungen die folgenden Werte für das *trans*-Difluordiazin: N—F 1,44 Å, N=N 1,25 Å und $\text{N=}\widehat{\text{N}}\text{—F}$ 115°.

Mit Hilfe der von *Wilson*¹³ postulierten Grundgleichung $|\text{FG} - \text{E} \lambda| = 0$ wurden die die Normalschnwingungen angegebenden Säkulargleichungen konstruiert; F, G und E bedeuten darin die potentielle Energie, die kinetische Energie, die Einheitsmatrizen und λ ist mit der Frequenz ν der Normalschnwingungen durch die Gleichung $\lambda = 4 \pi^2 c^2 \nu^2$ verknüpft, worin c die Vakuumlichtgeschwindigkeit ist. Die Matrixelemente G der kinetischen Energie des Systems wurden für *cis*- und *trans*-Difluordiazin auf der Grundlage der gruppentheoretischen Methode von *Wilson*¹³ erhalten. Die die Normalschnwingungsfrequenzen in Termen der Bindungskraftkonstanten angegebenden Säkulargleichungen wurden mit Hilfe der Matrizen für die potentielle und kinetische Energie, der in den Tab. 1 und 2

Tabelle 1. Grundschnwingungsfrequenzen des *cis*-Difluordiazins in cm^{-1}

Schnwingungs- rasse	Bezeichnung	Art der Schnwingung	Frequenz
A_1	ν_1	N=N -Valenzschnwingung	1525
	ν_2	N—F -symmetrische Valenz- schnwingung	896
	ν_3	$\text{N=}\widehat{\text{N}}\text{—F}$ -symmetrische Deforma- tionsschnwingung	341
A_2	ν_4	Torsionsschnwingung	550
B_1	ν_5	N—F -asymmetrische Valenz- schnwingung	952
	ν_6	$\text{N=}\widehat{\text{N}}\text{—F}$ -asymmetrische Deforma- tionsschnwingung	737

in cm^{-1} angegebenen Schnwingungsfrequenzen^{11, 12} und der oben zitierten Werte für die Molekülstruktur^{2, 5} aufgestellt und dann unter Vernachlässigung der nicht-diagonalen Elemente gelöst. Auf diese Weise erhielt man zwei Reihen von Werten, eine aus den Schnwingungsrassen A_1 oder A_g und eine aus B_1 oder B_u für die Kraftkonstanten f_r und f_θ . Die aus beiden Reihen für f_r und f_θ berechneten Mittelwerte setzte man schließlich zur

Tabelle 2. Grundschiebungsfrequenzen des *trans*-Difluordiazins in cm^{-1}

Schwingungs- rasse	Bezeichnung	Art der Schwingung	Frequenz
A_g	ν_1	N=N-Valenzschwingung	1522
	ν_2	N=F-symmetrische Valenz- schwingung	1010
	ν_3	N= \widehat{N} -F-symmetrische Deforma- tionsschwingung	600
A_u	ν_4	Torsionsschwingung	363,5
B_u	ν_5	N-F-asymmetrische Valenz- schwingung	990
	ν_6	N= \widehat{N} -F-asymmetrische Deforma- tionsschwingung	423

Abschätzung der Wechselwirkungskraftkonstanten f_{d0} und f_{r0} in die Säkulargleichungen für A_1 oder A_g ein. Die abgeschätzten Werte der Bindungskraftkonstanten des *cis*- und *trans*-Difluordiazins sind in Tab. 3

Tabelle 3. Bindungskraftkonstanten des *trans*- und *cis*-Difluorodiazins in $10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$

Konstante	<i>trans</i> -Difluorodiazin	<i>cis</i> -Difluorodiazin
f_d	11,138	8,956
f_r	4,523	3,987
f_0	1,185	1,028
f_ϕ	0,304	0,288
f_{r0}	0,528	0,509
f_{d0}	0,246	0,229

in $10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ zusammengestellt. Wie man daraus ersieht, sind die Werte der Bindungskraftkonstanten des *cis*-Difluordiazins kleiner als die der *trans*-Verbindung. Die N=N-Valenzschwingungskraftkonstante im *trans*-Difluordiazin ist sehr viel größer als die in der *cis*-Verbindung; der Grund einer so starken Abweichung liegt möglicherweise in der geringen Wechselwirkung der N-F-Bindungen beim *trans*-Difluordiazin und einer stärkeren Wechselwirkung der N-F-Bindungen beim *cis*-Difluordiazin. Diese Überlegung kann auch auf die N-F-Valenzschwingungskraftkonstante ausgedehnt werden. Die Torsionskraftkonstante im *trans*-Difluordiazin ist nur wenig größer als die des *cis*-Difluordiazins, was zeigt, daß die Verdrehung der N-F-Bindungen um die N=N-Bindung im *trans*-Isomeren stärker als im *cis*-Isomeren ist. Da der N=N-F-Bindungs-

winkel in beiden Fällen mehr oder weniger gleich groß ist, kann die Deformationsschwingungskraftkonstante im Falle des *trans*-Difluordiazins nur sehr wenig größer sein als die des *cis*-Difluordiazins und der geringe Unterschied zwischen den Werten mag auf die unterschiedliche Konfiguration der beiden Systeme zurückzuführen sein. In ähnlicher Weise sind die beiden Valenzschwingungs—Deformationsschwingungs-Wechselwirkungskonstanten des *trans*-Isomeren größer als die des *cis*-Isomeren. Die für die N—F-Valenzschwingung anderer, ähnlicher Moleküle^{15–19} in der Literatur angegebenen Werte von 4,2 bis $4,6 \cdot 10^5$ dyn · cm⁻¹ sind den hier mitgeteilten für dieselbe Bindung in beiden Systemen gut vergleichbar. Die verschiedenen Werte für die gleiche Bindung ergeben sich aus den verschiedenen Bedingungen und Konfigurationen. Die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Werte sollten für eine Abschätzung der Normalschwingungsfrequenzen verwandter Moleküle mit ähnlichen chemischen Bindungen und fast gleichen Kernabständen sehr wertvoll sein.

¹⁵ M. D. Harmony und R. J. Myers, J. Chem. Physics **37**, 636 (1962).

¹⁶ G. Nagarajan, Indian J. pure appl. Physics **1**, 403 (1963).

¹⁷ E. C. Curtis, Rocketdyne Report, R-6293, August 31 (1965).

¹⁸ E. C. Curtis und J. S. Muirhead, J. Physic. Chem. **70**, 3330 (1966).

¹⁹ K. O. Christe, J. P. Guertin, A. E. Pavlath und W. Sawodny, Inorg. Chem. **6**, 533 (1967).