

Eine Methode zur Berechnung des optimalen Kreisradius ringförmiger Moleküle

Von Friedrich Schröder und Ludwig Engelhard

mit 4 Tabellen und 1 Abbildung

Zusammenfassung

Es wird ein Näherungsverfahren angegeben, welches es gestattet, für planare ringförmige Moleküle einen optimal beschreibenden Kreisradius (ebener molekularer Wirkungsradius) auszurechnen. Damit ist es möglich, schnell eine ziemlich genaue Aussage über die angenäherte Raumerfüllung dieser Ringe in Kristallstrukturen machen zu können. Es ist ebenfalls noch sinnvoll, Ringe mit kleinen Substituentengruppen ($-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$ usw.) auf diese Weise zu beschreiben.

1. Einleitung

Im Zusammenhang mit Packungsbetrachtungen an ringförmige organische Moleküle enthaltenden Kristallstrukturen ergab sich ein Interesse an einer möglichst schnellen Abschätzung der Größe dieser Ringe. Die zu entwickelnde Methode sollte grundsätzlich jedoch auch eine größere Genauigkeit in der Berechnung zulassen.

Als sinnvolles Verfahren zur Lösung dieser Frage bot sich eine Beschreibung der Moleküle durch einen Kreis an. Um zu vereinfachten Aussagen über die Raumerfüllung dieser Ringmoleküle zu gelangen, wurden sie durch Kreise mit endlicher Dicke, also durch Zylinder angenähert.

Es wurden zunächst nur ebene oder nahezu ebene Ringe betrachtet. Mit der Bestimmung des gesuchten Kreisradius (ρ) beschäftigt sich die vorliegende Arbeit.

Die Raumerfüllung senkrecht zur Ringebene kann dann zusätzlich meist recht genau abgeschätzt werden. So ergibt sich z. B. für das Tetrahydrofuran (THF) unter Verwendung der Werte für den C-H-Bindungs-

abstand und den intermolekularen H-Radius von KITAIGORODSKII¹, die Mittelwerte von aus Kristallstrukturbestimmungen erhaltenen Abstände sind, eine „Ringdicke“ von 4,5 Å. Bei Verwendung der Werte von PAULING² errechnen sich 4,0 Å.

Für das gleiche Molekül wurde nach dem hier angegebenen Verfahren für den den Ring optimal beschreibenden Kreis ein Radius von $3,40 \pm \text{ca. } 0,02$ Å errechnet. Diese beiden Werte vermitteln eine für viele Fälle genügende Kenntnis von der Raumerfüllung des Moleküls.

Unschwer kann auch bei nicht ebenen Ringen eine größere Abweichung von der Planarität in die Errechnung der „Ringdicke“ mit einbezogen werden.

2. Die Beschreibung der Methode und der Verlauf der allgemeinen Rechnung

Das Molekül stelle ein Vieleck mit beliebig vielen, auch verschiedenartigen Ecken dar. Die allgemeine und strenge Behandlung des Problems, einen das Vieleck optimal beschreibenden Kreis zu finden, führt zu komplizierten algebraischen Gleichungen. Im folgenden wird ein einfaches Näherungsverfahren angegeben, dessen 1. Näherung im allgemeinen für die meisten Zwecke genau genug ist.

Ein spezieller Ansatz für das THF-Molekül wurde geometrisch dadurch gewonnen³, daß für das c-Pentan ein Mittelpunkt errechnet wurde, der dann bei einer „Abwandlung“ dieses Moleküls in dasjenige des THF entsprechend verschoben wurde. Durch Berücksichtigung der Veränderung der Abstände Kreismittelpunkt — Atommittelpunkt konnte ein Ansatz für die Berechnung des optimalen Kreisradius gewonnen werden, dessen zahlenmäßiges Ergebnis mit demjenigen, nach dem vorliegenden allgemeinen Verfahren gewonnenen identisch ist.

Der allgemeine Ansatz beruht darauf, daß das Molekül in der (Ring)-Ebene als ein (geschlossener) Polygonzug betrachtet und mathematisch so behandelt wird.

Zur Rechnung werden benötigt:

1. Die Bindungsabstände (d_k) der das Ringgerüst bildenden Atome.
2. Die Entfernungen (s_k), über die sich das Molekül über diese Atommittelpunkte nach außen erstreckt.

(Im folgenden mit „Außensphären“ bezeichnet.)

¹ A. J. Kitaigorodskii, Organic Chemical Crystallography, New York, 1961, Seite 5 ff.

² L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Weinheim, 1962, Seite 245.

³ F. Schröder und H. Puhl, unveröffentlicht.

Im Falle des THF treten z. B. die folgenden Außensphären auf: a) C-H-Valenzabstand plus intermolekularer H-Radius; b) intermolekularer O-Radius.

3. Die Valenzwinkel (ϑ_k).

Im Idealfall sollte bei einem ringförmigen Molekül, das aus n Gerüstatomen besteht, die Lage des 1. Atomes mit derjenigen des $(n + 1)$ -ten Atomes identisch sein. Die tatsächlich vorliegenden Verhältnisse am THF werden in Punkt 6 diskutiert.

Zur Berechnung wird ein cartesisches Koordinatensystem eingeführt, in dessen Ursprung eines der Eckatome des Molekülgerüsts gelegt wird. Dieses Atom erhält den Wert 1 der Laufzahl k . Das Molekül wird gegen den Uhrzeigersinn (mathematisch positiv) bis n durchgezählt. Es erweist sich als praktisch, die Valenzrichtung des n -ten zum 1. Atom auf die x -Achse zu legen.

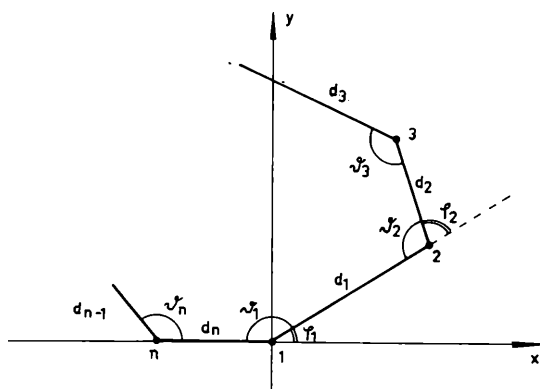


Fig. 1: Die Lage des Polygonzuges im Koordinatensystem nach Vereinbarung

Dann gilt für die Koordinaten des k -ten Atommittelpunktes

$$x_k = d_1 \cos \alpha_1 + d_2 \cos \alpha_2 + \dots + d_{k-1} \cos \alpha_{k-1} = \sum_{i=1}^{k-1} d_i \cos \alpha_i \quad (1)$$

und

$$y_k = d_1 \sin \alpha_1 + d_2 \sin \alpha_2 + \dots + d_{k-1} \sin \alpha_{k-1} = \sum_{i=1}^{k-1} d_i \sin \alpha_i \quad (2)$$

wobei definiert wurden: $\varphi_k = 180^\circ - \vartheta_k$

und

$$\alpha_1 = \varphi_1; \alpha_2 = \varphi_1 + \varphi_2; \alpha_3 =$$

also

$$\alpha_k = \sum_{i=1}^k \varphi_i \quad (3)$$

Dann ist die Entfernung vom Mittelpunkt des gesuchten Kreises zum Ende der Außensphäre am k -ten Atom

$$R_k = \sqrt{(x_k - x_M)^2 + (y_k - y_M)^2} + s_k, \quad (4)$$

wobei x_M und y_M die Koordinaten des Kreismittelpunktes sind und s_k der Radius der Außensphäre am k -ten Atom. Wenn ρ der gesuchte Radius des optimal beschreibenden Kreises ist, dann gilt

$$\sum_{k=1}^n (\rho - R_k)^2 \longrightarrow \text{Minimum.}$$

Diese Bedingung ist nach den Variablen x_M , y_M und ρ zu differenzieren. Dieses ergibt

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \sum_{k=1}^n (\rho - R_k)^2 = 0 \quad (5) \quad \text{und daraus mit Gl. (4)}$$

$$\rho = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n R_k \quad (I)$$

bzw.

$$\frac{\partial}{\partial x_M} \sum_{k=1}^n (\rho - R_k)^2 = 0 \quad (6) \quad \text{und daraus mit Gl. (4)}$$

$$\sum_{k=1}^n (\rho - R_k) \frac{x_k - x_M}{(R_k - s_k)} = 0 \quad (II)$$

bzw.

$$\frac{\partial}{\partial y_M} \sum_{k=1}^n (\rho - R_k)^2 = 0 \quad (7) \quad \text{und daraus mit Gl. (4)}$$

$$\sum_{k=1}^n (\rho - R_k) \frac{y_k - y_M}{(R_k - s_k)} = 0 \quad (III)$$

Die exakte Lösung dieser Gleichungen dürfte einigermaßen kompliziert sein. Daher erscheint es sinnvoller, die Lösung mit Hilfe einer Näherung durchzuführen.

3. Der allgemeine Verlauf der näherungsweise Berechnung

Zur Berechnung der Größen x_M , y_M und ρ werden Schätzwerte (x_0 und y_0) für x_M und y_M (z. B. aus einer maßstäblichen Skizze) ermittelt dergestalt, daß

$$x_M = x_0 + \delta x \quad (8a) \quad \text{und} \quad y_M = y_0 + \delta y \quad (8b).$$

Es sind δx und δy die Korrekturen der angenäherten Koordinaten x_0 und y_0 bezüglich der wahren Mittelpunktskoordinaten x_M und y_M . Dabei sei zunächst angenommen, daß δx und δy klein sind gegen x_0 und y_0 .

Das Einsetzen der Gleichungen (8a) und (8b) in (4) ergibt

$$R_k = \sqrt{(x_k - x_0 - \delta x)^2 + (y_k - y_0 - \delta y)^2} + s_k. \quad (9)$$

Durch Ausmultiplizieren, Umformen und Vernachlässigen der Glieder $(\delta x)^2$ und $(\delta y)^2$ wegen ihres geringen Betrages gegenüber den linearen Gliedern wird erhalten

$$R_k \approx \sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2} \\ \sqrt{1 - \frac{2x(x_k - x_0)}{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2} - \frac{2y(y_k - y_0)}{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} + s_k \quad (10)$$

Durch Entwicklung in eine Taylorreihe und Vernachlässigung der Glieder zweiter und höherer Potenz wird erhalten

$$R_k \approx \sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2} - \frac{(x_k - x_0)\delta x + (y_k - y_0)\delta y}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} + s_k. \quad (11)$$

Dieser Ausdruck ist jetzt an Stelle des Ausdruckes (4) zu verwenden, da er als Unbekannte nur noch δx und δy enthält. Wird die Gleichung (11) in (II) und (III) eingesetzt und verwendet, daß $\frac{1}{1 + \alpha} \approx 1 + \alpha$ ist für $\alpha \ll 1$, so ergibt sich unter Vernachlässigung quadratischer Größen in δx und δy :

$$\sum_{k=1}^n \frac{x_k - x_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \left(\rho - \sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2} - s_k \right. \\ \left. + \frac{(x_k - x_0)\delta x + (y_k - y_0)\delta y}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \right) \left(1 - \frac{\delta x}{x_k - x_0} \right. \\ \left. + \frac{(x_k - x_0)\delta x + (y_k - y_0)\delta y}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \right) = 0 \quad (IIa)$$

und entsprechend

$$\sum_{k=1}^n \frac{y_k - y_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \left(\rho - \sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2} - s_k \right. \\ \left. + \frac{(x_k - x_0)\delta x + (y_k - y_0)\delta y}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \right) \left(1 - \frac{y}{y_k - y_0} \right. \\ \left. + \frac{(x_k - x_0)\delta x + (y_k - y_0)\delta y}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \right) = 0 \quad (IIIa)$$

Das Ausmultiplizieren der Klammern liefert aus Gleichung (IIa):

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^n \frac{x_k - x_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \left[-\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2} - s_k \right. \\ & + \frac{(x_k - x_0)\delta x + (y_k - y_0)\delta y}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} + \left(\rho - \sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2} - s_k \right) \\ & \left. \left(-\frac{\delta x}{x_k - x_0} + \frac{(x_k - x_0)\delta x + (y_k - y_0)\delta y}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (\text{IIb})$$

und eine entsprechende Gleichung (IIIb).

Sofern die Wahl von x_0 und y_0 überhaupt sinnvoll erfolgte, ist das zweite Produkt der Gleichung (IIb) und ein entsprechendes der Gleichung (IIIb) sehr klein und kann im Rahmen einer Näherung vernachlässigt werden.

Das Einsetzen von Gleichung (I) in den Restausdruck sowie Ordnen nach δx und δy ergibt

$$\begin{aligned} & \delta x \left[-\frac{1}{n} \left(\sum_{k=1}^n \frac{x_k - x_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \right)^2 \right. \\ & \quad \left. + \sum_{k=1}^n \left(\frac{x_k - x_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \right)^2 \right] \\ & + \delta y \left[-\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \frac{y_k - y_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \sum_{k=1}^n \frac{x_k - x_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \right. \\ & \quad \left. + \sum_{k=1}^n \frac{(x_k - x_0)(y_k - y_0)}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}^2} \right] \\ & = -\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left(s_k + \sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2} \right) \end{aligned}$$

$$\sum_{k=1}^n \frac{x_k - x_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}}$$

$$+ \sum_{k=1}^n \left(s_k + \sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2} \right) \left(\frac{x_k - x_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \right) \quad (\text{IIc})$$

Analog ergibt Gleichung (IIIb) mit Gleichung (I)

$$\begin{aligned} \delta x & \left[-\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \frac{x_k - x_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \quad \sum_{k=1}^n \frac{y_k - y_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \right. \\ & \left. + \sum_{k=1}^n \frac{(x_k - x_0)(y_k - y_0)}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}^2} \right] \\ & + \delta y \left[-\frac{1}{n} \left(\sum_{k=1}^n \frac{y_k - y_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \right)^2 \right. \\ & \left. + \sum_{k=1}^n \left(\frac{y_k - y_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \right)^2 \right] \\ & = -\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left(s_k + \sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2} \right) \\ & \sum_{k=1}^n \frac{y_k - y_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} + \sum_{k=1}^n \left(s_k + \sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2} \right) \\ & \left(\frac{y_k - y_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \right) \quad (\text{III c}) \end{aligned}$$

Die Gleichungen (IIc) und (IIIc) enthalten zwei Unbekannte und können numerisch gelöst werden.

Wenn x_0 und y_0 nicht allzu ungünstig gewählt wurden, konvergiert eine iterative Anwendung von Gleichung (IIc) und (IIIc). Die vorgenommenen Vernachlässigungen wirken sich dann nur auf die Schnelligkeit der Konvergenz aus.

4. Die Durchführung der numerischen Rechnung

Die rechnerische Durchführung erfolgt am besten in der Weise, daß in tabellarischer Form (s. Tab. 1) die Werte für φ_k , a_k , $\cos a_k$, $\sin a_k$, $d_k \cos a_k$, $d_k \sin a_k$ dargestellt werden.

Tab. 1: Koordinaten der Gerüstatome des THF

k	ϑ_k (°)	φ_k (°)	α_k (°)	d_k (Å)	d_k	$\cos \alpha_k$	$d_k \sin \alpha_k$	x_k	y_k
1	110	70	70	1,43		0,48909	1,34376	0	0
2	107,5	72,5	142,5	1,54		-1,22176	0,93749	0,48910	1,3438
3	107,5	72,5	215	1,54		-1,26149	-0,88331	-0,73267	2,3813
4	107,5	72,5	287,5	1,54		0,46309	-1,46873	-1,99416	1,4979
5	107,5	72,5	360	1,43		1,43	0	-1,53107	0
1								-0,10107	0,029

Daraus werden die x_k - und y_k -Werte für alle Atome des Moleküls ermittelt. Einer maßstäblichen Skizze werden die Werte der Koordinaten für x_0 und y_0 entnommen. Damit können die notwendigen Ausdrücke errechnet werden, von denen die folgenden als Summenglieder über alle Gerüstatome bei der Berechnung von δx und δy erscheinen⁴.

$$\frac{x_k - x_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}}, \left(\frac{x_k - x_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \right)^2$$

$$\frac{y_k - y_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}}, \left(\frac{y_k - y_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}} \right)^2$$

$$\frac{(x_k - x_0)(y_k - y_0)}{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}, s_k + \sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2},$$

$$\left(s_k + (x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2 \right) \frac{x_k - x_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}},$$

$$\left(s_k + \sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2} \right) \frac{y_k - y_0}{\sqrt{(x_k - x_0)^2 + (y_k - y_0)^2}}$$

Die Darstellung dieser Werte erfolgt ebenfalls am besten in tabellarischer Form.

Damit können die δx und δy entsprechend den Gleichungen (IIc) und (IIIc) berechnet werden und nach den Gleichungen (8a) und (8b) die Werte für x_M und y_M . Daraus kann dann mit Hilfe der Gleichung (11) und (I) der gesuchte Kreisradius ρ zahlenmäßig ermittelt werden. Soll sich ein zweiter Iterationsschritt anschließen, so werden die berechneten Werte x_M und y_M als neue Schätzwerte x_0' und y_0' angenommen und damit die Rechnung erneut durchgeführt.

⁴ Diese Rechnungen können mit einem Rechenstab auf 3 geltende Ziffern für die meisten Belange genügend genau durchgeführt werden. Sie wurden jedoch auch für die OLIVETTI „Programma 101“ programmiert. Dabei werden nur die oben angegebenen Ausdrücke von der Maschine ausgegeben, da nur diese Werte für die weitere Berechnung zahlenmäßig benötigt werden. Die Bearbeitungszeit für einen Näherungsschritt bei einem Fünfring betrug ca. 20 Minuten.

5. Die Durchführung der Berechnung für das Tetrahydrofuranmolekül und einige andere Fünf-, Sechs- und Vierringe

Zur Berechnung wurde allen Ringgerüsten Planarität zugrunde gelegt. Die Bindungsabstände und -winkel, wie sie zur Rechnung verwendet wurden, sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die intermolekularen (v. d. WAALSSchen) Radien (zuzüglich gegebenenfalls zu addierender Bindungsabstände) ergeben die Größe der Außensphären an den einzelnen Gerüstatomen. Die Werte dieser Außensphären sind ebenfalls angegeben.

Tab. 2: Die verwendeten molekül-geometrischen Werte nach KITAIGORODSKII¹ und SUTTON⁵

	Bindungsabstände		Bindungswinkel		Außensphären	
		(Å)		(Å)		(Å)
Tetrahydrofuran	C—O	1,43	C—O—C	110	O	1,36
	C—C	1,54	C—C—C	107,5	C	2,25
c-Pentadien	C—C	1,46	CH—CH ₂ —CH	102	C	2,25
	C=C	1,35	CH=CH—CH ₂	109		
	CH ₂ —CH	1,53	CH—CH=CH	110		
Furan	C—O	1,37	C—O—C	106	O	1,36
	C=C	1,354	O—C—C	110,9	C	2,25
	C—C	1,440	C—C—C	: 106,1		
Pyrazolidin	C—C	1,51	C—C—C	107	C	2,25
	C—N	1,47	C—C—N	107,5	N	2,19
	N—N	1,47	C—N—N	: 109		
Pyrazin	C—C	1,378	C—N—C	115,2	C	2,25
	C—N	1,334	C—C—N	122,4	N	1,57
Melamin	C—N	1,345	N—C—N	116	C	3,563
			C—N—C	124	N	1,57
c-Buten	C—C	1,54	CH ₂ —CH=CH	94	C	2,25
	C=C	1,33	CH—CH ₂ —CH ₂	86		
1-Methyl-c-Buten	C—C	1,54	CH ₂ —C=CH	}: 93,7	CH	}: 2,25
			CH ₂ —CH=C		CH ₂	
	C=C	1,34	CH—CH ₂ —CH ₂	}: 86,3	C—	3,79
		C—CH ₂ —CH ₂				
Methylen-c-Butan	C—C	1,555	C—C—C	90	C=	3,59
					CH ₂	2,25

Für das THF-Molekül wurden einer einfachen maßstäblichen Skizze auf Millimeterpapier ohne Schwierigkeiten die genäherten Koordinaten des Mittelpunktes entnommen zu: $x_0 = -0,94$; $y_0 = +1,25$. Diese Werte wurden bei allen Fünfringen zur 1. Näherung verwendet. Für die Vierringe wurden abgelesen: $x_0 = -0,75$, $y_0 = +0,75$ und für die Sechsringe: $x_0 = -1,1$, $y_0 = +0,8$.

⁵ L. E. SUTTON, Tables of Interatomic Distances, London, 1958, sowie dazu Supplement, London, 1965.

Die Tabelle 3 zeigt die mit diesen x_0 - und y_0 -Werten erhaltenen Ergebnisse. Zur Prüfung der Methode wurden alle Werte mit 5 Dezimalstellen gerechnet, von denen natürlich für die Größe ρ nur die beiden ersten sinnvoll sind.

Tab. 3: Die Werte für die Mittelpunktswerte, ihre Korrekturen, sowie die zugehörigen ρ -Werte für den Fall des THF

x_0	y_0	δx	δy	ρ (Å)	
-0,94	+1,25				} 1. Näherung
		-0,01546	0,06966	3,39913	
-0,95546	+1,31966				} 2. Näherung
		0,00743	-0,00272	3,40156	

Die Tabelle 4 enthält die Radien auch derjenigen anderen Ringmoleküle, für die Rechnungen durchgeführt worden sind. Es wurden die Werte für alle berechneten Näherungen mitangegeben. Zum Vergleich wurden die, streng geometrisch berechneten, Radienwerte für das c-Pentan und das Benzol miteingesetzt.

Tab. 4: Optimale Kreisradien (ebene molekulare Wirkungsradien) in Å

	1. Näherung	2. Näherung	3. Näherung	4. Näherung	$\Delta \rho$
c-Pentan					3,55 ₇
c-Pentadien	3,45 ₅	3,47 ₉			0,00 ₁
Tetrahydrofuran	3,39 ₉	3,40 ₂			0,01 ₇
Furan	3,26 ₈	3,27 ₀			0,00 ₀
Pyrazolidin	3,51 ₄	3,49 ₁			0,00 ₃
Benzol					3,64 ₄
Pyrazin	3,31 ₈	3,36 ₈			0,00 ₈
Melamin	3,91 ₃				0,00 ₀
c-Buten	3,33 ₈				0,03 ₃
1-Methyl-c-Buten	3,79 ₂	3,83 ₃	3,81 ₈	3,83 ₅	0,03 ₂
Methylen-c-Butan	3,67 ₀	3,80 ₃	3,80 ₉	3,80 ₉	0,00 ₀

Wie eine Betrachtung der in Tabelle 4 enthaltenen Werte zeigt, ist die Größe ρ gut geeignet, ringförmige Moleküle zu beschreiben. Dieses wird besonders deutlich beim Vergleich so ähnlicher Moleküle wie c-Pentan und c-Pentadien bzw. 1-Methyl-c-Buten und Methylen-c-Butan. Vor allem bei den beiden letzten Molekülen zeigt sich, daß die Änderung von ρ empfindlich genug ist, geringfügige Veränderungen im Molekül entsprechend wiederzugeben⁶.

⁶ Der beim 1-Methyl-c-Buten auftretende, zufällig relativ große Fehler dürfte an diesem grundsätzlichen Ergebnis nichts ändern.

6. Zur Genauigkeit der Methode

Ist ein ringförmiges Molekül in allen seinen Bindungsabständen und -winkeln genau vermessen, so ergibt sich bei seiner Darstellung als Polygonzug (s. Fig. 1), daß der $(n + 1)$ -te Atommittelpunkt in seiner Lage mit dem 1. Atommittelpunkt identisch ist. Im Falle des THF ergab sich eine Abweichung davon, die in Tabelle 1, Spalte 9, angegeben ist. Die Abweichung in der x-Richtung sei mit Δx , diejenige in y-Richtung mit Δy bezeichnet. Dann gilt für den Differenzabstand (Ende des Polygonzuges — Anfang des Polygonzuges) $\pm \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2}$. Für den Fall des THF ergibt sich so $\pm \sqrt{(-0,101)^2 + (0,029)^2}$ statt des Wertes Null. Ferner sei das Vieleck als Kreis betrachtet, für den gilt: $U = 2\pi\rho$. Hat der Kreisumfang U eine Ungenauigkeit $\pm \Delta U$, so gilt $U \pm \Delta U = 2\pi(\rho \pm \Delta\rho)$, wobei $\Delta\rho$ die Ungenauigkeit des Radius ρ sei. Das ergibt: $\Delta\rho \approx \frac{1}{2\pi} \Delta U = 0,159 \Delta U$. Zur Abschätzung wird $\Delta U \approx \pm \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2}$ (Gl. 12) gesetzt. Für den Fall des THF ergibt sich so für $\Delta\rho \approx 0,017 \text{ \AA}$. Dieses stellt eine untere Grenze des auftretenden Fehlers dar, da die Annahme der Gleichung (12) um so genauer erfüllt ist, je kleiner Δx und Δy sind.

Der tatsächlich auftretende Fehler in der Genauigkeit dürfte (absolut) nicht wesentlich größer sein und ist durch die Genauigkeit der experimentell ermittelten Bindungslängen und -winkel bestimmt.

Zur Prüfung der Konvergenz des Ergebnisses für ρ in Abhängigkeit von der Genauigkeit von x_0 und y_0 wurden für den Fall des THF weitgehend willkürliche Schätzwerte eingegeben. Die Verwendung der Mittelpunktskoordinaten $x_0 = +0,15$ und $y_0 = +0,7$ ergab z. B. nach dem 4. Näherungsschritt einen praktisch übereinstimmenden Wert für ρ . Es kann angenommen werden, daß das System solange noch genügend schnell konvergiert, solange die Schätzwerte der Mittelpunktskoordinaten innerhalb des Bereiches der Gerüstatome liegen.

F. S. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau](#)

Jahr/Year: 1970

Band/Volume: [60](#)

Autor(en)/Author(s): Schröder Friedrich

Artikel/Article: [Eine Methode zur Berechnung des optimalen Kreisradius ringförmiger Moleküle 85-95](#)