

Korrelationen von „out-of-plane“-Kraftkonstanten planarer $XYCZ$ -Moleküle mit Elektronegativitätswerten

Kurze Mitteilung

Egbert Hahn*, **Heinz Böhlig** und **Johanna Fruwert**

Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR-7010 Leipzig, Deutsche
Demokratische Republik

(Eingegangen 22. Dezember 1981. Angenommen 12. Februar 1982)

*Correlations of Out-of-plane Force Constants of Planar $XYCZ$ Molecules with
Electronegativities (Short Communication)*

Several linear relations of mean electronegativities with force constants for carbonyl and thiocarbonyl out-of-plane deformations of planar $XYCZ$ molecules have been found. The influence of the corresponding G matrix element on these relations has been shown.

(*Keywords: Electronegativities; Out-of-plane force constants; Planar $XYCZ$ molecules*)

Es existiert bereits eine Vielzahl von Korrelationen zwischen Elektronegativitätswerten und Moleküldaten¹. Allerdings spielten dabei die „out-of-plane“-Kraftkonstanten bzw. „out-of-plane“-Schwingungsfrequenzen planarer $XYCZ$ -Moleküle bisher nur selten eine Rolle^{2,3}. In der vorliegenden Arbeit werden nur einige der zahlreichen linearen Relationen zwischen „out-of-plane“-Kraftkonstanten f_{γ} und Elektronegativitätswerten am Beispiel vieratomiger, planarer Carbonyl- und Thiocarbonylverbindungen diskutiert. Derartige Relationen eignen sich zur Abschätzung von „out-of-plane“-Kraftkonstanten. Mit Hilfe dieser Kraftkonstanten lassen sich bei Kenntnis der Molekülgeometrie die beobachteten „out-of-plane“-Schwingungsfrequenzen nach der GF -Matrix-Methode reproduzieren und zuordnen.

Die verwendeten Kraftkonstanten der wasserstofffreien Carbonylverbindungen wurden einer früheren Arbeit⁴ entnommen, während die Kraftkonstanten der Formylhalogenide⁵ und der Thiocarbonylver-

bindungen aus neueren Molekülstrukturdaten^{6,7} und Schwingungsfrequenzen nach der GF -Matrix-Methode berechnet werden konnten. Mit Hilfe einer von *Kapur* und Mitarbeitern⁸ angegebenen Gleichung war es möglich, die benötigten g -Elemente (Elemente der inversen Matrix der kinetischen Energie) auf bequeme Weise aus den Atommassen, Bindungsabständen und Bindungswinkeln zu berechnen. Da die „out-of-plane“-Schwingung keine Wechselwirkungen mit den „in-plane“-Schwingungen eingeht, resultiert der Schwingungseigenwert λ_γ der „out-of-plane“-Schwingung aus der Beziehung $g_\gamma \cdot f_\gamma = \lambda_\gamma$. Die in dieser Arbeit verwendeten Elektronegativitäten wurden 1962 von *Batsanov*⁹ nach einer Analyse der verschiedensten Möglichkeiten zur Ermittlung der Elektronegativität vorgeschlagen. Für Verbindungen des Typs $HXCO$ ($X = H, F, Cl$) besteht eine lineare Beziehung zwischen der Elektronegativität von X und f_γ . *Shimizu* und *Shingu*³ benutzten für ihre Untersuchungen planarer $XYCO$ -Moleküle die folgende Gleichung zur Ermittlung der Gruppenelektronegativität χ_R eines ähnlich gebauten Molekülrestes:

$$\chi_R = \chi_C/2 + (\chi_X + \chi_Y + \chi_O)/6$$

Es läßt sich zeigen, daß diese Gleichung in sehr enger Beziehung zum arithmetischen Mittel s der drei im Molekül vorhandenen Elektronegativitätsdifferenzen $\Delta\chi_{CX}$, $\Delta\chi_{CY}$ und $\Delta\chi_{CZ}$ ($Z = O, S$) steht. Somit ist es belanglos, ob χ_R oder s gegen f_γ aufgetragen wird. Sowohl für die Carbonyl- als auch für die hier berücksichtigten Thiocarbonylverbindungen lassen sich lineare Relationen zwischen s und f_γ aufstellen. Allerdings resultieren aus dem geometrischen Mittel p (der drei Elektronegativitätsdifferenzen) wesentlich genauere lineare Relationen mit f_γ . Eine Ausnahme bilden dabei jedoch die wasserstoffhaltigen Carbonylverbindungen (Abb. 1). Für die Formylhalogenide $HXCO$ wurde bei der Berechnung von p der Absolutbetrag von $\Delta\chi_{CH}$ herangezogen. Da nach *Batsanov* $\chi_C = \chi_S = 2,6$ ist, mußte im Falle der $XYCS$ -Verbindungen die Beziehung $p = (\Delta\chi_{CX} \cdot \Delta\chi_{CY})^{1/2}$ benutzt werden. Die Kraftkonstante f_γ der Verbindung $FBrCO$ wurde mit 0,57 bzw. 0,60 mdyn $\cdot \text{\AA}$ berechnet⁴. Beide Werte beruhen auf Näherungen (Verwendung einer abgeschätzten Molekülgeometrie bzw. Anwendung von Pseudo-Kraftkonstanten). Ein Wert von ca. 0,585 mdyn $\cdot \text{\AA}$ entspricht den in Abb. 1 dargestellten Relationen. Die Korrelationen zwischen p (bzw. s) und f_γ haben den Vorteil, daß bei alleiniger Kenntnis der Elektronegativitäten nicht eindeutig bestimmbare (Probleme bei der Zuordnung der Schwingungsfrequenzen, abgeschätzte Molekülgeometrien) „out-of-plane“-Kraftkonstanten, wie z. B. vom $FBrCO$, näherungsweise ermittelt werden können. Andererseits ist es interessant, den Einfluß der Molekülgeometrie und der Massenverhältnisse im Molekül auf derartige Korrela-

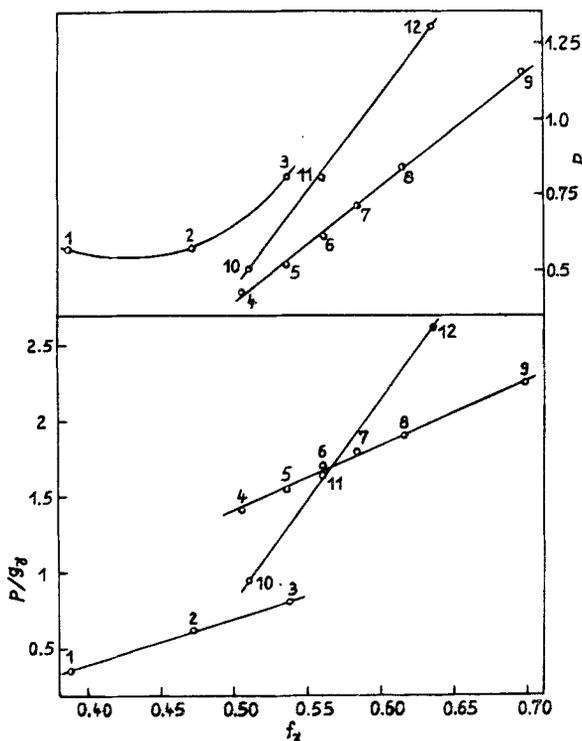


Abb. 1. Die „out-of-plane“-Kraftkonstante f_γ als Funktion des geometrischen Mittels p der Elektronegativitätsdifferenzen bzw. als Funktion des Quotienten aus p und dem G -Matrix-Element g_γ .

f_γ in $\text{mdyn} \cdot \text{\AA} = 10^{-18} \text{Nm}$ und g_γ in $10^{23} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

1 = H_2CO , 2 = HClCO , 3 = HFCO , 4 = Br_2CO , 5 = BrClCO , 6 = Cl_2CO ,
7 = FBrCO , 8 = FClCO , 9 = F_2CO , 10 = Cl_2CS , 11 = FClCS , 12 = F_2CS

tionen zu berücksichtigen³. So resultiert z. B. aus der Korrelation von $\chi_{R}[r_{\text{CO}} + (r_{\text{CX}} + r_{\text{CY}})/2]^{-1}$ mit f_γ für die wasserstofffreien Carbonylverbindungen eine Gerade. Die Einbeziehung der Molekülgeometrie und der Atommassen läßt sich mit Hilfe der entsprechenden g -Elemente sehr leicht realisieren (Abb. 1). Während die bereits bestehenden linearen Relationen auch weiterhin erhalten bleiben, liefern die drei sich bisher nicht linear verhaltenden Wertepaare für H_2CO , HFCO und HClCO in Verbindung mit ihren g -Elementen nun eine neue lineare Beziehung. Es sei erwähnt, daß auch das quadratische Mittel q innerhalb der Funktion $q \cdot g^{-1} = f(f_\gamma)$ in einigen Fällen (z. B. H_2CO , HFCO , HClCO) lineare Relationen zuläßt. Sämtliche verwendeten Kraftkonstanten f_γ sind auf das Herausschwingen des Sauerstoffs bzw. Schwefels aus der Molekülebene bezogen.

Literatur

- ¹ *Hinze J.*, Fortschr. chem. Forsch. **9**, 448 (1968).
- ² *Evans J. C., Overend J.*, Spectrochim. Acta **19**, 701 (1963).
- ³ *Shimizu K., Shingu H.*, Spectrochim. Acta **22**, 1528 (1966).
- ⁴ *Overend J., Evans J. C.*, Trans. Faraday Soc. **55**, 1817 (1959).
- ⁵ *Hahn E., Böhlig H., Fruwert J.*, Z. Chem. **21**, 335 (1981).
- ⁶ *Oberhammer H., Boggs J. E.*, J. Mol. Struct. **55**, 283 (1979).
- ⁷ *Hamm R., Kohnmann H. J., Guenther H., Zeil W.*, Z. Naturforsch. **31 A**, 594 (1976).
- ⁸ *Kapur A., Mezey P. G., Steer R. P.*, Chem. Phys. Letters **78**, 81 (1981).
- ⁹ *Batsanov S. S.*, Electronegativity of Elements and Chemical Bond. Novosibirsk: Izd. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk SSSR. 1962.