

## 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 Moleküldaten<sup>1</sup>. Allerdings spielten dabei die „out-of-plane“-Kraftkonstanten bzw. „out-of-plane“-Schwingungsfrequenzen planarer *XYCZ*-Moleküle bisher nur selten eine Rolle<sup>2,3</sup>. In der vorliegenden Arbeit werden nur einige der zahlreichen linearen Relationen zwischen „out-of-plane“-Kraftkonstanten  $f_{\gamma}$  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 Arbeit<sup>4</sup> entnommen, während die Kraftkonstanten der Formylhalogenide<sup>5</sup> und der Thiocarbonylver-

bindungen aus neueren Molekülstrukturdaten<sup>6,7</sup> und Schwingungsfrequenzen nach der  $GF$ -Matrix-Methode berechnet werden konnten. Mit Hilfe einer von *Kapur* und Mitarbeitern<sup>8</sup> 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  $\lambda_\gamma$  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*<sup>9</sup> 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  $f_\gamma$ . *Shimizu* und *Shingu*<sup>3</sup> benutzten für ihre Untersuchungen planarer  $XYCO$ -Moleküle die folgende Gleichung zur Ermittlung der Gruppenelektronegativität  $\chi_R$  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  $\chi_R$  oder  $s$  gegen  $f_\gamma$  aufgetragen wird. Sowohl für die Carbonyl- als auch für die hier berücksichtigten Thiocarbonylverbindungen lassen sich lineare Relationen zwischen  $s$  und  $f_\gamma$  aufstellen. Allerdings resultieren aus dem geometrischen Mittel  $p$  (der drei Elektronegativitätsdifferenzen) wesentlich genauere lineare Relationen mit  $f_\gamma$ . 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  $f_\gamma$  der Verbindung  $FBrCO$  wurde mit 0,57 bzw. 0,60 mdyn  $\cdot \text{\AA}$  berechnet<sup>4</sup>. 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  $f_\gamma$  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-

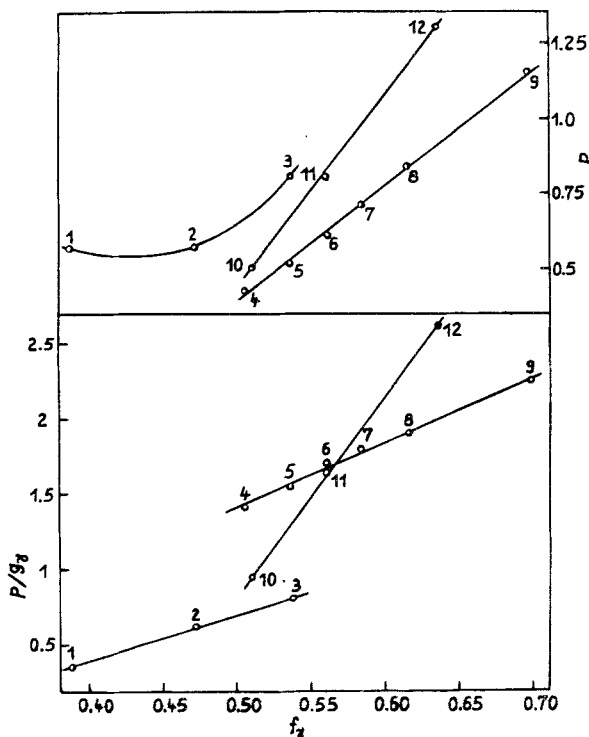


Abb. 1. Die „out-of-plane“-Kraftkonstante  $f_\gamma$  als Funktion des geometrischen Mittels  $p$  der Elektronegativitätsdifferenzen bzw. als Funktion des Quotienten aus  $p$  und dem  $G$ -Matrix-Element  $g_\gamma$ .

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

1 =  $\text{H}_2\text{CO}$ , 2 =  $\text{HClCO}$ , 3 =  $\text{HFCO}$ , 4 =  $\text{Br}_2\text{CO}$ , 5 =  $\text{BrClCO}$ , 6 =  $\text{Cl}_2\text{CO}$ ,  
7 =  $\text{FBrCO}$ , 8 =  $\text{FClCO}$ , 9 =  $\text{F}_2\text{CO}$ , 10 =  $\text{Cl}_2\text{CS}$ , 11 =  $\text{FClCS}$ , 12 =  $\text{F}_2\text{CS}$

tionen zu berücksichtigen<sup>3</sup>. So resultiert z. B. aus der Korrelation von  $\chi_{R}[r_{\text{CO}} + (r_{\text{CX}} + r_{\text{CY}})/2]^{-1}$  mit  $f_\gamma$  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  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{HFCO}$  und  $\text{HClCO}$  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.  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{HFCO}$ ,  $\text{HClCO}$ ) lineare Relationen zuläßt. Sämtliche verwendeten Kraftkonstanten  $f_\gamma$  sind auf das Herausschwingen des Sauerstoffs bzw. Schwefels aus der Molekülebene bezogen.

### Literatur

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