

## Zum Redundanzproblem substituierter Ringe

Karl Hassler

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz,  
A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 3. Oktober 1978. Angenommen 25. Oktober 1978)

### *On the Redundancies of Substituted Cyclic Molecules*

In substituted cyclic molecules there exist redundancy conditions not only between coordinates of the ring-frame, but also between the valence-angles ring-substituent and the torsional-angles that are added through substitution. For a variety of ring-structures, these redundancies are given.

(*Keywords: Cyclic molecules, redundancies of; Redundancies, coordinates of cyclic molecules*)

### Einleitung

In vielen Molekülen ist die Zahl innerer Koordinaten größer als die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade, es liegen redundante Koordinaten vor. Gehen etwa von einem Zentralatom vier Bindungen aus, so sind die Auslenkungen der zugehörigen Bindungswinkel nicht mehr voneinander unabhängig (Tetraederredundanz). Ein weiteres Beispiel stellen die sechs Redundanzbeziehungen zwischen den Auslenkungen von Bindungen, Bindungs- und Torsionswinkeln in einem  $n$ -gliedrigen Ring dar<sup>1</sup> ( $n \neq 3$ ). Bei substituierten Ringsystemen ist die Lage der Substituenten durch Angabe von Valenzwinkeln bereits festgelegt, die Torsionskoordinaten Substituent-Ring und Substituent-Substituent sind daher redundant. Im folgenden werden diese Abhängigkeiten für verschiedene Ringtypen angegeben. Ihre Übertragung in Symmetriekoordinaten kann nach einem Verfahren vorgenommen werden, das jenem zur Konstruktion der Symmetriekoordinaten ähnelt.

### Ebene Ringe

Zur vollständigen Erfassung aller linear unabhängigen Redundanzbeziehungen dieses Ringtyps genügt es, eine einzelne Ringbindung zu betrachten und alle auftretenden Abhängigkeiten zu ermitteln. Diese

sind dann  $n$ -mal ( $n = \text{Anzahl der Ringbindungen}$ ) mit entsprechender Permutation der Indizes zu wiederholen. Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß die Molekülgeometrie durch Angabe der Winkel  $\alpha$  und  $\varphi$  bereits festgelegt ist und die *Out-of-plane*-Winkel  $\tau_1$  und  $\tau_2$  sowie die Torsionswinkel  $\Theta(1BCD)$ ,  $\Theta(2CBA)$  und  $t(1BC2)$  redundante Koordinaten darstellen. Der Zusammenhang zwischen den Winkeln  $\alpha_1$ ,  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  und  $\tau_1$  ist

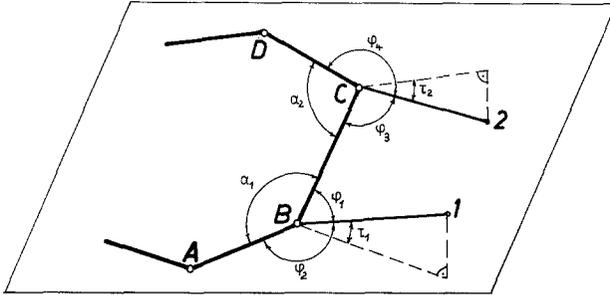


Abb. 1. Zu den Redundanzen ebener, substituierter Ringe

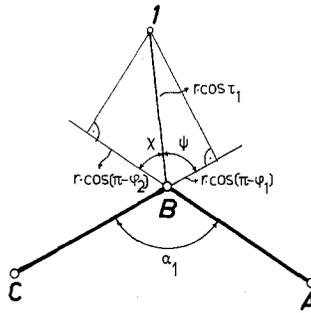


Abb. 2. Zur Ableitung der Redundanzgleichungen ebener, substituierter Ringe

leicht herzustellen, wenn man die Projektion des Substituenten in die Molekülebene betrachtet und zwei Hilfswinkel  $\chi$  und  $\psi$  einführt (Abb. 2).

Es gilt:

$$\psi + \chi = \alpha_1 \quad (1)$$

$$\cos \psi = \frac{\cos(\pi - \varphi_1)}{\cos \tau_1} \quad (2)$$

$$\cos \chi = \frac{\cos(\pi - \varphi_2)}{\cos \tau_1} \quad (3)$$

Bildet man die Differentiale der obigen Ausdrücke und ersetzt im Sinne der harmonischen Näherung die einzelnen Koordinatendifferentiale  $d q_i$  durch die Auslenkungen  $\Delta q_i$ , so erhält man die gesuchte Redundanzgleichung (4).

$$\Delta \alpha_1 \cos \tau_1 + \frac{1}{\sin \chi} (\Delta \tau_1 \sin \tau_1 \cos \chi + \Delta \varphi_2 \sin \varphi_2) + \frac{1}{\sin \psi} (\Delta \tau_1 \sin \tau_1 \cos \psi + \Delta \varphi_1 \sin \varphi_1) = 0 \quad (4)$$

Zur Ableitung der Torsionsredundanzen Substituent-Ring und Substituent-Substituent führt man als Hilfswinkel  $\eta_i$  die Projektionen der Winkel  $\tau_i$  auf eine zur Bindung BC senkrechte Ebene ein. Man erhält:

$$\sin \eta_1 = \frac{\sin \tau_1}{\sin \varphi_1} \quad (5)$$

$$\sin \eta_2 = \frac{\sin \tau_2}{\sin \varphi_3} \quad (6)$$

$$\eta_1 = \Theta (1BCD) + \pi \quad (7)$$

$$\eta_2 = -\Theta (2CBA) - \pi \quad (8)$$

$$t (1BC2) - \Theta (1BCD) - \Theta (2BCA) = 2\pi \quad (9)$$

Die Gleichungen (5)–(9) führen zu folgenden Redundanzbeziehungen:

$$\Delta \Theta (1BCD) \sin \varphi_1 \cos \eta_1 + \Delta \varphi_1 \cos \varphi_1 \sin \eta_1 - \Delta \tau_1 \cos \tau_1 = 0 \quad (10)$$

$$-\Delta \Theta (2CBA) \sin \varphi_3 \cos \eta_2 + \Delta \varphi_3 \cos \varphi_3 \sin \eta_2 - \Delta \tau_2 \cos \tau_2 = 0 \quad (11)$$

$$\Delta t (1BC2) - \Delta \Theta (1BCD) - \Delta \Theta (2CBA) = 0 \quad (12)$$

Für Ringe, deren Substituenten sämtlich in der Ringebene liegen ( $\tau_i = \sin \tau_i = 0$ ,  $\sin \eta_i = 0$ ,  $\cos \tau_i = \cos \eta_i = 1$ ) nehmen sie eine besonders einfache Form an:

$$\Delta \alpha_1 + \Delta \varphi_1 + \Delta \varphi_2 = 0$$

$$\Delta \Theta (1BCD) \sin \varphi_1 - \Delta \tau_1 = 0 \quad (13)$$

$$-\Delta \Theta (2CBA) \sin \varphi_3 - \Delta \tau_2 = 0$$

$$\Delta t (1BC2) - \Delta \Theta (1BCD) - \Delta \Theta (2CBA) = 0$$

Mit den Gleichungen 4, 10, 11 und 12 können auch die Redundanzbeziehungen ebener Ringe mit mehr als einem Substituenten pro Ringatom aufgestellt werden, wobei sich lediglich die Zahl der unabhängigen Redundanzen vermehrt.

### Gewellte Ringe

Das Redundanzmuster nichtebener Ringe unterscheidet sich von jenem ebener Systeme, da auch die Torsionskoordinaten des Ringgerüstes ( $\Delta p$ ) mit einbezogen werden müssen.

Zur Ableitung der Gleichungen wird die Bezeichnung der Abb. 1 beibehalten, wobei jetzt  $\tau_1$  den Projektionswinkel von  $r_1$  in die Ebene ABC angibt. Für den Zusammenhang zwischen  $\Delta \alpha_1$ ,  $\Delta \varphi_1$ ,  $\Delta \varphi_2$  und  $\Delta \tau_1$  gilt daher Gleichung 4. Die Torsionsredundanzen lassen sich wiederum mit Hilfe der Projektion aller Winkel auf eine zur Bindung BC senkrechter Ebenen ermitteln. Man erhält:

$$\Delta p(\text{ABCD}) - \Delta \Theta(1 \text{ BCD}) - \Delta \Theta(2 \text{ CBA}) + \Delta p(1 \text{ BC} 2) = 0 \quad (14)$$

$$\Delta p(\text{ABCD}) - \Delta \Theta(1 \text{ BCD}) + \frac{1}{\sin \varphi_1 \cos \gamma_1} (\Delta \tau_1 \cos \tau_1 - \Delta \varphi_1 \cos \varphi_1 \sin \gamma_1) = 0 \quad (15)$$

$$\Delta p(\text{ABCD}) - \Delta \Theta(2 \text{ CBA}) - \frac{1}{\sin \varphi_3 \cos \gamma_2} (\Delta \tau_2 \cos \tau_2 - \Delta \varphi_3 \cos \varphi_3 \sin \gamma_2) = 0 \quad (16)$$

Diese Gleichungen sind auch auf Ringe mit zwei oder mehr Substituenten pro Ringatom anwendbar, es sind lediglich die Indizes in richtiger Weise zu permutieren.

Um die Redundanzbeziehungen zwischen inneren Koordinaten in Abhängigkeiten zwischen Symmetriekoordinaten zu transformieren, kann man ein Verfahren anwenden, das dem zur Konstruktion von Symmetriekoordinaten<sup>2</sup> ähnelt. Es wurden bereits in einer früheren Arbeit beschrieben<sup>3</sup> und liefert die Redundanzen in „symmetrisierter“ Form; d. h. als Abhängigkeiten zwischen Symmetriekoordinaten jeweils einer irreduziblen Darstellung. Die Redundanzen können dann leicht nach Wilson<sup>2</sup> über die Forderung der Invarianz der potentiellen Energie eliminiert werden. Man erhält die Symmetriekraftkonstanten als Linearkombination innerer Kraftkonstanten, wodurch erst ihre fundierte Interpretation bzw. Übertragung auf ähnliche Moleküle möglich wird.

Die abgeleiteten Gleichungen zeigen, daß (im Rahmen der harmonischen Näherung) Winkeldeformationskraftkonstanten ringförmiger Moleküle stets Anteile von Torsionskraftkonstanten enthalten. Die Torsionskräfte sind zwar i. a. kleiner als die winkelerhaltenden Kräfte, bestimmen aber weitgehend die Konformation des Moleküls, die sich rückwirkend in den Schwingungsspektren äußert.

Zum zweiten existieren durchaus Moleküle, deren Torsionskräfte den winkelerhaltenden Kräften vergleichbar sind. So nehmen etwa in den perhalogenierten Siliciumisocyclen  $(\text{SiX}_2)_n$  ( $n = 5, 6$ ) die Winkeldefor-

mationskraftkonstanten  $XSiX$  und  $SiSiX$  mit schwerer werdendem Halogen ab, während man eine Erhöhung der Torsionspotentialschwelle  $X-Si-Si-X$  erwartet.

### Dank

Der Autor dankt dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Wien) für die Unterstützung mit Personalmitteln im Rahmen des Projektes Nr. 2611.

### Literatur

- <sup>1</sup> *F. Billes*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **49**, 97 (1966).
- <sup>2</sup> *E. B. Wilson, J. C. Decius* und *P. C. Cross*, Molecular Vibrations—The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra. New York: McGraw-Hill. 1955.
- <sup>3</sup> *F. Höfler* und *K. Hassler*, Mh. Chem. **108**, 169 (1977).