

## Vergleichbare Kraftfelder vieratomiger Formylverbindungen

Egbert Hahn\*, Johanna Fruwert und Heinz Böhlig

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

(Eingegangen 22. September 1983. Revision 18. Januar 1984.  
Angenommen 19. März 1984)

### *Comparable Force Fields of Tetraatomic Formyl Compounds*

Comparable force fields for  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{HFCO}$ ,  $\text{HCICO}$  and  $\text{HDCO}$  have been calculated on the basis of internal coordinates. Linear relations between (i) the carbonyl bond order and the carbonyl stretching force constant, (ii) the sum of the three in-plane bending force constants and the hydrogen out-of-plane force constant  $f_\gamma$ , (iii) a combination of orbital electronegativities and  $f_\gamma$ , have been obtained. The observed in-plane vibrational frequencies have been calculated with an average error of  $6.3 \text{ cm}^{-1}$  or 0.4%.

(*Keywords: Bond order; Comparable force fields; Formyl compounds; Orbital electronegativities*)

### Einleitung

Obwohl die Zahl der Kraftfeldberechnungen in den letzten Jahren sprunghaft angestiegen ist und die meisten schwingungsspektroskopischen Arbeiten mit Hilfe von Normalkoordinatenanalysen theoretisch untermauert werden, bereitet die physikalische Interpretation von Kraftkonstanten mehratomiger Moleküle nach wie vor Schwierigkeiten. Die Auswertung vergleichbarer Kraftfelder einer Reihe möglichst kleiner und strukturell ähnlicher mehratomiger Moleküle mit sich kontinuierlich ändernden Bindungseigenschaften sollte jedoch einige Erkenntnisse zu dieser Problematik liefern. Um die auszuwertenden Kraftkonstanten mit möglichst hoher mathematischer Bestimmtheit berechnen zu können, ist es oftmals notwendig, wasserstoffhaltige Verbindungen zu wählen, da die Schwingungsfrequenzen der deuterierten Spezies als experimentelle Zusatzdaten in die Rechnungen einbezogen werden können.

Das Erscheinen einer sehr umfassenden spektroskopischen Arbeit<sup>1</sup> zum Formylchlorid, dessen Kraftfeld vorher nur mittels weniger experimenteller Daten ermittelt werden konnte<sup>2,3</sup>, ermöglichte es, vergleichbare Kraftfeldberechnungen am System Formiatanion—Formylfluorid—Formylchlorid—Formaldehyd (HXCO-Verbindungen) durchzuführen. Diese Molekülreihe ist insofern interessant, als ein kontinuierlicher Anstieg der CO-Bindungsordnung erwartet wird.

### Ergebnisse und Diskussion

Für die Lösung des inversen Eigenwertproblems wurden die Rechenprogramme GMAT und FPERT<sup>4</sup> benutzt, deren physikalische Grundlage die GF-Matrix-Methode<sup>5</sup> darstellt. FPERT basiert auf der iterativen Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die für die Berechnung der G-Matrizen verwendeten Bindungsabstände und Bindungswinkel wurden früheren Arbeiten<sup>2,6–8</sup> entnommen. Da die untersuchten Verbindungen unterschiedlichen Symmetriepunktgruppen angehören ( $C_{2v}$  bei  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{HFCO}$  und  $\text{C}_s$  bei  $\text{HClCO}$ ,  $\text{HClCO}$ ), mußten die Rechnungen zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit auf der Basis innerer Koordinaten durchgeführt und ausgewertet werden. Alle vier Formylverbindungen sind planar und führen daher neben fünf „in-plane“-Schwingungen eine von den anderen Schwingungen unabhängige CH-, „out-of-plane“-Schwingung aus. Die „out-of-plane“-Kraftkonstanten trigonal ebener, vieratomiger Moleküle wurden bereits mit Hilfe des Elektronegativitätsbegriffes interpretiert<sup>9,10</sup>. Es konnten jedoch durch Auswertung der vergleichbaren Kraftfelder der vieratomigen Formylverbindungen noch weitere Erkenntnisse zu dieser Problematik gewonnen werden.

In Tabelle 1 sind die Kraftfelder (modifizierte Valenzkraftfelder, MVFF) der vier HXCO-Verbindungen zusammengestellt. Da für die Berechnung des „in-plane“-Kraftfeldes des Formylfluorids nur zehn Schwingungsfrequenzen ( $\text{HFCO}$ ,  $\text{DFCO}$ ) zur Verfügung standen, mußten vier Kraftkonstanten während des abschließenden mathematischen Anpassungsvorganges festgehalten werden. Es wurden dabei jene Kraftkonstanten gewählt, deren numerische Beträge sich für  $\text{HCOO}^-$  und  $\text{HClCO}$  nur wenig unterscheiden. Diese Auswahl ist sinnvoll, da Formylfluorid hinsichtlich seiner Bindungs- und Massenverhältnisse eine Zwischenstellung bezüglich des Formiatanions und Formylchlorids einnimmt. Bei der Berechnung der drei übrigen Kraftfelder konnten sämtliche Kraftkonstanten angepaßt werden, da auch die Schwingungsfrequenzen der jeweiligen  $^{13}\text{C}$ -Spezies mehr oder weniger vollständig verfügbar waren<sup>1,7,8</sup>.

Tabelle 2 zeigt, inwieweit die berechneten Kraftfelder die in den Infrarot- bzw. *Ramanspektren* beobachteten Grundschiebungsfre-

Tabelle 1. Vergleich der Kraftkonstanten<sup>a</sup> verschiedener HXCO-Verbindungen

Kraftkonstanten	HCOO <sup>-</sup>	HFCO	HCICO	HDCO
$f_1$ CH-, out-of-plane <sup>c</sup>	0,448	0,422	0,372	0,343
$f_2$ HCO	0,661	0,684 <sup>b</sup>	0,739	0,793
$f_3$ XCO	1,794	1,609	1,142	0,793
$f_4$ HCX	0,661	0,540	0,376	0,389
$f_5$ CO	9,251	11,497	11,953	12,984
$f_6$ CH	4,335	4,838	4,688	4,398
$f_7$ CX	9,251	6,056	3,442	4,398
$f_8$ CO/CX	1,529	-1,503 <sup>b</sup>	-1,387	0,327
$f_9$ CX/HCO	-0,412	-0,468 <sup>b</sup>	-0,587	-0,159
$f_{10}$ CO/HCX	-0,412	-0,409 <sup>b</sup>	-0,425	-0,523
CO-Bindungsordnung	1,500	(1,80) <sup>c</sup>	1,857	2,000

<sup>a</sup>  $f_1 \dots f_4$  in  $\text{aJ} \cdot \text{rad}^{-2}$ ,  $f_5 \dots f_8$  in  $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $f_9$  und  $f_{10}$  in  $10 \text{ nN} \cdot \text{rad}^{-1}$ .

<sup>b</sup> Festgehaltene Kraftkonstanten.

<sup>c</sup> Aus der Korrelation mit  $f_5$  interpoliert.

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete „in-plane“-Grundschiebungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Schwingungsform	HCOO <sup>-</sup>		HFCO		HCICO		HDCO	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
$\nu_1$ $\nu_{\text{CH}}$	2830,2	2833,5	2981,0	2990,1	2933,5	2939,7	2844,1 <sup>c</sup>	2827,5
$\nu_2$ $\nu_{\text{CO}}$	1607,3 <sup>a</sup>	1605,3	1836,9	1833,7	1783,5	1785,6	1723,4	1721,9
$\nu_3$ $\nu_{\text{CX}}$	1360,6 <sup>b</sup>	1371,9	1064,8	1061,8	738,6	741,6	2120,7 <sup>c</sup>	2091,4
$\nu_4$ $\delta_{\text{CH}}$	1367,2	1367,4	1342,5	1357,5	1307,0	1309,1	1400,0	1399,0
$\nu_5$ $\delta_{\text{OCX}}$	774,6	774,4	662,5	659,4	458,0	456,4	1026,0	1026,7

<sup>a(b)</sup> Antisymmetrische (symmetrische) CO-Valenzschwingung.

<sup>c</sup> Durch *Fermi*-Resonanzen mit  $2\nu_4$  bzw.  $2\nu_5$  gestört.

quenzen reproduzieren. Der durchschnittliche Fehler aller in dieser Arbeit berechneten „in-plane“-Schwingungsfrequenzen beträgt  $6,3 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $0,4\%$ . Im Falle des Formylfluorids war die Frequenzreproduzierung etwas schlechter ( $10,0 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $0,8\%$  durchschnittlicher Fehler). Ursachen dafür sind das rechentechnisch notwendige Festhalten einiger Kraftkonstanten sowie die offensichtlich unterschiedliche Schwingungskopplung<sup>3</sup> im HFCO und DFCO.

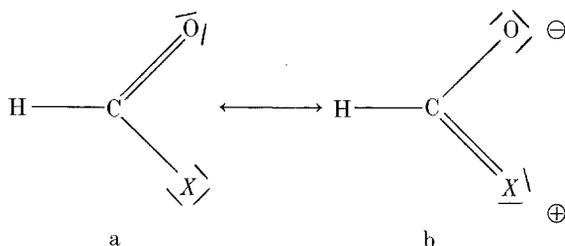
Die in Tabelle 3 aufgeführte Verteilung der potentiellen Energie auf die einzelnen Kraftkonstanten<sup>4</sup> bestätigt die in Tabelle 2 vorgenommene Aufteilung der berechneten Frequenzen auf die entsprechenden

Tabelle 3. Anteile der einzelnen Kraftkonstanten (in %) an der potentiellen Energie der „in-plane“-Schwingungen (Werte unter 10% wurden vernachlässigt; Werte über 100% sind zulässig<sup>4</sup>)

HCOO <sup>-</sup>	HFCO	HCICO	HDCO
$v_1$ 98 $f_6$	98 $f_6$	99 $f_6$	101 $f_6$
$v_2$ 106 $f_5$ , 31 $f_2$ , 19 $f_9$ , 18 $f_8$	72 $f_5$ , 16 $f_7$ , 12 $f_8$	87 $f_5$	91 $f_5$
$v_3$ 72 $f_5$ , 16 $f_3$ , 12 $f_8$	65 $f_7$ , 28 $f_3$ , 17 $f_5$ , 12 $f_8$	67 $f_7$ , 41 $f_3$ , 14 $f_9$ , 12 $f_8$	94 $f_6$
$v_4$ 73 $f_2$ , 18 $f_5$ , 12 $f_9$	59 $f_2$ , 36 $f_4$	73 $f_2$ , 30 $f_4$	60 $f_2$ , 36 $f_4$
$v_5$ 68 $f_3$ , 13 $f_5$ , 13 $f_2$	54 $f_3$ , 24 $f_7$ , 10 $f_5$	42 $f_7$ , 41 $f_3$ , 13 $f_4$	87 $f_2$ , 12 $f_4$

Schwingungsformen. Bei der Auswertung der Tabelle 3 ist zu beachten, daß für HCOO<sup>-</sup>  $f_2 = f_4$ ,  $f_5 = f_7$ ,  $f_9 = f_{10}$  und für HDCO  $f_2 = f_3$  und  $f_6 = f_7$  gilt.

Davis und Gerry<sup>1</sup> berechneten aus den Kernquadrupolkopplungskonstanten des Chlors für Formylchlorid ein Verhältnis von 6 : 1 für die beiden mesomeren Grenzstrukturen a und b.



Daraus resultiert für Formylchlorid eine CO-Bindungsordnung von 1,857. Die CO-Bindungsordnungen der Spezies HCOO<sup>-</sup> und HDCO betragen 1,5 bzw. 2,0. Für die Spezies HCOO<sup>-</sup>, HCICO und HDCO besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den zugehörigen CO-Valenzkraftkonstanten  $f_5$  und den jeweiligen CO-Bindungsordnungen (Tab. 1). Es wurde angenommen, daß diese lineare Korrelation näherungsweise auch für Formylfluorid gilt. Somit konnte die CO-Valenzkraftkonstante des Formylfluorids zur Interpolation der zugehörigen CO-Bindungsordnung ( $\approx 1,80$ ) herangezogen werden.

Eine weitere lineare Relation besteht zwischen der Summe  $S$  der drei Deformationskraftkonstanten  $f_2$ ,  $f_3$  und  $f_4$  (Abb. 1) und der CH-,out-of-plane“-Kraftkonstante  $f_1$ . Da die CH-,out-of-plane“-Schwingungen der untersuchten Verbindungen aus Symmetriegründen keine Wechselwirkungen mit den „in-plane“-Schwingungen eingehen, konnten die CH-,out-of-plane“-Kraftkonstanten  $f_1$  ( $f_1 \equiv f_7$ ) direkt aus den „out-of-

plane“-Schwingungsfrequenzen  $\nu_6$  (1 068,4; 1 006,5; 932,3 und 1 059,0  $\text{cm}^{-1}$  für  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{HFCO}$ ,  $\text{HCICO}$  und  $\text{HDCO}$ ) und den zugehörigen  $G$ -Matrix-Elementen  $g_\gamma$  mit Hilfe der aus der  $GF$ -Matrix-Methode<sup>5</sup> resultierenden Beziehung  $f_\gamma = (2\pi c \nu_6)^2/g_\gamma$  berechnet werden. Die lineare Korrelation zwischen  $S$  und  $f_1$  ist darauf zurückzuführen, daß eine

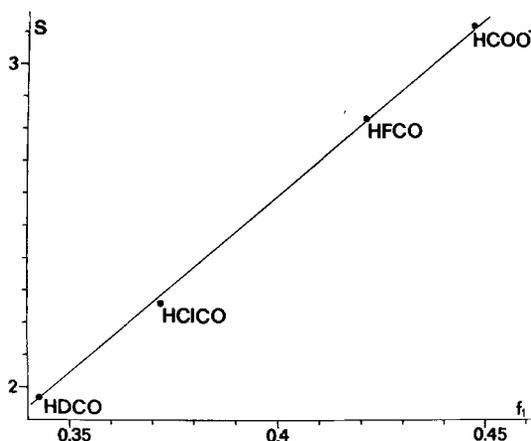


Abb. 1. Korrelation zwischen der Summe  $S$  der Deformationskraftkonstanten  $f_2, f_3, f_4$  (in  $\text{aJ} \cdot \text{rad}^{-2}$ ) und der „out-of-plane“-Kraftkonstante  $f_1$  (in  $\text{aJ} \cdot \text{rad}^{-2}$ )

$\text{CH}$ -, „out-of-plane“-Bewegung aus sterischen Gründen die Deformation aller drei Winkel ( $\text{HCO}$ ,  $\text{XCO}$ ,  $\text{HCX}$ ) des ursprünglich ebenen Moleküls hervorruft.

Aus der Kenntnis der Verhältnisse der mesomeren Grenzstrukturen für Formylfluorid und Formylchlorid ergeben sich neue Möglichkeiten, die  $\text{CH}$ -, „out-of-plane“-Kraftkonstanten mit Hilfe von Orbitalelektro-negativitätswerten<sup>11</sup> der bindenden Orbitale unter Berücksichtigung der jeweiligen Elektronenverteilung detaillierter zu interpretieren. Die Orbitalelektro-negativitätswerte einfach besetzter Orbitale der Halogene waren jedoch nur für die Valenzzustände  $s^2p^2p^2p$  und  $sp^2p^2p^2$  verfügbar<sup>11</sup>. Daher wurden zur Beschreibung der mesomeren Grenzstrukturen für O bzw. X die Valenzzustände  $s^2p^2p^2p$  und  $\text{tr}^2\text{tr}^2\text{tr}\pi$  verwendet ( $\text{tr}$  = trigonal, d. h.  $sp^2$ -Hybridorbital). Mit Hilfe der in dieser Arbeit entwickelten und zumindest näherungsweise geltenden Beziehungen (1) bis (5) wurden die zur vollständigen Beschreibung der Grenzstrukturen notwendigen Elektro-negativitätswerte  $\chi_{\text{tr}}(\text{F})$ ,  $\chi_{\text{tr}}(\text{Cl})$ ,

$\chi_\pi(\text{F})$  und  $\chi_\pi(\text{Cl})$  aus bereits bekannten Elektronegativitätswerten ermittelt.

$$\chi_p(\text{F})/\chi_p(\text{Cl}) = \chi_p(\text{O})/\chi_p(\text{S}) \quad (1)$$

$$\chi_{\text{tr}}(\text{O})/\chi_{\text{tr}}(\text{S}) = \chi_{\text{tr}}(\text{F})/\chi_{\text{tr}}(\text{Cl}) \quad (2)$$

$$\chi_\pi(\text{O})/\chi_\pi(\text{S}) = \chi_\pi(\text{F})/\chi_\pi(\text{Cl}) \quad (3)$$

$$\chi_{\text{tr}}(\text{O})/\chi_\pi(\text{O}) = \chi_{\text{tr}}(\text{F})/\chi_\pi(\text{F}) \quad (4)$$

$$\chi_{\text{tr}}(\text{S})/\chi_\pi(\text{S}) = \chi_{\text{tr}}(\text{Cl})/\chi_\pi(\text{Cl}) \quad (5)$$

Aus dem linearen Zusammenhang zwischen  $\chi_p(X)$  [bzw.  $\chi_s(\text{H})$ ] und  $f_1$  der Verbindungen HDCO, HCICO und HFCO wurde für  $\chi_p(\text{O})$  ein Wert von 4,43 extrapoliert. Außerdem ist es möglich, zweiatomige OX-Spezies ( $\text{O}_2^-$ , OF, OBr)<sup>12</sup> zur näherungsweisen Ermittlung von  $\chi_p(\text{O})$  durch Ausnutzung des linearen Zusammenhangs zwischen der Valenzdehnungskraftkonstante und  $\chi_p(X)$  heranzuziehen. Aus den Valenzdehnungskraftkonstanten für  $\text{O}_2^-$ , OF und OBr kann für den Valenzzustand  $s^2p^2p^2p$  die qualitative Beziehung  $\chi_p(\text{O}) > \chi_p(\text{F})$  abgeleitet werden. Für das s-Orbital des Wasserstoffs wurde der Wert 2,21 benutzt<sup>11</sup>. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die verwendeten Orbitalelektronegativitätswerte. Der hieraus ersichtliche Gang der Elektronegativitätswerte des Valenzzustandes  $\text{tr}^2\text{tr}^2\text{tr}\pi$  läßt sich durch Korrelation der Schwingungsfrequenzen der Spezies  $\text{NO}^-$ , NF, NCl und NBr (1 350, 1 115, 825 und 691  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>12</sup> mit den zugehörigen Elektronegativitätswerten bestätigen.

Der zur Korrelation mit  $f_1$  verwendete Elektronegativitätswert  $\chi$  wurde nach Gleichung (6) errechnet:

$$\begin{aligned} \chi = a [\chi_{\text{tr}}(\text{O}) \cdot \chi_\pi(\text{O}) \cdot \chi_p(X)]^{1/3} + \\ + (1 - a) [\chi_{\text{tr}}(X) \cdot \chi_\pi(X) \cdot \chi_p(\text{O})]^{1/3} \end{aligned} \quad (6)$$

Diese Gleichung beruht auf der Überlegung, daß in den übergeordneten Elektronegativitätswert  $\chi$  sowohl das Verhältnis der mesomeren Grenzstrukturen a und b [ausgedrückt durch a und (1 - a)] als auch alle zur Charakterisierung dieser beiden Grenzstrukturen notwendigen Orbitalelektronegativitätswerte eingehen müssen. Aus Abb. 2 wird ersichtlich, daß die Einbeziehung beider mesomerer Grenzstrukturen im richtigen Verhältnis (6 : 1 für HCICO und 4 : 1 für HFCO) eine sehr exakte lineare Korrelation zwischen  $\chi$  und  $f_1$  ermöglicht. Es ist daher bei Kenntnis der notwendigen Orbitalelektronegativitätswerte möglich,

Tabelle 4. *Elektronegativitätswerte der einfach besetzten Valenzorbitale*

Valenzzustand	Orbital	O	F	S	Cl
$s^2 p^2 p^2 p$	p	4,43	3,90	3,35	2,95
$tr^2 tr^2 tr \pi$	tr	5,54	4,88	3,46	3,04
	$\pi$	3,19	2,81	2,40	2,11

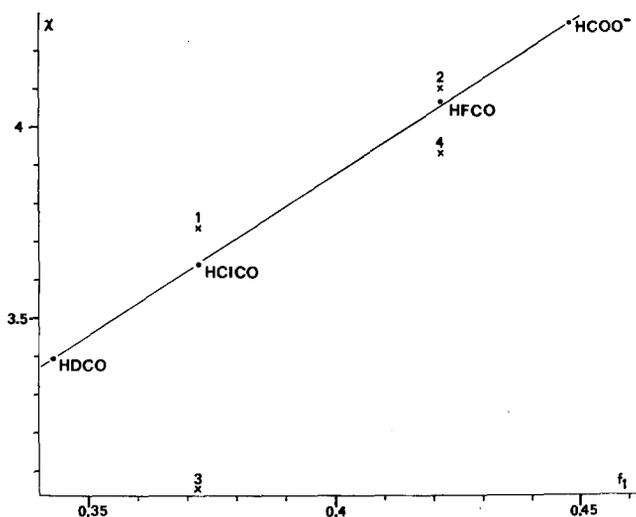


Abb. 2. Korrelation zwischen dem Elektronegativitätswert  $\chi$  und  $f_1$  (in  $\text{aJ} \cdot \text{rad}^{-2}$ ). 1 und 2 (bzw. 3 und 4) kennzeichnen die Ordinatenwerte für HCICO und HFCO bei Vernachlässigung der Grenzstruktur b (bzw. a)

durch Berechnung der CH-, „out-of-plane“-Kraftkonstante  $f_1$  das Verhältnis der mesomeren Grenzstrukturen a und b zu ermitteln.

Abschließend sei erwähnt, daß die in den Tabellen 1 bis 4 enthaltenen Werte und die in den Abb. 1 und 2 dargestellten Relationen geeignet sind, die Schwingungsfrequenzen bisher wenig untersuchter Verbindungen, wie z. B. HBrCO, HCOS<sup>-</sup> und evtl. auch HLiCO<sup>13</sup>, durch Aufstellung eines innerhalb der HXCO-Verbindungen begrenzt übertragbaren Kraftfeldes vorauszuberechnen bzw. die Schwingungsspektren dieser Verbindungen zu interpretieren.

### Literatur

- <sup>1</sup> *Davis R. W., Gerry M. C. L.*, J. Mol. Spectrosc. **97**, 117 (1983).
- <sup>2</sup> *Suzuki M., Yamada K., Takami M.*, J. Mol. Spectrosc. **88**, 207 (1981).
- <sup>3</sup> *Hahn E., Böhlig H., Fruwert J.*, Z. Chem. **21**, 335 (1981).
- <sup>4</sup> *Jones R. N.*, Computer programs for infrared spectrophotometry, Bulletin 15, Ottawa, 1976.
- <sup>5</sup> *Wilson E. B., Decius J. C., Cross P. C.*, Molecular Vibrations. New York: McGraw-Hill. 1955.
- <sup>6</sup> *Huisman P. A. G., Klebe K. J., Mijlhoff F. C., Renes G. H.*, J. Mol. Structure **57**, 71 (1979).
- <sup>7</sup> *Kidd K. G., Mantsch H. H.*, J. Mol. Spectrosc. **85**, 375 (1981).
- <sup>8</sup> *Duncan J. L., Mallinson P. D.*, Chem. Phys. Letters **23**, 597 (1973).
- <sup>9</sup> *Hahn E., Böhlig H., Fruwert J.*, Monatsh. Chem. **113**, 553 (1982).
- <sup>10</sup> *Hahn E., Böhlig H., Fruwert J.*, Acta Chim. Hung. **115**, 33 (1984).
- <sup>11</sup> *Hinze J.*, Fortschr. chem. Forsch. **9**, 448 (1968).
- <sup>12</sup> *Nakamoto K.*, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, S. 108. New York: J. Wiley. 1977.
- <sup>13</sup> *Bock C. W., Trachtman M., George P.*, J. Comp. Chem. **2**, 30 (1981).